Zur Kenntniss des Butterfettes.

Von

St. Bondzynski und H. Rufi.*)

In einer der letzten Nummern der Chemiker-Zeitung**) fanden wir eine Notiz von der in Würzburg abgehaltenen Versammlung »der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie«, in welcher über das Vorhandensein und die Titration der freien Fettsäuren in der Butter referirt wird. Seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Bestandtheile des Butterfettes beschäftigt, haben wir die Butter auch auf freie Fettsäuren untersucht und wollen die erhaltenen Resultate in Folgendem kurz mittheilen.

Die Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, war, die bisherigen Untersuchungsmethoden zu verbessern oder zu vereinfachen und an der Hand der in neuerer Zeit für andere Fette bekannt gewordenen Beobachtungen auch für das Butterfett Aufschlüsse zu gewinnen.

Die am meisten charakteristischen Bestandtheile der Butter sind die flüchtigen Fettsäuren, respective deren Glyceride, deren Menge nicht nur über die Reinheit der Butter entscheidet, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch für die Beurtheilung der Qualität maassgebend ist.

Die flüchtigen Fettsäuren werden allgemein in der durch Destillation der angesäuerten Seifenlösung gewonnenen Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ Normal-lauge titirt. Abgesehen von der Verschiedenheit der Meinungen über die Genauigkeit der Methode erheischt dieselbe viel Zeit und ist nicht einfach genug.

*) Wir verweisen auf unsere Publikation über dasselbe Thema im „Landwirthschaftlichen Jahrbuch der Schweiz“, Jahrg. 1889.

**) Chemiker-Zeitung 1889, 48, 779. Stockmeier: Ueber Rancidität der Speisefette.

Wir empfehlen zwei Methoden*), denen die Thatsache zu Grunde liegt, dass die leicht flüchtigen Säuren zugleich die leicht löslichen sind. Wir haben daher das Neutralisationsvermögen der flüchtigen Fettsäuren gegenüber Alkali (Reichert'sche Zahl) entweder aus der Differenz zwischen der Sättigungscapacität der Gesamtmenge der Säuren der Butter und der unlöslichen berechnet, oder, nachdem das zur Verseifung angewandte Alkali vollständig an Oxalsäure oder Schwefelsäure gebunden, die flüchtigen Fettsäuren durch Filtration von den unlöslichen getrennt und im Filtrate titirt.

Das Verfahren gestaltet sich bei der ersten Methode folgendermaassen:

1) 4—5 g Butter werden mit 50—60 cc $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge rasch verseift, das überschüssige Kali, genau wie es die Bestimmung der Verseifungszahl erfordert**), mit $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure neutralisirt; dann der Alkohol durch Abdampfen entfernt, die Seife mit überschüssiger Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgelöst und mit $\frac{1}{2}$ normaler oder $\frac{1}{4}$ normaler alkoholischer Kalilauge titirt. Aus der Differenz zwischen der Menge des an die Gesamtsäuren gebundenen Kalihydrates (respective der Zahl der Cubikcentimeter Kalilauge) und der zur Neutralisation der unlöslichen Säuren verbrauchten Lauge ergibt sich die Zahl der Cubikcentimeter Normal-, respective $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge, welche zur Neutralisation der flüchtigen Säuren erforderlich ist.

Diese Zahl wird folgendermaassen durch directe Titration erhalten.

2) 4—5 g Butter werden mit 50—60 cc $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol durch Abdampfen entfernt und die wässrige Seifenlösung mit der der angewandten Menge Kalilauge genau entsprechenden Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{2}$ Normal-Schwefelsäure versetzt; sodann werden die ausgeschiedenen unlöslichen Säuren wie vorher ausgewaschen und im Filtrat die flüchtigen Fettsäuren mit $\frac{1}{10}$ Normal-lauge titirt.

*) Während wir bereits mit diesen Arbeiten beschäftigt waren, erschien in den Referaten der Berliner Berichte, Jahrg. 1888, S. 896 eine Notiz über eine Arbeit von Morse und Burton, in der eine ähnliche Methode beschrieben war. Da die Idee, welche beiden Methoden zu Grunde liegt, unseres Wissens bis jetzt keine Anerkennung in der Praxis gefunden hat, so halten wir es nicht für überflüssig, die Resultate unserer in dieser Richtung gemachten Untersuchungen mitzuthellen.

**) Benedikt: „Analyse der Fette und Wachsarten,“ S. 72.

Beide Methoden liefern Zahlen, welche mit einander und mit den bei der Destillation*) erhaltenen genau übereinstimmen.

Die Vortheile dieses Verfahrens brauchen keine weitere Erklärung. Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass bei dieser Art der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, wo gelegentlich auch die unlöslichen Säuren abgeschieden werden, die Menge der flüchtigen Fettsäuren, respective die Menge von deren Glyceriden, sich direct in Procenten des Butterfettes angeben lässt, anstatt in der bisher gebräuchlichen Zahl der Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normallauge. Zu dem Zwecke braucht man nur die unlöslichen Säuren anstatt mit Alkohol mit Aether in ein tarirtes Kölbchen zu spülen, den Aether abzdampfen, den getrockneten Rückstand zu wiegen und erst dann zu titriren. Dem verbrauchten Kali entspricht die äquivalente Menge Glycerin, woraus sich die Menge der Glyceride der unlöslichen Säuren berechnen lässt. Zieht man diese vom Fett ab, so ergibt sich die Menge der Glyceride der flüchtigen Säuren.

Unseren Bestimmungen der flüchtigen Fettsäuren reihen sich andere Versuche an, die wir vorgenommen haben, um gewisse Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Butter zu gewinnen.

Es ist dies die Bestimmung der freien unlöslichen und der Oxy-säuren in der Butter. Die flüchtigen Säuren sind in frischer Butter nur als Glyceride vorhanden; sie werden aber bekanntlich beim Ranzigwerden der Butter frei. Duclaux, welcher diese Frage näher studirt hat, führt das Freiwerden der flüchtigen Säuren auf die Verseifung der betreffenden Glyceride und darauf folgende Oxydation des Glycerins, sowie der unlöslichen Säuren, respective der Oelsäure, zurück.

Wir haben beobachtet, dass die freien flüchtigen, respective löslichen Säuren erst in ziemlich vorgerücktem Stadium der Zersetzung der Butter nachgewiesen werden können. Eine 6—8 Tage alte Butter, die wir bei 25° Zimmertemperatur aufbewahrt hatten, zeigte keine Spur von freien flüchtigen Säuren, obschon sie vollständig ungeniessbar war.

Nach der in Nencki's Laboratorium von E. Ludy**) ausgeführten Arbeit lag die Vermuthung nahe, dass die frische Butter auch freie unlösliche Säuren enthält, und dass dieselben allmählich zunehmen, was wir durch Versuche bestätigen konnten.

*) Die alkoholfreie Seife wurde immer mit Schwefelsäure zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt, wobei zu bemerken ist, dass zum vollständigen Hinübertreiben der Säuren etwa 400 cc Destillat übergehen müssen.

**) „Ueber die Spaltung des Fettes in den Geweben und das Vorkommen von freien Fettsäuren in denselben.“ Inaugural-Dissertation, Bern 1888.

Etwa 20 g Butter wurden abgewogen, in einem Gemisch von säure-
reichem Alkohol und Aether gelöst und mit $\frac{1}{20}$ normaler alkoholischer
Kalilauge titirt. Die erhaltenen Zahlen wurden durch directe Be-
stimmung der freien Säuren controlirt. Zu dem Zwecke wurde eine
abgewogene Menge (10—20 g) Butterfett in Aether gelöst, mit trocke-
nem, gelöschtem Kalk versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln
24—48 Stunden stehen gelassen. Die Kalksalze der Palmitin-, Stearin-
und verwandten Säuren blieben hierbei, als im Aether unlöslich, zurück.
Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit Aether sorgfältig
ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die abgeschie-
denen Fettsäuren sammt Gyps filtrirt, im Extractionsapparat mit Aether
vom Filter in ein tarirtes Kölbchen gespült und gewogen. Die von den
Kalksalzen abfiltrirte ätherische Butterfettlösung wurde in einer Platin-
schale abgedampft und der Rückstand verbrannt. Die hinterbleibende
Asche wurde als Kalk gewogen. Das in Aether lösliche Salz wurde als
oelsaurer Kalk betrachtet und aus der erhaltenen Quantität Kalk die
Menge der Oelsäure berechnet. Die dabei erhaltene Zahl gab, zu der
aus der Zersetzung der im Aether unlöslichen Salze resultirenden addirt,
die Gesamtmenge der freien unlöslichen Säuren. Dieselben wurden
jeweilen noch mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge titirt. Die dabei erhaltene
Menge der Base plus der an Oelsäure gebundenen, auf Cubikcentimeter
 $\frac{1}{20}$ Normallauge bezogen, ergab immer eine Zahl, die mit der durch
directe Titration erhaltenen ziemlich nahe übereinstimmte. Wir wollen
hier nur einige Zahlen aus einer grösseren Versuchsreihe anführen.

	Zahl der Cubikcenti- meter $\frac{1}{20}$ Normal-Kali- lauge, die bei Titration der in 10 g Butterfett enthaltenen freien Säur- en verbraucht wurden.	Die Cubikcentimeter $\frac{1}{20}$ Normal-Kalilau- ge, welche nöthig sind, um die freien flüchtigen Säuren in 10 g Butterfett zu neutralisiren.	Feste freie Fettsäuren in Procenten des Butterfettes ausgedrückt.	Freie Oelsäure o/o.
No. 1.	5,48	—	—	—
No. 2.	5,51	—	0,50	0,17
No. 3.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{In Unter-} \\ \text{suchung} \\ \text{genommen} \\ \text{am 22. Mai} \end{array} \right\}$ 4,90	keine	0,27	0,159
	am 1. Juni 11,40	»	1,29	0,47
	am 11. Juni 30,00	1,6*)	3,60	0,71

*) Behufs Bestimmung der flüchtigen Säuren wurde Butter in Wasser geschmolzen, auf ein Filter gebracht, ausgewaschen und das Filtrat zur Titration verwendet.

Die Buttermuster waren aus zuverlässiger Quelle bezogen. Jede frische Butterprobe enthielt freie unlösliche Säuren und vorwiegend freie Oelsäure. Die Menge der freien Säuren nimmt beim Stehen der Butter bei Zimmertemperatur rasch zu.

Das Ranzigwerden der Butter ist hauptsächlich der Entstehung der freien unlöslichen Säuren und nicht der flüchtigen zuzuschreiben. Die flüchtigen Säuren entstehen erst in ziemlich vorgeschrittenem Stadium der Zersetzung.

Wir müssen noch bemerken, dass bei Titration der unlöslichen Säuren immer Phenolphthaleïn als Indicator gebraucht wurde. Lackmus lässt sich zu diesem Zwecke nicht gut anwenden, schon weil in alkoholischer Lösung der Farbumschlag schwer zu erkennen ist. Es ist aber besonders zu betonen, dass bei Gegenwart von Oelsäure Lackmus vollständig unbrauchbar ist.

Schon in den vierziger Jahren wurde von Gottlieb*) die Beobachtung gemacht, dass reine Oelsäure den Lackmusfarbstoff nicht röthet. Wir haben versucht, darauf eine einfache Methode der Bestimmung der Oelsäure zu begründen. Zu diesem Zwecke haben wir einerseits mit Lackmus, andererseits mit Phenolphthaleïn als Indicator titrirt. Die Frage der quantitativen Bestimmung bleibt zwar noch dahingestellt, soviel ist aber sicher, dass dieselbe Menge der Säuren eines Fettes sehr verschiedene Mengen $\frac{1}{2}$ normaler alkoholischer Kalilauge zur Neutralisation verbraucht, je nachdem man Lackmus oder Phenolphthaleïn als Indicator angewendet hat.

Die Titration der freien Säuren ist bei der Prüfung der Butter auf dem Markte, sowie in analytischen Laboratorien sehr zu empfehlen, indem daraus die Frische der Butter leicht beurtheilt werden kann. Ausserdem würden in dem Vorhandensein der freien Säuren einzelne Abnormitäten ihre Erklärung finden.

Ebenso interessant, wie auch für die Beurtheilung der Butter vielleicht wichtig, ist das Vorhandensein von Oxysäuren in frischer Butter. Wir konnten dies mittelst der von Benedikt**) angegebenen Methode nachweisen.

Butterfett wurde verseift, die in Wasser unlöslichen Säuren abgeschieden, gut ausgewaschen, durch mehrmalige Filtration durch ein

*) Annalen d. Chemie u. Physik 57, 38.

**) Monatshefte für Chemie 8, 41 und diese Zeitschrift 27, 524.

trockenes Filter von Wasser befreit und dann mit Essigsäureanhydrid behandelt. Auf 1 g der acetylierten Säuren wurden 7,6 cc bei der Titration verbraucht; dieselbe Menge der acetylierten Säuren erfordert bei der Verseifung 8,33 cc $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zur Neutralisation, woraus sich die Zahl 18,2 als Acetylzahl für Butter ergibt.

Kantonales Laboratorium für Lebensmittel-Untersuchung in Bern.

Beiträge zur Fettanalyse.

Von

Hugo Noerdlinger.

In einer früheren Abhandlung wurde auf die Bedeutung hingewiesen, welche die Bestimmung des Gehaltes an freier Fettsäure für die Ermittlung der guten Beschaffenheit zahlreicher Nahrungsmittel u. s. w. hat, und dabei wurde eine Reihe von Bestimmungen des Säuregehaltes fester Oele mitgeteilt.*)

Seitdem hat sich Stockmeier**) mit derselben Materie beschäftigt und die Nothwendigkeit der Bestimmung des Gehaltes an freier Fettsäure bei Untersuchung von Speisefetten betont; in der neuesten Zeit schlug auf der 2. Versammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchstationen Emmerling***) zur Prüfung der Unverdorbenheit der Futtermittel die Bestimmung der Gesamtsäure vor und Planchon†) bestimmt behufs Erkennung verdorbener Mehle deren Gesamtsäure.

Eine weitere zweckmässige Anwendbarkeit der Methode der Säurebestimmungen ergaben vom Verfasser in Gemeinschaft mit Herrn A. Schott angestellte Versuche, die bei der alkalischen Garnbleiche entstehenden Gewichtsverluste durch Titration des abgewogenen Rohgarnes rasch zu ermitteln. Diese Controlbestimmungen sind sehr einfach und lieferten mit der Praxis gut übereinstimmende Resultate.

Unstreitig von der grössten Bedeutung ist indess die Methode der Bestimmung der freien Säure für die Werthbemessung der Producte der

*) Diese Zeitschrift 28, 187.

**) Referat über die 8. Versammlung bayr. Vertreter der angew. Chemie aus Chemiker-Zeitung 1889, 48, 779.

***) Chemiker-Zeitung 1889, 48, 1262.

†) Congrès international de Chimie, Paris 1889, aus Chemiker-Zeitung 1889, 48, 1371.