dem Al^2O^3 waren, wie schon oben bemerkt, mit dem Vergrößerungsglase kleine Hgkügelchen zu erblicken, und schien es, als ob ihre Ausscheidung aus dem Aluminium der Thonerde vorauflinge.

Eine besondere Erwärmung des Aluminiums bei dem Oxydationsprocess habe ich dagegen nicht beobachtet, geschweige denn ein sehr Heiss- oder Kochend-Werden, wovon Cassamajor spricht.

Untersuchungen von Nahrungsmitteln.

Von E. Reichardt.

Untersuchung der Butter auf fremde Fette.

Kurz nach der Veröffentlichung der Prüfung einer mit Talg verfälschten Butter (siehe d. Zeitschr. Bd. 210. S. 339) erschien in der Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius (1877. S. 145) die „Analyse des Butterfettes, mit besonderer Rücksicht auf Entdeckung und Bestimmung von fremden Fetten“, von O. Hehner, Chemiker auf der Insel Wight. Derselbe geht von einem bis dahin nicht angewendeten, neuen Gesichtspunkte aus, nemlich von dem bei dem Butterfette vorhandenen grösseren Gehalte an flüchtigen Fettsäuren, welche bei der Verseifung und Zersetzung der Seife dann im Wasser gelöst bleiben.

Sofort nach dem Erscheinen wurden einige Controlversuche ausgeführt, welche im Ganzen die Angaben Hehners bestätigten, mittlerweile wurde auch diese Methode von dem Leipziger pharmaceutischen Vereine, in Folge der darüber ausgeschriebenen Preisfrage prämiirt, obgleich die Arbeit schon vorher veröffentlicht worden war.

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes war es angezeigt, möglichst ausgebreitet Fette zu untersuchen, um festzustellen, ob dieselben thatsächlich den Angaben Hehners entsprechen.

Desshalb führte, auf meine Veranlassung, Herr stud. pharm. Issleib eine ganze Reihe dieser Prüfungen aus, sie bestätigen im Allgemeinen die Resultate Hehners durchgängig; jedoch mag zuerst die Methode selbst, nach Hehner aus der Zeitschrift von Fresenius entnommen, hier voranstehen.

Hat man nicht an und für sich reines Butterfett, demnach gewöhnliche, käufliche Butter, wie sie mit Salz versetzt ist, wasserhaltig, auch noch mit Käse oder Milch versehen, so muss man dieselbe zunächst im Wasserbade schmelzen, wobei Wasser, Salz und Käse gewöhnlich rasch zu Boden sinken und das Fett, immer noch trübe, oben aufschwimmt. Das geschmolzene Fett wird abgegossen und noch durch ein trocknes Filter filtrirt, was am Besten in einem warmen Orte, Trockenschrank, geschieht, d. h. man muss dafür sorgen, dass das Butterfett flüssig bleibt. Man filtrirt am Besten in ein kleines Bechergläschen. Das filtrirte Butterfett ist dann völlig klar und darf beim Trocknen auf dem Wasserbade nicht weiter an Gewicht verlieren, muss also wasserfrei sein.

Das weitere Verfahren mag wörtlich nach Hehner (Fresen. Zeitschr. wie oben S. 152) folgen.

„Man wäge das kleine, das reine Butterfett enthaltende Bechergläschen und nehme dann mittelst eines Glasstabes ungefähr 3—4 g. heraus, die in eine 5 Zoll im Durchmesser messende Abdampfschaale gebracht werden; der Glasstab mit dem daran klebenden Fette kommt gleichfalls in die Schaale. Das Bechergläschen wird wieder gewogen und so die angewandte Butterfettmenge genau in Erfahrung gebracht. Man füge nun zu dem Fette 50 C.C. Alkohol und ein 1—2 g. wiegendes Stückchen reines Aetzkali. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade mässig erwärmt, wobei sich das Butterfett, besonders beim Umrühren, mit Leichtigkeit zu einer klaren, gelben Flüssigkeit löst und sich ein starker Geruch nach Buttersäureäther¹ bemerkbar macht. Man erwärme etwa

1) Bei mit fremdem Fette versetzter Butter meistens auffallend geringer.

5 Minuten lang und füge sodann tropfenweise destillirtes Wasser zu. Entsteht hierdurch eine Trübung von ausgeschiedenem unzersetzttem Fett, so erhitzt man etwas länger, bis zuletzt weiterer Zusatz von Wasser die Flüssigkeit nicht mehr im allergeringsten trübt. Die Verseifung ist dann vollendet. Sollte aber, durch unvorsichtigen Wasserzusatz, sich Fett in öligen Tropfen, die sich nicht leicht in dem nun zu verdünnten Alkohol wieder lösen, ausgeschieden haben, so muss man entweder fast zur Trockne dampfen und durch erneuerten Alkoholzusatz lösen, oder besser wird der Versuch mit einer neuen Buttermenge von vorn angefangen. Geschieht die Verdünnung mit Wasser nur einigermassen vorsichtig, so wird eine solche bleibende Ausscheidung von Fett nicht leicht vorkommen.“

„Die klare Seifenlösung wird zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, sodann der Rückstand in etwa 100—150 C. C. Wasser gelöst. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man zur Zersetzung der Seife verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, bis zur starksauren Reaction. Hierdurch scheiden sich die unlöslichen Fettsäuren als käsige Masse ab, welche zum grössten Theile rasch zur Oberfläche steigt. Das Erhitzen wird eine halbe Stunde lang fortgesetzt, bis die Fettsäuren zu einem klaren Oele geschmolzen sind, und die wässrige Flüssigkeit sich fast völlig geklärt hat.“

„Mittlerweile hat man im Wasserbade ein 4—5 Zoll im Durchmesser grosses Filter vom dichtesten ¹ schwedischen Filtrirpapier getrocknet. Das Filtrirpapier muss von der besten Qualität und so dicht sein, dass selbst heisses Wasser nur tropfenweise davon durchgelassen wird. Gewöhnliches Filtrirpapier lässt leicht die zu filtrirende Flüssigkeit trübe durchlaufen. Man wäge ein klares Bechergläschen, ferner eine Filterröhre, und drittens Filterröhre plus Filter, so erhält man das Gewicht des Filters plus Bechergläschen.“

1) Bei den folgenden zahlreichen Versuchen des Herrn Issleib bediente sich derselbe eines dichten, sehr guten gewöhnlichen Filtrirpapiers.

„Das gewogene Filter wird dicht in einem Trichter angelegt, gehörig befeuchtet und halb mit Wasser gefüllt; dann giesst man aus der Schaaale die wässrige Flüssigkeit und das geschmolzene Fett auf und wäscht die Schaaale und Glasstab mit ganz kochendem Wasser. Es hat keine Schwierigkeit, alles Fett auf das Filter zu bringen, so dass die Schaaale nicht mehr im Geringsten fettig erscheint. Zur Beruhigung kann man sie aber mit Aether waschen und so die erhaltene Flüssigkeit nachher zu der Fettsäure fügen. Gewöhnlich beträgt jedoch die mit Aether ausgezogene Fettmenge weniger als 1 Milligramm.“

„Die Fettsäuren werden auf dem Filter mit kochendem Wasser auf das sorgfältigste gewaschen. Man fülle den Trichter nie mehr als zu zwei Drittel voll. Wenn das Filtrat mit empfindlicher Lackmustinctur geprüft nicht mehr sauer erscheint (3 g. Fett gebrauchen gewöhnlich $\frac{3}{4}$ Liter kochendes Wasser), lässt man alles Wasser abtropfen, und taucht den Trichter in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, so dass der Spiegel der Flüssigkeiten innen und aussen annähernd derselbe ist. Sobald die Fettsäuren erstarrt sind, wird das Filter aus dem Trichter herausgenommen, in das gewogene Becherglas gestellt und im Wasserbade zu constantem Gewichte getrocknet.“

„Beim Filtriren des Oeles, eine Operation, die wohl Manchem als gefährlich erscheinen mag, hat man Verlust nicht zu befürchten, wenn nur die Qualität des Filtrirpapiers die beste ist. Das Filtrat ist völlig klar, und selbst mit dem Mikroskope lassen sich keine Fettkügelchen erkennen. Auch kann man das Filter trocken ablaufen lassen, und doch dringt die ölige Flüssigkeit nicht durch das nasse Papier.“

„Man trockne 2 Stunden lang und wäge, nach weiteren 2 Stunden wird abermals gewogen. Meistens hat zwischen den zwei Wägungen das Gewicht nicht um mehr als ein Millig. abgenommen. Man muss bedenken, dass man nicht mit einem Mineralkörper, sondern mit einem verhältnissmässig leicht oxydirbaren Fette zu thun hat; völlige Gewichtsconstanz

kann man daher nicht erwarten. Doch ist die Aenderung, wie aus folgenden Zahlen hervorgehen wird, keine sehr bedeutende, und auf jeden Fall eine für practische Zwecke ganz unwichtige.“

(Hehner giebt nun 8 Wägungen binnen 17 Stunden an, welche erst eine geringe Zunahme, dann wieder gleiches Gewicht zeigen).

„Nach 22 bis 27 Stunden ist das Gewicht wieder daselbe, wie nach 2½ Stunden, und nimmt nachher stetig ab. Ohne Zweifel tritt zuerst Oxydation und dann Verflüchtigung der gebildeten Producte ein.“

„Wenn das Waschen des Oeles auf dem Filter nicht ganz gründlich vorgenommen wurde, ist constantes Gewicht nur sehr schwer, oder gar nicht zu erreichen. Die nur mit Schwierigkeit löslichen Buttersäuren, wie Capronsäure, bleiben dann in den ganz unlöslichen Säuren gelöst, und verflüchtigen sich langsam beim Trocknen.“

„Die nachfolgende Analyse mag hier aus einer sehr grossen Anzahl mir zu Gebote stehender angeführt werden:

Becherglas und Butterfett	38,6654 g.
- - -	35,0555 -
Butterfett	3,6099 -
Röhre und Filter	15,4730 -
Röhre leer	14,8457 -
Filter	0,6273 -
Bechergläschen	23,9013 -
Bechergläschen und Filter	24,5286 -

Bechergläschen und Filter in Fettsäuren nach 2 Stunden

27,6809 g.

- - - - nach 2½ Stunden

27,6800 g.

Fettsäuren = 3,1514 g.

Unlösliche Fettsäuren = 87,3 Procent.“

So weit die wörtliche Wiedergabe der Arbeit von Hehner, aus welcher hervorgeht, dass sorgfältig gearbeitet

werden muss, jedoch sind die Schwierigkeiten keineswegs so, dass nicht jeder exact Arbeitende, der im Besitze einer guten chemischen Waage ist, sich sehr bald einarbeiten könnte.

Hehner giebt nun ferner an, dass die gewöhnlichen Thierfette Gemenge aus Tripalmitin, Tristearin und Triolein seien, demnach keine flüchtigen Fettsäuren enthalten; Tripalmitin enthält aber 95,28 Proc. Palmitinsäure, Tristearin 95,73 Proc. Stearinsäure und Triolein 95,70 Proc. Oelsäure. Da nun, nach Hehner, alle Fette, mit Ausnahme der Butter, Gemische dieser 3 Glyceride sind, so schwankt der Fettsäuregehalt derselben zwischen 95,28 — 95,73 Proc., oder, da in der Regel Stearin und Olein vorwiegen, nimmt Hehner als Durchschnittszahl 95,5 Proc. an. Schweineschmalz, Hammeltalg und ähnliche Fette geben in der That einen solchen, kaum um 0,1 Proc. schwankenden Fettsäuregehalt.

Bei 12 verschiedenen Butterproben wurden nur 85,85 Proc. unlösliche Fettsäuren erhalten, die Zahlen schwankten zwischen 85,4 — 86,2 Proc. Endlich wurden auch Versuche mit Butter angestellt, welche bei verschiedener Fütterung gewonnen war; so liess Dr. Turner längere Zeit ausschliesslich Oelkuchen füttern, die so gewonnene Butter lieferte 86,3 Proc. unlösliche Fettsäuren.

Zahlreiche andere Untersuchungen, auch von anderen Chemikern ausgeführt, erhielten bei reiner Butter Schwankungen von 86,5 — 87,5 Proc. unlöslicher Fettsäuren, so dass Hehner zu dem Ausspruche gelangt, dass eine bis 88 Proc. unlösliche Fettsäuren enthaltende Butter noch nicht als verfälscht zu bezeichnen sei; die Berechnung der Menge des fremden, zugesetzten Fettes gründet Hehner auf den Procentgehalt der Butter von 87,5 Proc.

Die Berechnung stellt Hehner nun wie folgt an: Der Unterschied der angenommenen Mittelzahlen der unlöslichen Fettsäuren von anderen Fetten und der Butter (95,5 und 87,5 Proc.) beträgt 8 und entspricht demnach 100 Th. Fett. Enthält nun z. B. eine fragliche Butter 91 Proc. unlösliche

Fettsäure, so beträgt der Unterschied gegenüber der Mittelzahl für reine Butter (91,0 und 87,5) nur 3,5. $8 : 100 = 3,5$. $x = 43,5$ Proc. fremdes Fett.

Es mag zuerst nochmals hervorgehoben werden, dass diese Art der Untersuchung auf thatsächlichen Eigenschaften des Butterfettes beruht und dies ist ein sehr empfehlenswerthes Moment, welches nur der wiederholten Bestätigung bedarf, um mit um so grösserer Sicherheit Anwendung zu finden.

Herr stud. pharm. Issleib unternahm nun vorerst die Untersuchung von 9 verschiedenen Butterproben, von denen 8 als völlig rein zu bezeichnen sind, nach Bezugsquelle und Bereitung uns genau bekannt, die neunte Probe war als fraglich bezeichnet worden.

Die Procentgehalte an in Wasser unlöslichen Fettsäuren stellten sich, wie folgt:

I. = 86,80; II. = 85,73; III. = 87,97; IV. = 87,65; V. = 86,32; VI. = 85,70; VII. = 87,92; VIII. = 87,80; IX. ergab nun 88,02 Proc.

IX. konnte demnach auch noch als rein bezeichnet werden und die Mittelzahl dieser 9 Versuche ist 87,12 Proc.

Hierauf wurden die in Wasser unlöslichen Fettsäuren von folgenden Fetten und Oelen ermittelt:

Rindstalg I.	=	94,07	Proc.
- II.	=	93,83	-
Gänsefett	=	95,47	-
Schweinefett	=	95,58	-
Mohnöl	=	95,97	-
Mandelöl	=	94,02	-
Rüböl	=	96,03	-
Olivenöl	=	94,03	-
Leberthran	=	93,87	-
Palmöl I.	=	86,20	-
- II.	=	86,08	-

Die zwei sich controlirenden Bestimmungen bei Rindstalg und Palmöl sind bei ersterem um 0,24, bei letzterem

um 0,12 Proc. verschieden, eine Genauigkeit, wie sie bei derartigen Untersuchungen kaum erwartet werden kann und für die Methode selbstverständlich spricht. :

Die Differenzen innerhalb dieser Fettsäureprocente sind, bis auf das Palmöl, äusserst gering; bei letzterem müssen mit frischem Materiale noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

Die Mittelzahl der anderen Proben, ausgenommen das Palmöl, ist 94,32, demnach etwas niedriger wie bei Hohner.

Endlich wurden künstliche Gemische von Butter und anderen Fetten der Untersuchung unterworfen.

I. Butter mit Schweinefett.

Die reine Butterprobe ergab an unlösl. Fettsäuren 85,73 Proc.

Mit 10 Proc. Schweinefett vermischt	87,36	-
- 20 - - -	89,05	-
- 25 - - -	88,90	-
- 33,3 - - -	89,21	-
- 50,0 - - -	90,65	-

Nimmt man die von Hohner angegebene Mittelzahl von 87,5 Proc. für reine Butter an und 88 % noch nicht als verfälscht, so sind demnach 10 % Schweinefett nicht zu entdecken, bei 20 Proc. Zusatz ergibt sich folgendes Verhältniss: $89,05 - 87,5 = 1,55$. $8 : 100 = 1,55 = 19,4$ Proc. fremdes Fett, demnach gut stimmend. Bei 25,0 Proc. Zusatz berechnen sich natürlich etwas weniger, da eben weniger oder fast eben soviel Fettsäuren gefunden wurden. Bei 33,3 Proc. Fettzusatz berechnen sich jedoch nur 22,6 Proc. und bei 50 Proc. nur 40.

Stellt man die hier gleichzeitig möglich gewesene reine Butter als Norm, so treten schon 10 % Fettzusatz deutlich als Steigerung der unlöslichen Fettsäuren hervor und die niedrige, von Hohner oft beobachtete Zahl von 85,73 Proc. kommt bei den Gemengen nicht wieder vor. Nimmt man nun diese Zahl 87,73 Proc. als Normalzahl, die Mittelzahl für fremde Fette, 95,5, müsste bleiben, da reines Schweinefett

95,58 Proc. ergab, so beträgt der Unterschied 9,77 und hier-
nach berechnen sich folgende Zahlen:

Genommen:	Nach den Fettsäuren berechnet:
10 Proc. Schweinefett	17,0 Proc.
20,0 - - -	33,9 -
25,0 - - -	32,4 -
33,3 - - -	35,6 -
50,0 - - -	50,3 -

Die Vermischung mit wenig Fett ergibt hier also etwas
zu hohe Zahlen, die beiden letzten Resultate stimmen jedoch
recht gut zu der Wirklichkeit der Verfälschung.

II. Butter mit Rindstalg.

Die reine Butter ergab hier 86,80 Proc. unlösliche Fett-
säuren, das Gemenge dagegen mit

10 Proc. Talg	=	87,88 Proc. Fettsäuren.
25 - - -	=	88,44 - -
33,3 - - -	=	89,92 - -

Bei der angenommenen höchsten Zahl von 88,0 Proc.
für reine Butter treten demnach 10 Proc. Talg auch nicht
hervor, bei 25 Proc. berechnen sich $(88,44 - 87,50 = 0,94)$
nur 11,4 Proc. und bei 33,4 Proc. sehr annähernd 30,25 Proc.

Legt man die hier für reine Butter gefundene Zahl
86,80 zu Grunde, so beträgt die Differenz von $95,5 = 8,7$.

Genommen:	Nach den Fettsäuren berechnet:
10 Proc. Talg	12,4 Proc.
20 - - -	18,4 -
33,3 - - -	35,8 -

Diese Zahlen nähern sich der Wirklichkeit mehr, als es
bei den angenommenen Normalzahlen der Fall ist. Immer-
hin bestätigen diese Versuche die Angaben Hehners sehr
gut und zeigen jedoch noch weiter die bei wirklichen, künst-
lich dargestellten Gemischen beobachteten Schwankungen.