Die Analyse des Butterfettes, mit besonderer Rücksicht auf Entdeckung und Bestimmung von fremden Fetten.

Von

Otto Hehner,

öffentl. Chemiker für die Insel Wight.

Es kann der Mehrheit der deutschen Chemiker nicht unbekannt sein, dass die englische Gesetzgebung in Betreff öffentlicher Gesundheitspflege und Beschützung des Publikums vor Geldverlust und Gesundheitsschädigung seitens der verschiedenen Verkäufer von Nahrungsmitteln weit vor der deutschen voraus ist. Schon vor vielen Jahren fing man hier an auf die in grossartiger Masse stattfindende Verfälschung der Nahrungsmittel hinzuweisen und die Aufmerksamkeit auf den kolossalen Verlust zu richten, der sowohl der Zollverwaltung wie einem jeden einzelnen Consumenten von solchen verfälschten Artikeln erwächst.

So grosse Dimensionen nahm bald diese Bewegung an, dass im Jahre 1862 das engl. Parlament ein Gesetz erliess, um dieser Verfälschung zu steuern; aber bis zum Jahre 1872 geschah im Ganzen nur wenig, um den bestehenden Uebelständen abzuheffen. Damals aber wurde ein neues und verbessertes Gesetz, «Adulteration of Food und Drugs Act» erlassen, und unter diesem wurden in jeder Grafschaft und in jeder unabhängigen Stadt (Borough) Chemiker angestellt, denen die Untersuchung der Nahrungsmittel speciell obliegt. Schon im Jahre 1874, bald nach dem Austritte des liberalen Ministeriums Gladstone, erfuhr dieses Gesetz eine bedeutende Umänderung und kam unter dem Titel «Sale of Food and Drugs Act» in Kraft. Damals, in 1874, vernahm ein Parlamentsausschuss die hervorragendsten der Nahrungsmittelchemiker, sowohl um deren Ansichten über das ältere, zweite Gesetz zu sammeln, als auch festzustellen, ob die Entdeckung aller Verfälschungen überhaupt möglich sei. Die Gegner des Gesetzes, die Vertreter der Spezerei- und Colonialwarenhändler, legten nun besonderes Gewicht auf den Umstand, dass

die meisten dieser Chemiker zu erklären gezwungen waren, dass die Entdeckung und mehr noch die quantitative Bestimmung von fremden Fetten in Butter, bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft, ein Ding der Unmöglichkeit sei. In der That war eine zuverlässige Methode damals nicht bekannt. War die Verfälschung nur einigermaassen vorsichtig ausgeführt, dann konnten weder Schmelzpunkt noch sonstige physikalische Eigenschaften geeignete Anhaltspunkte bieten.

Damals schon händigte ich durch Dr. Hassall, den Vorkämpfer für die Reinheit der Nahrungsmittel, dem Ausschusse eine von mir und meinem Freunde, Herrn Arthur Angell, Public Analyst für die Grafschaft Southampton, verfasste Erklärung ein, in welcher wir die Grundzüge einer damals von uns aufgefundenen, auf chemische Analyse begründeten Methode zur Entdeckung und Bestimmung fremder Fette in Butter niedergelegt hatten. Natürlich wurde diese Methode von vorn herein angezweifelt, da es manchen der Herren, die stark für die Unmöglichkeit chemischer Butteranalyse aufgetreten waren, nicht leicht wurde anzuerkennen, dass ihre Meinung doch eigentlich nur auf Unkenntniss der Zusammensetzung des Butterfettes begründet sei. Aber nach vielseitigen kritischen Untersuchungen durch Männer wie Dr. Dupré, Dr. Stephenson, Dr. Turner und Dr. Muter wurde unsere Methode als richtig und zuverlässig anerkannt, und dieselbe ist nun, mit einigen bald nach ihrer im Jahre 1874 erfolgten Veröffentlichung eingeführten Modificationen, in allen Laboratorien der englischen Nahrungsmittelchemiker und der Zollbehörden aufgenommen; viele hunderte von Analysen sind schon nach ihr ausgeführt, und wie das Organ der öffentlichen Chemiker jüngst erklärte »Butteranalyse steht nun auf einer sichereren Grundlage, als die meisten anderen Methoden der Nahrungsmittelanalyse.«

Wenn ich nun dennoch diese Methode, die nicht nur einer der vielen von Zeit zu Zeit gemachten Vorschläge, sondern geprüft und von allen Seiten als richtig anerkannt ist, mehr als zwei Jahre nach ihrer ersten Veröffentlichung in einer deutschen Zeitschrift behandle, und ich somit erwarten muss, dass sie Manchem nichts Neues mehr bietet, so glaube ich doch, dass sie der grossen Mehrzahl der Chemiker, welchen die englische Specialliteratur nicht zugänglich ist, unbekannt geblieben, wie aus dem Umstande hervorgeht, dass »der Vorstand des Pharmaceutischen Kreisvereins zu Leipzig, für Untersuchung von Nahrungsmitteln und für hygieinische Zwecke« noch ganz kürzlich, im Novbr. 1876, einen Preis zur Ausmittlung einer solchen Methode aussetzte. Und da auch

endlich in Deutschland sich eine starke Strömung fühlbar zu machen anfängt, welche die Untersuchung der Nahrungsmittel verlangt, so hoffe ich, dass meine und Herrn A. Angell's Methode auch von den deutschen Collegen für so zweckentsprechend befunden werde, wie dies von Seiten der englischen geschah.

Die chemische Literatur bietet nur sehr wenige Anhaltspunkte, welche zur Ausmittlung einer Methode wie die erwähnte, dienen könnte. Nur eine vor vielen Jahren ausgeführte Analyse des Butterfettes ist so viel mir bekannt veröffentlicht, und zwar von Brömeis, der die Zusammensetzung angibt wie folgt:

Margarin	68
Butyrolein	30
Butyrin, Caprin und Caproin	2

100.

Nun wurde aber durch spätere Beobachter nachgewiesen, dass Brömeis' Margarinsäure eigentlich nur Stearinsäure gemischt mit flüchtigen Fettsäuren sei, und dass auch, wie aus den Versuchen Gottlieb's hervorgeht, das sogen. Butyrolein nichts weiter sei als gewöhnliches Triolein. Die 2 Procente Butyrin, Caprin und Caproin würden, als Butyrin gerechnet, nur 1,74 Procenten Buttersäurehydrat, $C_4 H_8 O_2$, entsprechen. Da aber die Gegenwart dieser flüchtigen Fettsäuren gerade den Unterschied zwischen Butterfett und allen anderen thierischen Fetten bedingt, so schien es von vornherein unmöglich, auf diese geringe Menge, 1,74 Proc., eine Methode zur Unterscheidung der Butter von fremden Fetten, viel weniger noch zur Entdeckung und Bestimmung der letzteren, wenn mit der ersteren gemischt, zu gründen, und demgemäss scheint es auch, als ob Niemand seit Brömeis' Zeiten die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren im Butterfett versucht habe.

Auf die physikalischen Eigenschaften des Butterfettes, wie Löslichkeit in Alkohol, Aether und Petroleumaether, Schmelzpunkt etc. wurden zahlreiche Methoden zur Unterscheidung gegründet, aber dieselben scheiterten alle an dem Umstande, dass es leicht ist durch Mischen von flüssigen und festen Fetten Produkte herzustellen, die sich in ihrem Aeusseren und allen physikalischen Eigenschaften durchaus nicht von Butter unterscheiden. Im Gegentheile wurde gar manche ächte Butter als verfälscht betrachtet, weil ihr Geruch und ihr Aussehen auf die Anwesenheit von Talg zu deuten schien. Alle Butter aber ohne Ausnahme, selbst die beste,

nimmt durch längeres Liegen an der Luft den Geruch des Talges im stärksten Maasse an und wird blendend weiss, wie dieser.

Es wäre nun freilich von ausserordentlichem Interesse eine genaue Analyse des Butterfettes zu haben, so weit Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure in Betracht kommen, aber bei der ausserordentlichen Schwierigkeit so hochatomige Körper zu trennen, muss dies fast als eine Unmöglichkeit angesehen werden. Auch wenn die Verhältnisse dieser Körper bekannt wären, so wäre es doch, wie gesagt, leicht Gemische von derselben Zusammensetzung herzustellen, die nicht eine Spur von Butter enthielten. Die einzige chemische Methode, die demnach zum Ziele führen konnte, musste auf die directe oder indirecte Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren basirt sein, denn nur durch die Anwesenheit dieser Säuren unterscheidet sich Butterfett von den anderen so nahe verwandten Gemischen, die wir als Thierfette kennen.

Das erste und vielleicht wichtigste Resultat unserer Untersuchungen war, dass wir erkannten, die Menge der flüchtigen Säuren in Butterfett sei weit grösser, als von Bromeis angegeben, und betrage ungefähr das Vierfache der von diesem Beobachter angegebenen Menge.

Das zweite und praktisch bedeutendste Resultat war dies: Die Menge der flüchtigen Fettsäuren in Butterfett ist sehr constant und nahezu unabhängig von der Varietät der die Milch liefernden Kühe, von dem Futter, der Jahreszeit und der Bereitungsart der Butter. Es soll natürlich damit nicht gesagt sein, dass die flüchtigen Säuren immer absolut genau in derselben Procentzahl in der Butter enthalten seien, sondern nur, dass sie innerhalb gewisser, nicht zu weit auseinanderliegender Grenzen schwanken, und dass eine Minimalzahl existire, unter welche sie in reiner Butter nicht fallen.

Es wurde ferner klar, dass das Alter der Butter, sei dieselbe frisch oder ranzig oder soweit zersetzt, dass sie vollkommen talgig erscheint, praktisch ohne Einfluss auf das Resultat der Analyse ist. Da die zu untersuchenden Proben häufig erst in hochzersetztem Zustande in die Hände des Chemikers gelangen, so muss dieses Resultat als von grosser praktischer Bedeutung angesehen werden.

Zu diesen Schlüssen führte eine Reihe von zum Theil unvollkommenen und daher durch bessere ersetzten Methoden, die wohl von genügendem Interesse sein mögen, sie hier in Kürze zu behandeln.

Um das Butterfett in reinem Zustande zu erhalten schmelze man

die Butter im Wasserbade, lasse die im Durchschnitte 15 Proc. betragenden Verunreinigungen, nämlich Wasser, Salz und Casein, so viel wie möglich zu Boden sinken und giesse das meistens stark trübe, geschmolzene Fett vorsichtig auf ein in einem heissen Trichter befindliches trocknes Filter. Ein doppelter Trichter, wie dieselben zum Aussüssen mit heissem Wasser benutzt werden, leistet hierbei gute Dienste, oder aber kann man den Trichter sammt untergesetztem ganz kleinen leichten Becherglas in ein Trockenschränken des Wasserbades stellen. Auf diese Weise erhält man ein vollkommen klares gelbes Oel, das beim Trocknen im Wasserbade nicht an Gewicht verliert und also frei von Feuchtigkeit ist. Man muss vorsichtig verfahren, um die aus der geschmolzenen Butter zu Boden gesunkene wässerige Salzlösung nicht auf's Filter zu giessen, da leicht Wassertröpfchen in's Filtrat übergehen.

Von dem starr gewordenen Butterfett wurden etwa 3 oder 4 Grm. abgewogen und in einer Kochflasche auf dem Sandbade mit starker wässriger Kalilauge verseift, eine Operation, die durchaus nicht glatt von Statten geht, da die Flüssigkeit mit grosser Beharrlichkeit stösst und häufig die Kochflasche in Stücke schlägt. Am Ende erhielt man aber doch eine vollkommen klare gelbe Seifenlösung. Diese wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die flüchtigen Fettsäuren aus der sauren Flüssigkeit mit oben schwimmenden unlöslichen Fettsäuren abdestillirt. Auch hier hinderte starkes Stossen die glatte Ausführung des Versuchs. Wenn aber die geschmolzenen Fettsäuren, nach gehörigem Waschen mit kochendem Wasser, abgehoben wurden, ging die Destillation leicht von Statten. Der Säuregehalt des Destillates wurde mittelst Normal-Natronlauge bestimmt. Auf diese Weise wurden 6,52, 6,146, 7,480, 5,094, 4,796, 7,452, 7,259 und 6,026 Proc. flüchtige Säuren abdestillirt und als Buttersäure in Rechnung gebracht. Constante Resultate waren aber nicht zu erhalten (wie denn z. B. die Zahlen 4—7 von der nämlichen Probe Butterfettes geliefert wurden), da der Säuregehalt des zuerst stark nach Buttersäure riechenden Destillates noch ganz beträchtlich war, selbst wenn die Flüssigkeit sich in einem so hohen Concentrationszustande befand, dass das Glycerin in — an seinen scharfen Dämpfen erkennbares — Acrolein überzugehen anfang.

Durch directe Bestimmung mittelst Destillation war demnach das gesuchte Resultat nicht zu erreichen, obwohl zur Genüge festgestellt schien, dass der Gehalt an flüchtigen Säuren weit grösser sei, als von Bromeis angegeben. Da wir nun auch durch sehr zahlreiche Versuche

bewiesen hatten, dass der Schmelzpunkt der Butter nur innerhalb zweier Grade schwanke, waren wir überzeugt, dass die Zusammensetzung des Fettes weit constanter sei, als durch die obigen Zahlen angedeutet schien.

Eine indirecte Bestimmungsmethode führte uns zu der gesuchten Lösung.

So weit bis jetzt bekannt, bestehen alle Thierfette, mit Ausnahme von Butter, aus Gemischen von Tristearin, Tripalmitin und Triolein. Da nun die Aequivalentzahlen sowohl dieser Glyceride, wie die der entsprechenden Säuren, sehr hoch und nur wenig von einander abweichend sind, war voranzusetzen, dass die drei Glyceride nahezu dieselbe Procentmenge von Säuren liefern würden. So berechnet sich die 100 Theilen Tristearin entsprechende Stearinsäuremenge zu 95,73, die 100 Theilen Palmitin entsprechende Palmitinsäuremenge zu 95,28, und endlich ebenso bei Oelsäure zu 95,70 Procent. Da nun alle Fette mit Ausnahme von Butter Gemische dieser 3 Glyceride sind, so müssen sie, verseift und mit Schwefelsäure zersetzt, eine zwischen 95,28 und 95,73 % liegende Fettsäuremenge liefern. Da gewöhnlich Stearin und Olein vorwiegen, kann man 95,5 als eine theoretische Durchschnittszahl ansehen. In der That erhielten wir von Schweineschmalz, Hammelstalg und ähnlichen Fetten stets dieser Zahl innerhalb 0,1 % nahekommende Mengen. *)

Da nun aber Butterfett neben diesen unlöslichen Säuren auch eine beträchtliche Menge von flüchtigen, oder (da diese flüchtigen Säuren auch alle in Wasser löslich sind), löslichen Säuren liefert, so muss nothwendigerweise die Menge der unlöslichen Säuren im Verhältniss zu derjenigen der löslichen Säuren verringert sein. Es war also zu erwarten, dass Butterfett nicht 95,5 % unlösliche Fettsäuren ergeben würde, sondern eine bedeutend geringere Zahl.

Bei 12 mit verschiedenen Butterproben ausgeführten Bestimmungen fanden wir, dass Butterfett 85,85 % unlösliche Fettsäuren liefert; die Resultate variirten von 85,4 bis 86,2 Procent. Hier also war der Weg klar vorgezeichnet, auf welchem Beimischungen von fremden Fetten mit Butter entdeckt und sogar mit bedeutender Sicherheit quantitativ bestimmt werden konnten, und statt der flüchtigen Fettsäuren, die mit Gewissheit nicht quantitativ zu bestimmen waren, entschieden wir uns dafür, die unlöslichen Säuren zum Ausgangspunkte zu nehmen.

*) Die weiter unten beschriebene verbesserte Methode wurde bei diesen Versuchen benutzt.

Die oben erwähnten, von 85,4 bis 86,2 % schwankenden Zahlen waren erhalten worden durch Verseifung einer gewogenen, circa 3 Grm. betragenden Menge Butterfettes mit einer wässerigen Natronlauge. Da aber die Verseifung in einer Kochflasche nur sehr schwierig von Statten ging, waren wir gezwungen, dieselbe in einer Abdampfschale vorzunehmen, und selbst dann, unter stetigem Umrühren mit einem Glasstabe, während die Flüssigkeit fast auf dem Siedepunkte erhalten wurde, waren meistens 2 bis 4 Stunden erforderlich, um eine klare Lösung zu erhalten. Dass auf diese Weise selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten Verlust kaum zu vermeiden ist, liegt auf der Hand, und man kann daher nicht erstaunt sein, dass unsere Zahlen für zu niedrig erkannt wurden, sobald die schnellere und bessere, von Dr. G. Turner vorgeschlagene Verseifungsmethode angewendet werde. Statt der wässerigen Natronlauge als Verseifungsmittel gebrauchten wir, Turner's Vorschläge folgend, eine Lösung von Natron oder Kali in starkem Alkohol. Diese löst das Butterfett in der Wärme mit Leichtigkeit auf, und die Verseifung geht fast augenblicklich vor sich. Verlust ist nicht zu befürchten, da die Wärme des Wasserbades vollkommen genügt, und die ganze Operation in wenigen Minuten vollendet ist. Auf diese, sogleich eingehend zu beschreibende Weise erhielten wir und die vielen Chemiker, welche die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren als sichersten Weg zur Unterscheidung zwischen Butter und anderen Thierfetten anerkannt haben, Zahlen, die fast alle zwischen 86,5 und 87,5 % liegen. Da aber in einzelnen Fällen die Fettsäuren bis 88 % steigen, so kann es nicht als gerechtfertigt angesehen werden, eine Butter, welche 88 % oder weniger liefert, als verfälscht zu erklären. Aber wenn die Fettsäuren über diese Zahl steigen, ist Verfälschung als erwiesen zu betrachten, und die Berechnung der Menge fremden Fettes auf die Zahl 87,5 zu basiren. Ein Fett, welches 91 % unlösliche Fettsäuren liefert, enthält demnach 43,5 % fremdes Fett, da $95,5 - 87,5 = 8$, und $91 - 87,5 = 3,5$. Daher $8 : 3,5 = 100 : x$. Zur Berechnung der Menge des fremden Fettes ziehe man daher von der gefundenen Procentzahl 87,5 ab, multiplicire mit 100 und dividire mit 8. Da Butter nie mit nur wenigen Procenten fremden Fettes vermischt wird, sondern mit wenigstens einem Drittel und oft mit weit mehr, so läuft man nicht leicht Gefahr, selbst eine ausnahmsweise hochprocentige Butter als verfälscht zu erklären. Man bedenke immer, dass kein thierisches Produkt absolut constant und unabänderlich in Zusammensetzung ist. Wenn je ein zweifelhafter Fall vorkommt, gebe man

immer sein Urtheil zu Gunsten des Verkäufers. Durch Befolgung dieser Regel sind Collisionen zwischen Public Analyst und Händlern hier in England noch immer vermieden worden.

Nun zur genauen Beschreibung der Methode. Die Einzelheiten müssen sorgfältig eingehalten werden, wenn man sicher sein will, gute und brauchbare Resultate zu bekommen.

Man wäge das kleine, das reine Butterfett enthaltende Bechergläschen und nehme sodann mittelst eines Glasstabes ungefähr 3 oder 4 Gramm heraus, die in eine 5 Zoll im Durchmesser messende Abdampfschale gebracht werden; der Glasstab mit dem daran klebenden Fette kommt gleichfalls in die Schale. Das Bechergläschen wird wieder gewogen und so die angewandte Butterfettmenge genau in Erfahrung gebracht. Man füge nun zum Fette 50 CC. Alkohol und ein 1 bis 2 Grm. 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 Buttersäureäther bemerkbar macht. Man erwärme ungefähr 5 Minuten lang und füge sodann tropfenweise destillirtes Wasser zu. Entsteht hierdurch eine Trübung von ausgeschiedenem unzersetztem Fett, so erhitzt man etwas länger, bis zuletzt weiterer Zusatz von Wasser die Flüssigkeit nicht mehr im allgeringsten 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 einigermaassen 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 Syrupconsistenz eingedampft, sodann der Rückstand in etwa 100—150 CC. Wasser gelöst. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man zur Zersetzung der Seife verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, bis zur stark sauren 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 saure wässerige Flüssigkeit sich fast völlig geklärt hat.

Mittlerweile hat man im Wasserbade ein 4 bis 5 Zoll im Durch-

messer grosses Filter vom dichtesten 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 kleines Bechergläschen, ferner eine Filterröhre, und drittens Filterröhre plus Filter. So erhält man das Gewicht des Filters plus Bechergläschen.

Das gewogene Filter wird dicht in einen Trichter angelegt, gehörig befeuchtet und halb mit Wasser gefüllt; dann giesst man aus der Schale die wässrige Flüssigkeit und das geschmolzene Fett auf und wäscht die Schale und Glasstab mit ganz kochendem Wasser. Es hat keine Schwierigkeit alles Fett auf das Filter zu bringen, so dass die Schale nicht mehr im Geringsten fettig erscheint. Zur Beruhigung kann man sie aber mit Aether waschen und die so erhaltene Flüssigkeit nachher zu den Fettsäuren 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 bis zu zwei Dritteln voll. Wenn das Filtrat mit empfindlicher Lakmustinktur geprüft, nicht mehr sauer erscheint (3 Grm. 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 eine gefährliche 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 $2\frac{1}{2}$ Stunden wird abermals gewogen. Meistens hat zwischen den zwei Wägungen das Gewicht nicht um mehr als ein Milligramm 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 den folgenden Zahlen hervorgehen wird, keine sehr bedeutende, und auf jeden Fall eine für praktische Zwecke ganz unwichtige.

Becherglas und Filter und Fettsäuren, nach 2½ Stunden 24,4500 Grm.

»	»	»	3	»	24,4505	»
»	»	»	$3\frac{1}{2}$	»	24,4504	»
»	»	»	$4\frac{1}{2}$	»	24,4504	»
»	»	»	6	»	24,4517	»
»	»	»	7	»	24,4556	»
»	»	»	11	»	24,4553	»
»	»	»	17	»	24,4526	»

Nach 22 bis 27 Stunden ist das Gewicht wieder dasselbe wie nach $2\frac{1}{2}$ Stunden, und nimmt nachher stetig ab. Ohne Zweifel tritt zuerst Oxydation, und dann Verflüchtigung der gebildeten Produkte 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	Grm.
Becherglas und Butterfett	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 und Fettsäuren, nach 2 Stunden 27,6809 Grm.

» » » » 2 1/2 » 27,6800 »

Fettsäuren 3,1514,

Unlösliche Fettsäuren 87,3 Procent.

Wie schon erwähnt erhält man auf diese im obigen beschriebene Weise von allen Thierfetten, mit Ausnahme des Butterfettes, Zahlen, die der theoretischen Menge 95,5 % ganz nahe kommen.

Butterfett aber liefert meistens zwischen 86,5 und 87,5 liegende Procentzahlen, doch, wie schon gesagt, steigen die Fettsäuren in seltenen Fällen bis zu 88 Procent.

Man sollte erwarten, dass die Art der Fütterung der Kühe diese Resultate stark beeinflussen könnte. Um diesen wichtigen Punkt zu entscheiden, liess Dr. Turner eine Kuh längere Zeit ausschliesslich mit Oelkuchen füttern, mit der Absicht die Fettsäuren auf ihren höchsten Punkt zu steigern. Merkwürdigerweise aber lieferte die so producirte Butter nur die ungewöhnlich niedrige Zahl 86,3 Procent.

Man erkennt, dass einer solchen, eine niedrige Procentzahl liefernden Butter eine ganz bedeutende Menge fremden Fettes beigemischt werden könnte, um sie bis zur höchsten Grenze, zu 88 heraufzubringen, und die chemische Analyse könnte keinen Aufschluss darüber bieten, ob eine solche Butter verfälscht sei oder nicht. Man sieht ferner, dass eine Beimischung von nur wenigen Procenten fremden Fettes zu einer Durchschnittsbutter nicht entdeckt werden kann. Doch verringern diese Umstände die praktische Anwendbarkeit der Methode nicht, denn Butter kann nicht wohl im kleinen Maassstabe mit fremden Fetten gemischt werden, da es ausserordentlich schwierig ist homogene Massen zu erhalten, die ihr butterähnliches Aussehen nicht gänzlich verloren haben. Im Grossen allein kann Butter verfälscht werden, und in der That findet man nie, dass kleinere Gutsbesitzer verfälschte Butter zum Verkaufe anbieten; nur Fabriken verfertigen solche zweifelhafte Artikel wie die sogenannte «Kochbutter», «Butterine», «Oleomargarin» und wie die Gemenge und Substitute alle heissen, die zwar vom Fabrikanten als Gemische verkauft werden, die aber, wenn sie einmal in die zweite oder dritte Hand gekommen sind, alle den alten guten Namen «Butter» angenommen haben. Solche Gemische nun bestehen zum grössten Theile aus fremden Fetten, zum kleineren aus Butter und kann niemals eine Schwierigkeit in Betreff ihres Fettsäuregehaltes eintreten; sie alle zeigen sich unverkennbar als gemischt.

Sollte aber in einzelnen Fällen eine geringe Beimischung übersehen werden, so wird doch der Irrthum stets zu Gunsten des Verkäufers begangen, und ungerechte Bestrafung kann unter keinen Umständen vorkommen.

Die praktische Seite der Entdeckung von Verfälschungen der Butter ist damit erschöpft, soweit die von mir und Herrn A. Angell angegebene Methode berührt ist. Aber nicht so die wissenschaftliche. Woher kommt die bedeutende Differenz zwischen dem Fettsäuregehalt des Butterfettes und anderer thierischer Fette? Diese Frage musste sich aufdrängen, sobald die Thatsache, dass solche Differenz wirklich statthabe,

erwiesen war. Freilich hatten wir auf das Vorhandensein von löslichen Fettsäuren unseren ganzen Untersuchungsweg gegründet, aber die oben erwähnten Destillationsversuche waren doch gerechten Einwürfen bloß gelegt. Konnte der Säuregehalt des Destillates nicht von Acrylsäure, entstanden durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glycerin, herrühren? Konnte nicht Butter durch Gehalt an Mono- oder Diglyceriden allein sich von anderen Fetten unterscheiden? Konnten endlich nicht die von uns abdestillirten Säuren durch die Zersetzung von etwa im Butterfette erhaltener secundärer Stearin- oder Oelsäure herrühren?

Alle diese Einwürfe wurden nacheinander gemacht, obwohl freilich, wie schon gesagt, das praktische Resultat unserer Untersuchungen durchaus nicht durch dieselben berührt würde.

Es würde mich hier viel zu weit führen, die Versuche Dupré's, Muters und Anderer, selbst im Auszuge mitzuthellen; sie sind in der englischen Fachliteratur, besonders in den verschiedenen Nummern des «Analyst» zu finden. Aber als allgemeines Resultat folgte daraus zweifellos, dass Butter wirklich eine ganz bedeutende Menge löslicher Fettsäuren, meistens Buttersäure, enthält. Die genaue Bestimmung derselben bietet aber ungewöhnliche Schwierigkeiten, daher kann die quantitative Bestimmung der löslichen nicht wohl als ein Complement zu derjenigen der unlöslichen benutzt werden.

Zu erwähnen ist noch, obwohl es sich ganz von selbst versteht, dass die Verseifung der Butter und das Waschen der Fettsäuren auch recht wohl in einer Kochflasche vorgenommen werden kann, und dass das auf dem Filter befindliche Fett mittelst Aethers gelöst, und der beim Abdampfen der Lösung erhaltene Rückstand ohne das Filter gewogen werden mag. Doch ist diese Abänderung umständlicher und fallen die Resultate durchaus nicht genauer aus, als die mittelst der Filterwaschmethode erhaltenen.

London, 54 Holborn Viaduct, im November 1876.