Ueber Butteruntersuchungen

Autor(en): **Kreis, Hans**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden**

Band (Jahr): **36 (1891-1893)**

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-594691

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

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

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

III.

Ueber Butteruntersuchungen.

Von **Dr. Hans Kreis,**
Kantonschemiker in Basel.

Gleich zu Beginn meiner Thätigkeit als Kantonschemiker für Graubünden kam ich vielfach in die Lage, in amtlichem Auftrag Butteruntersuchungen vorzunehmen, wobei ich mich bald genug überzeugte, dass zahlreiche Buttersurrogate ihren Weg auch in das mit Alpen so reich gesegnete Land gefunden haben und sans gêne als Butter verkauft wurden. Dies veranlasste mich, den im Handel unter der Bezeichnung Butter vorkommenden Produkten eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken nnd durch die häufigen Butteranalysen wurde ich dazu angeregt, die chem. Zusammensetzung des bündnerischen Landesproduktes, der reinen Alpenbutter näher kennen zu lernen. Da nur vereinzelte Analysen vorlagen, entschloss ich mich eine zusammenhängende Untersuchung von Bündnerbutter aus verschiedenen Landestheilen und zu verschiedenen Jahreszeiten auszuführen.

Das Material zu dieser Arbeit verdanke ich der gefl. Vermittlung des Herrn Prof. Dr. Frey in Chur, welcher 8 Landwirthe aus der Umgebung von Chur, St. Antönien, St. Peter, Vals, Safien, Somvix, Nufenen und Guarda veranlasste, mir monatlich während eines Jahres genügende

Mengen (im Ganzen 75 Muster) garantirt reiner Butter einzuschicken, die sogleich nach ihrer Ankunft analysirt wurden.

Ehe ich nun auf die Mittheilung der hiebei erhaltenen Resultate eintrete, möge mir gestattet sein, einiges über die chem. Zusammensetzung der Butter vorauszuschicken.

Die Butter ist im Wesentlichen ein Gemisch von Fetten und Wasser und enthält kleinere Mengen von Käsestoff und Salzen.

Das Butterfett ist von ziemlich komplizirter Zusammensetzung; es finden sich darin eine Reihe von Verbindungen des Glycerins mit Fettsäuren. Diese letzteren lassen sich in 2 Gruppen eintheilen,

1) in mit Wasserdampf flüchtige: Buttersäure, Capronsäure, Capryl- und Caprinsäure,

2) in mit Wasserdampf nicht flüchtige: Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure.

Von allen tierischen Fetten enthält nur das Butterfett Verbindungen des Glycerins mit flüchtigen Fettsäuren in nennenswerter Menge (ca. 8 %) und dieser Eigenschaft ist es zu verdanken, dass Butter leicht durch chem. Analyse von anderen Fetten unterschieden werden kann. Es ist zuerst von Reichert (1879) darauf hingewiesen worden, dass die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren wertvolle Anhaltspunkte zur Beurteilung von Butter und Buttersurrogaten abgeben könnte und seine Methode, später von Meissl etwas abgeändert und desshalb Reichert-Meissl'sche Methode genannt, hat sich rasch die Anerkennung aller Nahrungsmittelchemiker erworben und behauptet heute noch ihren Platz unter den allgemein anerkannten Untersuchungsmethoden.

Da ich meine Butteruntersuchungen hauptsächlich nach dieserer Methode ausführte, will ich das Verfahren wenigstens in seinen Grundzügen skizziren.

Will man die Fettsäuren aus der Butter gewinnen, so müssen zunächst deren Verbindungen mit Glycerin gespalten werden, was durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geschehen kann. Dabei werden die Fette verseift, d. h. es bildet sich freies Glycerin und die Fettsäuren verbinden sich mit dem Kali zu einer im Wasser löslichen Seife. Nach der Entfernung des Alkohols wird diese Seife in Wasser gelöst und durch Schwefelsäure zersetzt: dabei erhält man Kaliumsulfat und freie Fettsäuren. Bei der nun folgenden Destillation gehen die flüchtigen Säuren ins Destillat, während die nichtflüchtigen zurückbleiben. Im Destillat wird dann mit $^1/_{10}$ Normallauge der Säuregehalt bestimmt. Hat man 5 Grm. Butter verseift, und zum Neutralisiren des sauren Destillates 25 cm^3 Lauge verbraucht, so ist die sog. Reichert-Meissl'sche Zahl der Butter = 25.

Zur Zeit der Veröffentlichung seiner Methode sprach Reichert die Vermutung aus, es würde bei reiner Butter eine niedrigere Zahl als 28 nicht gefunden werden; nachdem aber eine grose Zahl von Analysen ausgeführt worden waren, zeigte es sich, dass diese Zahl zu hoch gegriffen sei, und es wurde desshalb von der freien Vereinigung bayerischer Chemiker (1885) als unterste Grenze 26 angenommen, welcher Bestimmung im Jahr 1888 sich der Verein scweiz. analyt. Chemiker anschloss.

Seither sind indessen viele Stimmen laut geworden, die auf Grund eines zum Teil gewaltigen Analysenmaterials im

Interesse einer gerechten Beurteilung der Butter einen noch niedrigeren Grenzwert verlangen.

Da mir in meiner Praxis mehrfach Butterproben bündnerischer Abstammung mit Reichert-Meissl'schen Zahlen unter 26 begegnet waren, bei denen eine Verfälschung kaum angenommen werden konnte, wurde es mir ein Bedürfniss, mich durch eine ausgedehnte Versuchsreihe über die Schwankungen der R.-M. Zahl speciell bei Bündnerbutter zu orientiren.

Ich hoffte zunächst einen Aufschluss darüber zu gewinnen, ob und in welcher Weise sich die R.-M. Zahl mit der Jahreszeit ändere, denn beim Beginn meiner Arbeit waren mir die umfassenden Untersuchungen von M. Schrodt und O. Henzold, in denen der Nachweis geleistet ist, dass die R.-M. Zahl nur vom Stande der Lactationszeit abhängt, noch nicht bekannt.

Durch meine Versuche finden die Angaben der genannten Forscher eine weitere Bestätigung, da, wie ich in Erfahrung gebracht habe, alle Butterproben, die eine 30 übersteigende Zahl gaben, von frischgekalbten Kühen stammten. Wenn nun auch durch meine Analysen wesentlich neue Tatsachen nicht gefördert worden sind, so dürfte doch die Mitteilung der wichtigsten Resultate derselben einiges Interesse beanspruchen, da immerhin daraus hervorgeht, dass Butter mit der R.-M. Zahl unter 26 keine Seltenheit ist.

Was zunächst den Fett- und Wassergehalt betrifft, die nach den üblichen Methoden bestimmt wurden, so ergaben sich folgende extreme Werte:

	Minimum	Maximum
Fett	83.9 %	91.7 %
Wasser	6.8 %	15.0 %

Die Reichert-Meissl'schen Zahlen schwankten von 21.1 bis 34.4; sie wurden gefunden

unter	22.	bei	3	Proben	= 4 %
von	22.1—24	„	18	„	= 24 %
„	24.1—26	„	24	„	= 32 %
„	26.1—30	„	17	„	= 22.6 %
über	30	„	13	„	= 17.3 %

Aus der Zusammenstellung der Monatsmittel ergibt sich:

Dezbr	Jan.	Febr.	März.	April.	Mai.
30.3	29.9	28.6	25.4	24.9	23.4
Juni.	Juli.	Aug.	Septbr.	Oktbr.	Novbr.
24.1	24.7	23.7	22.7	25.2	30.3

Während ich mit den eben mitgeteilten Versuchen beschäftigt war, erschien in der Zeitschrift für analyt. Chemie 1891, Seite 292 u. f. eine neue Methode zur Erkennung reiner Kuhbutter und Bestimmung derselben in Gemischen von J. König und F. Hart. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass das zu untersuchende Fett mit schwach alkoholischer Barytlösung verseift wird, worauf nach Ausfällung des überschüssigen Aetzbaryts mit Kohlensäure die entstandenen wasserlöslichen und wasserunlöslichen fettsauren Barytsalze von einander getrennt werden.

In der Lösung der Ersteren bestimmt man gewichtsanalytisch den Gehalt an Baryum und erhält nach geeigneter Umrechnung die sog. „Barytzahl", welche nach den Mittheilungen von König und Hart bedeutend geringeren Schwankungen unterworfen sein soll, als die Reichert-Meissl'sche Zahl.

Bei eingehender Betrachtung dieses Verfahrens zeigt sich indessen, dass dasselbe nichts Anderes ist als eine

durchaus nicht vereinfachte Modification der Reichert-Meissl'schen Methode, indem bei demselben, wie bei dieser der Gehalt an flüchtigen, bezw. löslichen Fettsäuren bestimmt wird: nach der Reichert-Meissl'schen Methode durch Titration der freien Fettsäuren, nach König und Hart auf dem Umwege der Ueberführung in Barytsalze.

Es erschien desshalb sehr auffallend, dass die Barytzahl weniger von einander abweichende Zahlen ergeben sollte, als die Reichert-Meissl'sche Zahl. Ich habe diese Methode in Gemeinschaft mit einem damaligen Assistenten Herrn W. Baldin einer genauen Prüfung unterworfen, indem wir 29 reine Butterproben gleichzeitig nach Reichert-Meissl und nach König und Hart untersuchten.

Leider berechtigen die erhaltenen Resultate nicht, die Hoffnung der Herren Verfasser zu teilen, dass nämlich ihre Methode durch Verbesserungen brauchbarer werden könnte, da dieselbe eben nicht wegen ihr anhafter.der Mängel unzuverlässig ist, sondern, gleich der Reichert-Meissl'schen Methode, innerhalb grosser Grenzen schwankende Werthe gibt, weil die Menge der flüchtigen bezw. lösliche Barytsalze gebenden Fettsäuren in der Butter ungemein veränderlich ist. Aus dem gleichen Grunde können Methoden, welche auf die Bestimmung dieser Fettsäuren hinauslaufen, niemals zuverlässigere und die Zusammensetzung einer Butter genauer bestimmende Resultate geben, als das Reichert-Meissl'sche Verfahren und wären nur dann im Stande dieses zu verdrängen, wenn sie es an Einfachheit überträfen, was aber von der König und Hart'schen Methode nicht gesagt werden kann.

In Folgendem sind die Resultate zusammengestellt, die keines ausführlichen Commentars bedürfen. Es geht daraus deutlich hervor, dass in der That, wie König und Hart angeben, die Barytzahl mit der Reichert-Meissl'schen Zahl parallel geht, d. h. mit ihr steigt und sinkt; aber es zeigt sich auch zur Evidenz, dass die Schwankungen der Barytzahlen untereinander durchaus nicht kleiner sind, als diejenigen der Reichert-Meissl'schen Zahlen.

Nr.	Reichert-Meissl'sche Zahl.	Barytzahl	Nr.	Reichert-Meissl'sche Zahl.	Barytzahl.
1	21.9	137.3	16	27.4	185.6
2	22.0	137.3	17	28.4	194.1
3	22.4	142.5	18	28.5	194.0
4	22.9	143.9	19	29.1	190.3
5	23.0	146.5	20	30.1	200.9
6	23.6	147.8	21	30.4	224.5
7	24.1	147.1	22	31.6	238.3
8	24.1	154.8	23	31.0	236.2
9	24.7	143.9	24	31.9	236.7
10	25.0	168.8	25	32.6	245.4
11	25.1	163.8	26	33.3	237.4
12	26.0	181.0	27	33.4	240.7
13	26.7	183.7	28	34.3	287.2
14	27.2	182.1	29	34.4	288.1
15	27.2	185.1			

Während König und Hart bei ihren Barytzahlen nur Schwankungen zwischen 200—240 beobachtet haben, ergaben unsere Untersuchungen Differenzen von 137—288. Die bedeutend besser übereinstimmenden Werte von König

und Hart werden indessen leicht durch den Umstand erklärt, dass sie ihre Bestimmungen bei nur 6 Butterproben ausführten, deren Reichert-Meissl'sche Zahlen zudem nahe bei einander lagen. (26.3 — 30.7.)

Im Verlauf meiner Butteruntersuchungen habe ich mich bemüht, das Reichert-Meissl'sche Verfahren, das, so zuverlässige Resultate es auch gibt, immerhin in seiner Ausführung umständlich und zeitraubend ist, etwas zu vereinfachen und über eine solche Vereinfachung möchte ich anschliessend an das Vorhergehende noch berichten.

Ueber eine Modification der Reichert-Meissl'schen Methode.

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Butter und andere Fette sich schon bei gewöhnl. Temp. mit grosser Leichtigkeit in conc. Schwefelsäure lösen lassen, und es ist mir gelungen, die Bedingungen festzustellen, unter denen eine vollständige Spaltung in Glycerin und Fettsäuren erzielt wird, ohne dass eine wesentliche Zersetzung der Spaltungsproducte eintritt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, als Verseifungsmittel bei der Bestimmung der R.-M. Zahl an Stelle des alkohol. Kali's conc. Schwefelsäure anzuwenden, was den Vorteil in sich birgt, dass die Verseifung ungleich rascher erfolgt und das Abdestilliren des Alkohols wegfällt.

Die Ausführung der neuen Verseifungsmethode gestaltet sich folgendermassen: 5 *gr.* wasserfreies Fett werden in einem Erlenmeyerkolben von ½ Liter Inhalt mit lose sitzendem Stopfen zum Schmelzen erhitzt, hierauf einige Minuten in ein Wasserbad von 30 — 32° C. gebracht und dann mit 10 cm^3 Schwefelsäure 91.5 % (vom spez. Gewicht 1.827)

versetzt. Nun wird, um eine vollständige Mischung der Schwefelsäure und des Fettes zu erzielen, der Kolben rasch um seine horizontal gelegte Verticalaxe gedreht (wobei Berührung mit der ganzen Handfläche zu vermeiden ist) und das Drehen so lange fortgesetzt, bis der anfangs trübe und schleimige Kolbeninhalt ganz klar geworden ist, worauf man den Kolben wieder in das Wasserbad setzt. Nach 10 Minuten fügt man rasch 150 cm^3 Wasser hinzu, schüttelt tüchtig um und destillirt sofort unter Anwendung einer knieförmig gebogenen Röhre (ohne Kugel), deren aufsteigender Schenkel etwa 10 *cm.* lang ist. Im Uebrigen verfährt man genau nach Reichert-Meissl.

Da es häufig vorkommt, dass sich ein Teil der Fettsäuren am Boden des Kolbens festsetzt, muss derselbe mit ganz kleiner Flamme so lange erhitzt werden, bis die Fettsäuren vollständig geschmolzen sind.

Bei genauer Innehaltung dieser Vorschrift stimmen die Resultate gut überein, doch sind sie meist um ein Geringes höher als die bei der Verseifung mit Kali erhaltenen. Zum Beleg hiefür seien eine Anzahl Analysen von garantirt reiner Butter mitgeteilt.

No.	Mit Kali.	Mit Schwefelsäure.			Differenz.
1	25.5	25.8	25.6	—	0.2 — 0.3
2	22.2	22.4	22.6	22.6	0.2 — 0.4
3	22.6	22.2	22.4	—	0.2 — 0.4
4	29.0	28.8	29.1	—	0.1 — 0.2
5	22.8	23.2	23.4	23.5	0.4 — 0.7
6	26.5	26.9	26.9	—	0.4
7	26.7	26.5	26 9	—	0.2
8	27.8	28.0	27.8	—	0.1

Auffallende Resultate erhält man mit dem neuen Verseifungsverfahren bei Margarin, Nierenfett und Schweinefett. Abgesehen davon, dass diese Fette schon bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure sich wesentlich anders verhalten als reine Butter, worauf ich nachher näher eintreten werde, geben sie bei der Destillation bedeutend höhere Zahlen, als wenn man sie mit Kali verseift hat.

	Mit Kali.	Mit Schwefelsäure.			Differenz.
Magarin	1.0	4.0	4.1	4.1	3.0—3.1
Schweinefett (1)	0.3	2.7	2.4	—	2.1—2.4
,, (2)	0.3	4.1	4.1	—	3.8
Nierenfett (1)	0.5	2.4	2.8	—	1.9—2.3
,, (2)	0.2	2.5	2.6	—	2.3—2.4
,, (3)	0.3	3.0	3.3	—	2.7—3.0

Soviel ich bis jetzt constatiren konnte, macht sich diese Eigenschaft der genannten Fette auch in Mischungen mit Butter geltend und zwar, wie aus folgenden Analysen hervorgeht, noch bei einem Zusatz von 20 % fremden Fettes.

Mischung	Mit Kali.	Mit Schwefelsäure.			Differenz,
80% Butter + 20% Margarin	17.6	19.2	19.2	19.3	1.6-1.7
80% Butter + 20% Nierenfett (1)	22.3	23.1	23.4	23.5	0.8-1.2
80% Butter + 20% Nierenfett (2)	19.7	21.1	21.2	—	1.4-1.5
70% Butter + 30% Nierenfett (1)	18.9	20.1	20.4	20.5	1.2-1.6
70% Butter + 30% Nierenfett (2)	17.9	19.5	19.8	—	1.6-1.9

Mischung	Mit Kali.	Mit Schwefelsäure.			Differenz.
80% Butter + 20% Schweinefett (1)	22.1	23.4	23.7	23.8	1.3-1.7
80% Butter + 20% Schweinefett (2)	22.0	23.3	—	—	1.3
Handelsmargarin	9.9	12.4	12.4	—	2.5

Alle hier mitgeteilten Analysen sind im Churer Laboratorium und zwar zum Teil von meinem Assistenten Herrn *V. Weissberg* ausgeführt worden.

Wenn es sich bestätigen sollte, dass reine Butter bei der Verseifung mit Schwefelsäure stets annähernd dieselben Zahlen gibt, wie nach Reichert-Meissl, dass dagegen andere Kochfette sogar noch in Gemischen mit 80% Butter immer wesentlich höhere Zahlen liefern, so könnte diese neue Verseifungsmethode in Verbindung mit dem Reichert-Meissl'schen Verfahren sich bei Butteruntersuchungen als sehr nützlich erweisen, da wir ja gegenwärtig wegen der grossen Schwankungen der Zusammensetzung des Butterfettes nicht im Stande sind, den Nachweis von weniger als 30% Margarin-Zusatz mit Sicherheit zu leisten. Freilich ist das von mir vorgelegte Analysenmaterial noch lange nicht genügend, um zu entscheiden, ob die Methode sich in dieser Beziehung als brauchbar erweisen wird, dagegen darf ich sie als abgekürztes Verseifungsverfahren jetzt schon empfehlen, wobei ich indessen nicht verschweigen will, dass es einiger Uebung bedarf, um mittelst derselben übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Die Behandlung der Fette mit Schwefelsäure nach meiner Vorschrift gestattet ausserdem, auf einfache Weise Butter

rasch von andern Kochfetten, ja selbst von Gemischen, wenn dieselben mindestens 30% fremdes Fett enthalten zu unterscheiden. Reine Butter gibt nämlich, nach wenigen Umdrehungen des Kolbens, mit Schwefelsäure eine völlig klare Flüssigkeit, während es bei Margarin, Nierenfett, Schweinefett oder Gemischen 2 — 3 Minuten dauert, bis vollständige Klärung eintritt.