

Die chemisch-physikalischen Vorgänge bei der Butterbereitung.

Von Prof. Dr. SCHWARZ,

Direktor des Institutes für Milchwirtschaft an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 6. März 1934.)

Physiologisch und rein wertmäßig betrachtet, ist Butter das wertvollste tierische Fett, das uns die Natur bietet. Bei ihrer Herstellung kommt es darauf an, das in der Milch in Form unzähliger mikroskopisch kleiner Tröpfchen vorhandene Milchfett von der wässrigen Phase, dem Milchplasma, abzutrennen. Dieses kann einmal dadurch geschehen, daß Vollmilch selbst der Butterung unterworfen wird, zweckmäßiger jedoch ist es, eine Zwischenstufe einzuschieben und das Fett von der Hauptmenge des Milchplasmas zu scheiden. Dieses geschieht durch Spontanaufrahmung oder, wie es heute wohl allgemein üblich, durch Entrahmung mittels der Zentrifuge, wobei der hierbei erhaltene Rahm, als fettreicheres Erzeugnis, sich leichter auf Butter verarbeiten läßt. Die eigentliche Butterbereitung kann in Butterfässern mannigfaltigster Konstruktion erfolgen, meist aber dürfte sie, wenn die rohe Butter sofort weiterverarbeitet werden soll, in Butterfertigern, Maschinen, welche die Ausbutterung und das spätere Kneten in dem gleichen Gerät gestatten, vorgenommen werden.

Wenn gleich die Herstellung von Butter schon seit Jahrhunderten, damals freilich auf primitivere Art, geübt wird, so wurde die Buttererei nur rein empirisch gehandhabt, ohne daß man weiter den sich dabei abspielenden Vorgängen nachging. Erst, nachdem die Milchwirtschaft in den letzten 50—60 Jahren durch die Zuhilfenahme der Chemie und Physik eine naturwissenschaftliche Grundlage erhalten hatte, begann man, sich systematisch auch wissenschaftlich mit dem Butterungsvorgang zu beschäftigen. Angeregt wurde man besonders dazu durch die Frage, warum beim Stehen der Milch, auch in erwärmtem Zustande, sich niemals eine zusammenhängende Fettschicht ohne fremde Beimengungen, sondern stets nur eine mit Milchplasma durchsetzte Rahmschicht abscheidet, in der die einzelnen Fettkugelchen vollkommen getrennt voneinander liegen.

Eine der ältesten Erklärungen hierfür stammt aus dem Jahre 1840, wonach die Fettkugelchen von einer festen Hülle, der Haptogenmembran¹⁾, umgeben sein sollten, die ein Zusammentreten der Fettkugelchen verhindere, und, wie man annahm, aus Casein, dem damals allein bekannten Eiweißkörper der Milch, bestände²⁾. Als Stütze hierfür wurde angeführt, daß eine erschöpfende Extraktion des Fettes in roher Milch durch Äther erst möglich wäre, wenn die die einzelnen Fettkugelchen umgebende Hülle durch Alkali gelöst worden sei³⁾. Das Vorhandensein dieser festen Eiweißhüllen wurde von anderen Forschern⁴⁾ energisch bestritten, und das gelöste Eiweiß der Milch sollte an sich die Ursache dafür sein, daß die Fettkugelchen sich nicht miteinander vereinigen. Eine andere Deutung wird von Quincke gegeben, wonach den Fettkugelchen gelöstes Milchplasma, das sich auch durch öfteres Waschen nicht vollkommen entfernen läßt, adhäriere. Wenn diese konzentrierten Plasmahüllen den Fettkugelchen besonders fest anhaften, mußte es aber auch möglich sein, sie durch Fortschaffen der übrigen Milchbestandteile mit nachfolgender Extraktion des Fettes in reinem Zustand zu erhalten. Versuche nach dieser Richtung hin ergaben beim mehrfachen Waschen des

¹⁾ Ascherson 1840, zit. nach Rahn und Sharp, Physik der Milch 1928.

²⁾ Cameron, Chem. News 1875, S. 34.

³⁾ Béchamp, Bull. Acad. Méd. 20, 725 [1889].

⁴⁾ Soxhlet, Die landwirtschaftl. Versuchsstationen 19, 118 [1876].

Rahmes mit Rohrzuckerlösung eine schleimige Substanz⁵⁾, die mit den bisher bekannten Eiweißkörpern nicht identisch zu sein schien. Spätere Untersuchungen führten Abderhalden und Völtz zu der Ansicht, daß die Hüllen der Fettkugelchen wohl flüssig, aber verschieden von den Eiweißkörpern des Milchplasmas wären. Nun war bei den älteren Untersuchungen mit salzfreien Lösungen gearbeitet worden, wobei durchaus die Möglichkeit für die Ausfällung von globulinartigen Substanzen besteht. Eigene nach dieser Richtung hin unternommene Versuche ergaben eindeutig, sofern Rahm mit einer dem Milchplasma isotonischen Kochsalzlösung erschöpfend gewaschen wurde, die Anwesenheit eines den Mucinen nahestehenden Proteins, das wohl als die Hüllensubstanz angesehen werden kann. Hierfür sprachen auch die Befunde, die gelegentlich der Untersuchung des Zentrifugenschlamms erhalten wurden, wobei Grimmer und ich feststellen konnten, daß die Eiweißstoffe des Schlamms neben rund 36% Casein 64% eines Proteins enthalten, das nur Spuren von Tryptophan, geringe Mengen von Tyrosin und Glutaminsäure und gar keine Asparaginsäure enthält. Dieses Vorhandensein von Hüllen schleimartiger Natur erklärt auch die rasche Aufrahmung des Fettes in roher Milch, da hierbei die Fettkugelchen zu größeren traubenförmigen Gebilden mit relativ kleiner Oberfläche zusammenkleben. Beim Hocherhitzen verlieren, wahrscheinlich infolge Denaturierung des Eiweißes, die Hüllen ihre Klebekraft, so daß die einzelnen Fettkugelchen, die naturgemäß eine relativ größere Oberfläche als die eben beschriebenen Gebilde besitzen, nur langsam aufrahmen. Werden einer hocherhitzten Milch aber kolloidale Stoffe wie Gelatine oder Pepton zugefügt, die auch ein Zusammenkleben der Fettkugelchen ermöglichen, so wird die Aufrahmungsfähigkeit in günstiger Weise beeinflußt⁶⁾.

Die Erörterung dieses Fragenkomplexes war insofern notwendig, weil das Fehlen, bzw. Vorhandensein von Hüllen für die Deutung der Vorgänge beim Butterungsprozeß von besonderer Wichtigkeit ist. War früher angenommen worden, erst bei der mechanischen Erschüttierung der Butterungsflüssigkeit gingen die in flüssigem Zustand befindlichen Fettkugelchen in den festen über und wären damit infolge der entstandenen Klebekraft zur Butterbildung befähigt⁷⁾, so konnte später gezeigt werden, daß selbst bis über den Schmelzpunkt des Milffettes hinaus erwärmer Rahm noch Butter liefert⁸⁾. Von Storch mitgeteilte mikroskopische Untersuchungen bestätigten, daß das Fett in der Butter nicht eine zusammenhängende strukturlose Masse bilde, sondern großenteils meist die ursprünglichen Fettkugelchen wie im Rahm mit Hüllen umgeben enthält. Damit eilte er seiner Zeit eigentlich weit voraus, da seine Befunde als ein Beweis gegen die Anschauung angesehen werden müssen, wonach beim Buttern eine Umwandlung der Emulsion Fett in Wasser bzw. Plasma in eine Emulsion Wasser in Fett vor sich ginge. Diese Theorie der Phasenumkehrung wird besonders durch Palmer und Gortner zu begründen ver-

⁵⁾ Storch, Monatshefte für Chemie 18, 244 [1881].

⁶⁾ Rahn, Forschungen a. d. Gebiete der Milchwirtschaft 1, 133 [1921].

⁷⁾ Soxhlet, l. c.

⁸⁾ Hittcher, zit. nach Rahn, Die Butterbereitung, Handbuch der Milchwirtschaft, von Grimmer, Weigmann, Winkler, Bd. II, Teil 1, S. 47.

sucht. Neben der Beobachtung, auf Butter gepresstes Filterpapier würde fettig und zeige damit als kontinuierliche Phase das Fett an, führen sie als Hauptargument für eine Phasenumkehr beim Butterungsprozeß die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, die sich bei einer Emulsion nur nach der kontinuierlichen Phase richtet, an. *Rahn*, der wohl diese Beobachtungen als solche bestätigte, deutet sie aber anders, indem er darauf hinweist, daß infolge der starken Schaumbildung beim Butterungsprozeß naturgemäß eine Wegverlängerung für den elektrischen Strom eintrate, die eine Erhöhung des Widerstandes zur Folge habe. Das im butterungsfertigen Rahm in erstarrtem Zustande befindliche Fett spricht gleichfalls gegen den Gedanken einer Phasenumkehr, da ein solcher Rahm keine Emulsion, sondern eine Suspension, für die Phasenumkehrungen nicht möglich sind, vorstellt. Aus dem gleichen Grunde kann aber auch die Butter nicht als eine Emulsion von Wasser in Fett aufgefaßt werden, da auch hier das Fett in fester Form vorhanden ist. An Stelle der Phasenumkehrungstheorie setzt *Rahn* seine Schaumtheorie. Jedem Molkereifachmann ist bekannt, daß bei stärkerem Schäumen des Butterungsgutes eine größere Menge von fester Butter erhalten wird, als wenn nur eine schwache Schaumbildung stattfindet. Die in letzterem Falle wesentlich fettreichere Buttermilch kann durch weiteres Schlagen zu keiner neuen Butterbildung veranlaßt werden, d. h. nur das im Schaum befindliche Fett wird in Butter umgewandelt. Der Schaum ist nicht beständig, sondern verschwindet nach einer bestimmten Butterungszeit plötzlich, im gleichen Moment wird auch die gebildete Butter sichtbar. Schon frühere Arbeiten¹⁰⁾ hatten im Schaum eine Anreicherung von Eiweiß ergeben, das von *Rahn* als besonderer Schaumstoff charakterisiert wird. Beim heftigen Schlagen der Butterungsfüssigkeit werden große Mengen von Luft hineingearbeitet, so daß sie infolge ihrer geringen Oberflächenspannung zu schäumen beginnt. Nach dem Gesetz von *Gibbs* und *Thomson* reichert sich der eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bedingende Stoff an der Oberfläche an. Nun hat aber das Milchplasma nicht nur eine Grenzfläche gegen die Luft, sondern auch gegen die Fettkügelchen, deren Oberfläche in einem Liter Milch nach Berechnungen von *Fleischmann* mehr als 25 m² beträgt. Genau so, wie sich Schaum an der Grenzfläche Flüssigkeit—Luft anreichert, findet dieser Vorgang auch an den Fettkügelchen statt, dergestalt, daß sich um sie eine Hülle eines konzentrierten Kolloides bildet. Hierbei dürfte es sich vielleicht um eine lockere Bindung verschiedener zu dem Plasma in Beziehung stehender Stoffe handeln. Als solche kommen zunächst die Schleimhüllen der Fettkügelchen in Frage, weiterhin aber auch eine Substanz, die sich in Magermilch vorfindet, da auch diese bei geeigneter Behandlung imstande ist, große Mengen von Schaum zu bilden. Nach *Rahn* ist dieser Stoff möglicherweise der gleiche wie der die Fettkügelchen umgebende. Der Schaumstoff hat nun wie eine Reihe anderer Kolloide die Eigenschaft, an der Luft zu erhärten. Dieser Vorgang ist irreversibel, da sich einmal erstarrter Schaumstoff nicht mehr in der Milch löst, und mikroskopisch in Form von kleinen doppelwandigen Gebilden nachgewiesen werden kann. Beim Buttern hält der entstehende Schaum die Fettkügelchen ein und reißt sie an die Oberfläche, an der er sich ansammelt, mit. Allmählich beginnt der Schaumstoff zu ersticken, wird immer unelastischer, so daß er dem dauernden Auftreffen des Schlagwerkes im Butterfaß nicht mehr standhalten kann, er „bricht“. Die im Innern der zerstörten Schaumwände durch ihre nur außen erstarrte Hüllensubstanz zusammengeklebten Fett-

kügelchen werden jetzt von der ganzen Wucht des Schlagwerkes getroffen, da die elastischen Wände und die in Art von Luftpolstern schützende Luftsicht mit dem Zusammenfallen des Schaumes in Fortfall gekommen sind. Die Kügelchen werden zu größeren Klumpen zusammengepreßt, verlieren ihre bisherige Gestalt, werden Butter. Diese Auffassung steht mit den praktischen Beobachtungen im besten Einklang. Wird aber *Rahn* aus einer Vollmilch, die vor ihrer Entrahmung mehrere Stunden bei etwa 0° im Butterfaß behandelt worden war, der Verbutterung unterworfen, so kommt es bei diesem Rahm zu keiner Schaum- und kaum zu einer Butterbildung. Alle Bemühungen sind dementsprechend darauf gerichtet, die Schaumbildung so lange wie möglich zu erhalten und eine Wanderung des Fettes in den Schaum möglichst vollständig zu gestalten. Aus diesem Grunde werden die Butterungstemperaturen stets tief gewählt, weil hier die Beständigkeit des Schaumes größer ist als bei höheren. Alle in der Buttererei gebräuchlichen Butterfertiger oder Butterfässer erzeugen starken Schaum und arbeiten sehr erhebliche Mengen von Luft in das Butterungsgut hinein, weshalb sie auch stets nur zu einem verhältnismäßig geringen Anteil, etwa 40—50% ihres Gesamtvermögens gefüllt werden. In neuester Zeit sind *Mohr* und *Brockmann* in ausführlichen Arbeiten auf den Butterungsvorgang eingegangen. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen anderer Autoren erhielten sie auch bei mehrstündigem Ausbuttern von *Rahn* in einem vollständig gefüllten Faß Butter, stets aber nur dann, wenn der Rahm eine Reifung durchgemacht hatte, also gealtert war. Zu einer Steigerung der Oberflächenspannung kam es in diesem Falle in der Buttermilch kaum, die Hüllensubstanz mußte also den Fettkügelchen erhalten geblieben sein. Bei normaler Butterung in nur teilweise gefülltem Butterfaß, bei dem die übliche Schaumbildung eintrat, war stets in der Buttermilch eine Anreicherung oberflächenaktiver Stoffe zu verzeichnen, woraus sie folgern, daß die durch die Schaumlamellen gebildete neue Grenzfläche die Hüllensubstanz der Fettkügelchen anziehe und diese dann leicht zusammenkleben können.

Die ganzen Erkenntnisse über den Butterungsprozeß sind für die Praxis größtenteils bei der Konstruktion ihrer Apparate richtunggebend gewesen, und erst vor wenigen Monaten kam die Nachricht aus der Schweiz, daß Versuche über eine neuartige Form der Butterung erfolgversprechend verlaufen wären. Hierbei wird *Rahn* unter Einleiten von Kohlensäure unter Druck und gleichzeitiger starker mechanischer Erschütterung in 1—2 min verbuttert. Die bei der gewöhnlichen Rahmreifung auf bakteriellem Wege eingeleiteten physikalisch-chemischen Veränderungen der Butterungsfüssigkeit sollen hier auf rein chemischem Wege innerhalb weniger Minuten herbeigeführt werden, damit also jede Rahmreifung in Fortfall kommen. Damit kommt es aber auch zu keiner Aromabildung, wie sie sonst durch typische, dem erhitzten Rahm künstlich zugesetzte Bakterien hervorgerufen wird, und die Butter schmeckt tot und leer. Eine anormale Aromatisierung beispielsweise mit Diacetyl führt aber zu einer Herabsetzung der Haltbarkeit und damit Qualitätsminderung der Butter^{10), 11)}. Diese steht aber diametral zu den Bestrebungen unserer Molkereien, eine Ware zu erzeugen, die allen Anforderungen des Verkehrs an Menge und gleichbleibender Qualität entspricht. Die deutschen Molkereifachleute haben jeden von der Wissenschaft ihnen gezeigten Weg,

¹⁰⁾ *Notibohm*, Molk.-Ztg., Hildesheim 47, 317 [1933].

¹¹⁾ *Mohr u. Eichstädt*, Milchwirtschaftliche Ztg. 38, 165 [1933].

der zu einer Qualitätsbesserung führt, gern beschritten. Ein bezeichnendes Beispiel hierfür ist, daß die Produktion von Markenbutter in Deutschland heute wohl bereits über ein Viertel der gesamten Butterproduktion von über 400 000 t ausmacht. Die am 20. Februar d. J. in Kraft

getretene Butterverordnung läßt diesen Bestrebungen zur Schaffung von Markenbutter ihren besonderen Schutz angedeihen und beseitigt gleichzeitig mit einem Schlag die bisherige Vielheit der Buttersorten auf dem deutschen Markt. [A. 70.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über eine Apparatur zur Untersuchung von Fluoreszenzmaterialien insbes. für Fernsehempfänger.

Von MANFRED VON ARDENNE, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 8. Mai 1934.)

Die Untersuchung und Verbesserung von Fluoreszenzmaterialien für Erregung durch Kathodenstrahlen ist heute zu einer sehr wichtigen Teilaufgabe der Fernsehtechnik geworden, da sich heute die Braunsche Röhre auf der Empfangsseite praktisch durchgesetzt und die älteren mechanischen Zerlegungsmethoden verdrängt hat. Die an Fernsehbildern zu stellenden Anforderungen bringen es mit sich, daß die bisher üblichen Untersuchungsmethoden¹⁾ nicht mehr ausreichen. Die Bedingungen, die Fluoreszenzmaterialien für Fernsehempfängerröhren zu erfüllen haben, seien im folgenden kurz aufgeführt.

1. Das Verhältnis von physiologisch wirksamer Lichenergie zur erregenden Kathodenstrahlenenergie soll möglichst groß sein.
2. Die entstehende Farbe soll für das Auge möglichst angenehm sein und dasselbe möglichst wenig ermüden. Man wird zweckmäßig die Farbtöne zu erreichen suchen, die sich heute beim Film und der Photographie durchgesetzt haben. Also beispielsweise schwarz-weiße oder Sepiatönungen.
3. Auch nach längerer Erregung dürfen keine Wirkungsgradverschlechterungen oder Farbumschläge eintreten.
4. Das Fluoreszenzmaterial muß eine möglichst hohe Sekundäremission ergeben, falls nicht Metallaufsichtsschirme benutzt werden.
5. Die Nachleuchtzeit, d. i. die Zeit vom Augenblick der Erregung bis zum Abklingen der Leuchtstärke auf den ϵ -Teil soll kleiner sein als die für die Abtastung eines Bildes benötigte Zeit. Also bei der heutigen Normung kleiner als $1/25$ s. Bei zusammengesetzten Phosphoren muß diese Bedingung für jede der Komponenten erfüllt sein.
6. Weitere Eigenschaften, die Bedeutung haben, sind Sättigungseigenschaften, Empfindlichkeit gegen Streuelektronen geringerer Geschwindigkeit (Verlauf der Gradationskurve), Korngröße, Hitzebeständigkeit, Gasabgabe im Vakuum, chemische und physikalische Eigenschaften im Zusammenwirken mit dem Bindemittel.

Da die aufgezählten Eigenschaften zu einem großen Teil abhängig sind von der Geschwindigkeit und der Dichte der erregenden Elektronenströmung, ist es notwendig, die Untersuchungen so durchzuführen, daß möglichst die gleichen Verhältnisse bestehen, d. h. möglichst die gleichen Strahlströme und Anodenspannungen, wie sie praktisch in Fernseh-Kathodenstrahlröhren zur Anwendung kommen. Eine verhältnismäßig einfache Apparatur, die eine qualitative und zum Teil auch quantitative Beurteilung der meisten Eigenschaften ermöglicht, soll im folgenden angegeben und kurz beschrieben werden.

¹⁾ Vgl. insbesondere die von P. Lenard angegebenen bzw. beschriebenen Untersuchungsmethoden: Phosphoreszenz und Fluoreszenz, I. und II. Teil, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 23.

Das Schema der Anordnung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die Apparatur besteht aus einem Netzanschlußgerät und einem Entladungsgefäß besonderer Bauart. Die Untersuchungsmethodik läuft darauf hinaus, daß die von einer Glühkathode ausgehenden Elektronen über eine elektrostatische Lochelektrodenoptik²⁾ eine Fläche mit Elektronen beleuchten, auf der eine Reihe kleiner Nähpfchen verteilt sind, in die die zu untersuchenden Leuchtsubstanzen einzufüllen sind. Eine meist ausreichende Beurteilung gelingt durch Vergleich des zu untersuchenden Materials mit einem anderen, bekannten Material, von dem

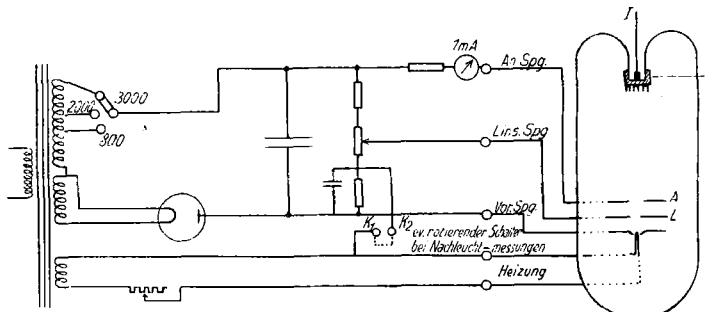


Abb. 1. Schaltung der Apparatur für die Untersuchung von Fluoreszenzmaterialien.

zweckmäßig eine größere Menge vor Beginn der Untersuchungen bereitgestellt wird. Zur quantitativen Beurteilung sind die bekannten, modernen Photometereinrichtungen, gegebenenfalls auch Farb-Photometer einzusetzen. Da das Fluoreszenzmaterial tragenden Nähpfchen sind auf eine durchbohrte und abgeleitete Metallfläche aufgesetzt. Durch elektrometrische Messung der Spannung zwischen der Hauptanode (A) und der erwähnten Ableitung (II) kann die Sekundäremission verschiedener Materialien verglichen werden. Hierzu ist es notwendig, daß das Fluoreszenzmaterial die Nähpfchen nur in dünner Schicht bedeckt und daß durch passende Einregelung der Elektronenoptik dafür gesorgt wird, daß immer nur ein Nähpfchen beleuchtet wird. Weitere Voraussetzung ist, daß im Rohr ein Druck von weniger als 10^{-5} mm Hg herrscht. Die Richtung des Elektronenstrahles auf die jeweils zu untersuchende Substanz geschieht von außen mit Hilfe eines Magneten.

Zur genauen Festlegung der Arbeitsverhältnisse ist es wünschenswert, die Elektronendichte des erregenden Kathodenstrahles zu kennen. Für diese Messung ist die Bohrung in der erwähnten Metallplatte vorgesehen. Diese besitzt einen bekannten Querschnitt. Die durch die Bohrung hindurchtretenden Elektronen treffen in das Innere einer Fangelektrode. Die letztere ist als am Boden geschlossene Röhre ausgebildet. Die Formgebung ist gewählt, um Meßfehler durch Sekundäremission an dem Metall möglichst auszuschalten.

²⁾ Vgl. beispielsweise M. v. Ardenne, „Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren“, Ztschr. Physik 1934, H. 3 u. 4, S. 251.