

## Beiträge zur Maassanalyse.

Von

B. Reinitzer.

In dem unter diesem Titel veröffentlichten Aufsatz (Heft 18) ist in Folge des Umstandes, dass die Schriftleitung die Druckberichtigung zu spät in die Hand erhielt, ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben. Auf Seite 549 muss es heissen: „Thatsache ist, dass bei aller, durch Tausende von Proben erlangter Übung der Arbeiter nicht im Stande ist, auf 0,1 cc (ein und nicht sieben Zehntel!) Säureverbrauch genau zu titrieren, und daher den Gehalt der Soda auch nicht genauer als auf 0,2 Proc. finden kann u. s. w.“. Da eine empirische Säure gemeint ist, von der 1 cc einem Gramm Soda entspricht, so wird obiger Satz erst durch die Berichtigung verständlich.

Graz, 6. October 1894.

## Eine einfache Methode zur Untersuchung von Butter auf fremde Fette.

Von

Dr. C. Killing.

Bei dem hohen Interesse, das gegenwärtig in weiten Kreisen, besonders landwirthschaftlichen, der sogenannten Margarinefrage entgegengebracht wird, dürften die folgenden Untersuchungen über die Unterschiede in der Viscosität der Fette von Naturbutter und Margarine und die darauf gegründete Untersuchungsmethode willkommen sein, umsomehr als die letztere zu ihrer Ausführung weiter keinen Aufwand an Reagentien erfordert, noch chemische Kenntnisse voraussetzt und deshalb auch vom Nichtchemiker, wenn er in der Handhabung von Apparaten nicht gar zu ungeschickt ist, leicht ausgeführt werden kann.

Zur Bestimmung der Viscosität von Ölen und Fetten sind in den Fachzeitschriften eine grosse Anzahl von Apparaten beschrieben worden, keiner aber erfüllt die an einen solchen gestellten Forderungen so wie der Engler'sche, der aus diesem Grunde auch die weiteste Verbreitung gefunden hat. Neuerdings haben Künkler und Engler zusammen (A. Künkler: Die Maschinenschmierung u. s. w. Mannheim 1893) einen Apparat construirt, der eine Verbesserung des alten Engler'schen darstellt. Indess können weder diese beiden, noch der von Künkler allein für kleine Mengen Öl construirte, für die Butteruntersuchung verworthen werden, da sie eine zu grosse Menge (240 cc) des Fettes erfordern bez. ein sehr hoher Preis der allgemeinen Einführung entgegensteht.

Der von Wendriner beschriebene Apparat thut auch ganz gute Dienste, wenn es sich nicht um grosse Genauigkeit handelt. Mit einem ähnlichen Apparat machte ich meine ersten Versuche, konnte aber wegen des Mangels an Controle der Temperaturen nicht zu scharf übereinstimmenden Resultaten kommen.

Der zu den weiter unten mitgetheilten Untersuchungen verwendete Apparat<sup>1)</sup> hat folgende Construction:

Die untere Öffnung eines weiten Glas-cylinders *C* (Fig. 219) ist durch einen Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Röhrchen *R* geht. Dieses stützt ein einer Pipette ähnliches, etwa 50 cc fassendes Gefäss *G*, das unten zu einer etwa 1 mm weiten Öffnung sich verengt, oben einen Hahn *H* und im Bauche ein eingeschlifenes Thermometer *T* trägt. Kurz unter

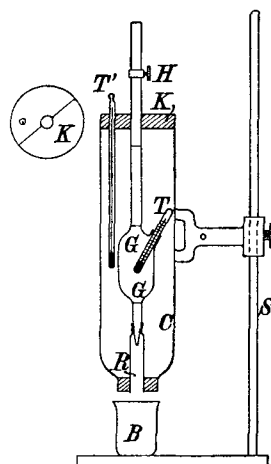


Fig. 219.

und über dem Bauche, sowie in etwa 10 cm Entfernung von letzterem sind Marken angebracht. Gefäss *G* und Röhrchen *R* sind auf einander eingeschliffen. Verschlossen ist der Cylinder oben lose durch zwei Korkhälften *K*, von denen die eine das Thermometer *T'* hält. Das Ganze wird durch Klammer und Gestell *S* festgehalten. *B* ist ein einfaches Becherglas.

Als Maass der Viscosität dient die Auslaufzeit eines bestimmten Volumens und als Einheit die Zeit, in der destillirtes Wasser von 20° ausläuft. Zur Aichung des Apparates vergleicht man in einem Becherglase, das mit Wasser gefüllt ist, die beiden Thermometer *T* und *T'* bei 20 und bei 40° mit einem Normal-Thermometer. Die Butteruntersuchungen werden bei 40° vorgenommen. Zeigt also das Thermometer *T* bei der Ver-

<sup>1)</sup> Derselbe ist gesetzl. geschützt und zu beziehen aus der Fabrik chem. und phys. Apparate von Ströhlein & Co., Düsseldorf.

gleichung mit dem Normalthermometer z. B.  $39,5^{\circ}$ , während dieses  $40^{\circ}$  anzeigt, so sind die Untersuchungen bei  $39,5^{\circ}$  des Thermometers  $T$  zu machen; ebenso verfährt man bei  $T'$ . Es ist das nothwendig, damit die von der Temperatur sehr abhängigen Resultate der verschiedenen Beobachter übereinstimmen. Die Correction selbst ist nun ein für alle Mal bekannt. Die Zeit wird an einer guten Uhr mit Secundenzeiger beobachtet, besser ist aber ein Chronoskop, das die Auslaufzeit mit grosser Schärfe beobachten lässt.

Beim Gebrauch des Apparates werden die lose aufgelegten Korkhalften mit dem Thermometer  $T'$  entfernt, dann wird das Gefäss herausgezogen und aus diesem das Thermometer  $T$ . Die zu untersuchende Butter wird bei  $50$  bis  $60^{\circ}$  im Trockenschrank geschmolzen und vom Nichtfett durch Filtration getrennt. Es genügen zur Untersuchung etwa  $60$  cc des klaren Fettes, das im Trockenschrank bereit gehalten wird. Andererseits werden in einem emailirten Kuchentopf mit Ausguss etwa  $1,5$  l Wasser auf  $43^{\circ}$  erhitzt, wobei man sich zum Ruhren des Thermometers  $T'$  bedient. Sobald das Wasser  $43^{\circ}$  erreicht hat, wird die darunter befindliche Flamme entfernt. Jetzt wird das Butterfett durch öfteres Eintauchen des Becherglases in kaltes Wasser und fortwährendes Ruhren mit dem Thermometer  $T$  von seinen  $50$  bis  $60^{\circ}$  auf  $40,5^{\circ}$  abgekühlt. Ist der Moment erreicht, dann wird  $T$  ohne weitere Reinigung in's Gefäss gesetzt, das Butterfett durch Aufsaugen bis zur obersten Marke eingefüllt, der eingefettete Hahn geschlossen und  $G$  auf  $R$  aufgesetzt, während das Becherglas mit dem Rest des Butterfettes unter den Apparat gestellt wird. Alsdann wird das mittlerweile auf  $42^{\circ}$  abgekühlte Wasser möglichst schnell in den Cylinder  $C$  gegossen und zwar soviel, dass eben noch Platz bleibt für die beiden lose einzusetzenden Korkhalften, von denen die eine fortwährend auch beim Ruhren des Wassers im Topf mit dem Thermometer  $T'$  verbunden bleibt. Wenn man genau in der Weise verfährt, so zeigen beide Thermometer nach kurzer Zeit  $40^{\circ}$ . Das Öl wird jetzt langsam durch allmähliches Öffnen des Hahnes bis zur Marke über dem Bauche abgelassen und sofort der Hahn mit der einen Hand ganz geöffnet und mit der andern das

Chronoskop in Bewegung gesetzt bez. die Zeit auf einer Uhr mit Secundenzeiger abgelesen. Wenn das Öl bis zur untersten Marke abgelaufen ist, wird das Chronoskop still gestellt bez. auf der Uhr wieder abgelesen. Zur Wiederholung des Versuchs lost man den Cylinder aus der Klammer und giesst das Wasser, indem man mit dem Zeigefinger das Gefäss  $G$  festhält, in den emailirten Topf zurück, setzt das Becherglas mit dem Butterfett in den Trockenschrank u. s. w. Man bekommt schon nach einigen Versuchen eine solche Übung in der Einhaltung der Temperaturen, dass es gar keine Schwierigkeit mehr hat, beide Thermometer zu gleicher Zeit auf genau  $40^{\circ}$  zu bringen. Die bei demselben Material mit dem Chronoskop beobachteten Zeiten liegen dann alle innerhalb einer Secunde, die Abweichungen von einander betragen meistens  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Secunde. Aus 2 bis 3 Beobachtungen nimmt man das Mittel.

Zur Reinigung des Gefässes für Versuche mit anderem Material saugt man mehrere Male etwas Äther auf und hängt nach Ausgießen des Äthers das Gefäss ohne Thermometer umgekehrt auf, um den Ätherdampf abfließen zu lassen. Um ganz sicher auch die letzten Ätherspuren zu entfernen, kann man noch mit Hilfe eines Chlorcalciumrohres trockene Luft durchblasen, was aber nicht nothwendig ist, wenn das Gefäss genügend lange gehangen hat.

Setzt man die Auslaufzeit von destillirtem Wasser von  $20^{\circ}$  (an beiden Thermometern) = 100 und bezieht darauf die Auslaufzeit von Butter- bez. Margarinefett, so erhält man die Viscositätszahl.

Bei meinem Apparat erhielt ich für Wasser von  $20^{\circ}$  die Zeiten

1 Min. 20,25 Sec.	} im Mittel
1 - 20,50 -	
1 - 20,25 -	
80,33 Second.	

Ist nun die mittlere Auslaufzeit für Butterfett beispielsweise 3 Min. 42,00 Sec., so ist die entsprechende Viscositätszahl  $\frac{222,00 \times 100}{80,33} = 276,3$ .

In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate der Untersuchungen — Temperatur bei Beginn des Auslaufens immer  $40^{\circ}$  an beiden Thermometern — von 11 Proben Margarine verschiedener Herkunft und Fabrication, sowie von 8 verschiedenen Proben Naturbutter zusammen.

#### A. Margarine.

No		Preis pro k M.	Auslaufzeit	Viscositäts- zahl	Bemerkungen
1	Holländische Margarine . . . .	1,20	4 Min. 12,50 Sec.	314,3	} beide Proben aus derselben Fabrik. } alle 3 aus einer Fabrik. } No. 4 mit Arachisol, No. 5 und 6 mit Cotton- und Sesamol hergestellt.
2	Deutsche M. D I. Qual. . . . .	1,60	4 - 13,66 -	315,8	
3	- - II. - . . . .	1,20	4 - 11,66 -	313,3	
4	Deutsche M. B I. Qual. . . . .	—	4 - 11,66 -	313,3	
5	- - II. - . . . .	—	4 - 13,83 -	315,9	} beide Proben aus derselben Fabrik.
6	- - III. - . . . .	—	4 - 11,83 -	313,5	
7	Rotterdam'sche Margarine . . . .	1,80	4 - 12,16 -	313,9	
8	Deutsche M. G I. Qual. . . . .	1,80	4 - 12,38 -	314,2	} beide Proben aus derselben Fabrik.
9	- - II. - . . . .	1,60	4 - 15,00 -	317,4	
10	Deutsche M. H I. Qual. . . . .	2,00	4 - 14,00 -	316,2	} beide Proben aus derselben Fabrik.
11	- - II. - . . . .	1,00	4 - 11,83 -	313,5	
Im Mittel			4 Min. 12,77 Sec.	314,7	

## B. Naturbutter.

No.		Preis pro k M.	Auslaufzeit	Viscositäts- zahl	Bemerkungen
1	Westfälische Butter . . . . .	2,80	3 Min. 42,00 Sec.	276,3	
2	Rheinische Butter . . . . .	2,40	3 - 41,92 -	276,2	
3	- . . . .	2,60	3 - 45,33 -	280,5	
4	Holländische Süssrahmbutter . . . . .	2,60	3 - 42,16 -	276,5	
5	Oldenburgische Butter . . . . .	2,60	3 - 45,16 -	280,3	
6	Westfälische Butter . . . . .	2,60	3 - 43,42 -	278,1	
7	Holsteinische Butter . . . . .	2,60	3 - 46,00 -	281,3	
8	Rheinische Butter . . . . .	2,80	3 - 44,13 -	279,0	
Im Mittel			3 Min. 43,76 Sec.	278,5	

So verschieden auch die Fettmischungen der verschiedenen Margarinefabriken sein mögen, die physikalische Eigenschaft des Productes, die Viscosität, wird immer nur zwischen engen Grenzen schwanken. Das zeigt die Tabelle. Und ob man Arachis-, Cotton- oder Sesamöl verwendet, spielt auch in dieser Beziehung keine grosse Rolle. Wollte man, um sich der Naturbutter in dieser Hinsicht zu nähern, einen grösseren Procentsatz an schnell fliessendem Öl zum Oleomargarin setzen, so würde man ein unverkäufliches Product erzielen. Man wird überhaupt in der Theorie und im Laboratorium leicht Fettmischungen machen können, welche genau die Viscosität des Butterfettes haben, aber nicht so leicht in der Margarinefabrik behufs Verbutterung auf marktfähige Margarine, zumal nicht auf solche, welche einem gewissenlosen Händler zur erfolgreichen Vermischung mit Naturbutter dienen könnte. Aus der Tabelle ergibt sich ferner, dass die verschiedenen aus derselben Fabrik auf den Markt gebrachten Qualitäten mit der Viscosität in keiner Beziehung stehen. Qualität und Preis der Margarine richten sich nach der Feinheit der Rohmaterialien, d. h. nach den minimalen Beimengungen bez. Zersetzungsproducten, welche Geruch und Geschmack verleihen. Die 3 bis 3,5 Proc. Fett, welche der zur Margarinefabrikation notwendigen Milch oder Sahne entstammen, können die Auslaufzeit des Oleomargarins nur um eine Secunde herunterdrücken. Würde man etwas mehr Milch geben, was übrigens nach dem Margarinegesetz verboten ist, so würde das die Viscosität auch nicht besonders beeinflussen. Maximum und Minimum sowie das Mittel der Viscositätszahl von Margarine wird also sehr wahrscheinlich durch eine grössere Zahl von Untersuchungen nicht sehr viel verschoben werden.

grossen Städten kauft, entspricht nicht immer dem Namen — bevor wir die Grenzen der Schwankungen der Viscosität genau kennen. Allein nach den bis heute gemachten Wahrnehmungen haben wir in der Zähflüssigkeit des Butterfettes eine Eigenschaft, welche, wenn auch Rasse und Ernährung der Kühe ihren Einfluss geltend machen, doch nur innerhalb sehr enger Grenzen schwankt, so dass die vorliegende Methode in der Erkennung von Mischungen ausgezeichnete Dienste thun wird. Die ganze Untersuchung des Butterfettes ist zudem in wenigen Minuten gemacht.

Die Grösse der Beimischung von Margarine- zum Butterfett ergibt sich aus der Formel:

$$x = (v - 278,5) \frac{100}{314,7 - 278,5} \quad (v = \text{Viscositätszahl})$$

oder  $x = 2,76 (v - 278,5)$ .

Ausser den in der Tabelle aufgeführten Proben habe ich nur noch eine Probe „bester Süssrahm-Tafelbutter“, welche mir schon beim Filtriren verdächtig vorkam, untersucht, das Resultat aber nicht in die Tabelle gesetzt. Die Auslaufzeit betrug im Mittel 3 Min. 48 Sec., die Viscositätszahl folglich 283,8 und überschritt also das Maximum. Daraus berechnet sich nach der vorhin gegebenen Formel ein Zusatz von 14,6 Proc. Margarinefett. Die Reichert-Meissl'sche Zahl, nach Wollny's verschärfter Methode gefunden, war 24,15, so dass die Butter nach dieser Methode untersucht, als Naturbutter noch eben durchschlüpfte. Die Mischung war offenbar von einem chemiekundigen Manne gemacht worden.

Bezüglich der Naturbutter weiss ich sehr wohl, dass erst zahlreiche Untersuchungen vorliegen müssen und zwar von zweifellos echter Naturbutter — was man in den