jenigen der titrierten Weinsäure und dem ersten, vom Bitartrat abgelaufenen Filtrat und fällt nach Hinzugabe von Borsäure die Oxalsäure durch Kalkessig.

In einer II. Mitteilung ändert Arminius Bau¹⁾ seine frühere Vorschrift, auf Vorrat hergestellten Kalkessig in vollständig gefüllten Flaschen gegen Luftzutritt geschützt aufzubewahren, dahin ab, den Kalkessig in nur lose verschlossenen Flaschen aufzubewahren und vor dem jedesmaligen Gebrauche frisch zu filtrieren, um eventuell abgeschiedenes Kalziumoxalat, welches sich aus der im Natriumazetat vorkommenden Oxalsäure bildet, zu entfernen.

Es folgen Verfahren, Oxalsäure, auch in kleinsten Mengen, in stärkehaltigen Rohstoffen nachzuweisen und Untersuchungen über den Einfluss einer Reihe unorganischer und organischer Salze auf die Bestimmung der Oxalsäure, welche ergaben, dass zumal schwefelsaure Salze und die des Magnesiums in grösserer Menge die Bestimmung der Oxalsäure vollständig verhindern.

Oswald.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Untersuchung der Butter und des Butterfetts.

Nachweis von Verfälschungen der Butter, insbesondere eines Zusatzes fremder Fette.

Zum Nachweis von Verfälschungen der Butter. Lucien Robin beschreibt sein Verfahren²⁾, welches sich auf den Nachweis von Margarine und Kokosfett in Butter bezieht. Es stützt sich auf folgende Feststellungen: 1. Verseifungszahl, 2. Menge der in Wasser löslichen Fettsäuren, 3. Menge der in 56,5%igem Alkohol, aber nicht in Wasser löslichen Fettsäuren. An Lösungen und Reagenzien werden benötigt: 1. Alkohol von 56,3—56,5%. 2. $\frac{1}{2}$ n-HCl mit demselben Alkoholgehalt. 3. Alkoholische Kalilauge (500 ccm absol. Alkohol + 80 ccm wässrige KOH (D. 1,35). 4. $\frac{1}{10}$ KOH. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt: 5 g Butterfett werden mit 25 ccm des alkoholischen KOH 5 Minuten unter Rückfluss in einem Messkolben von 150 ccm verseift; nach dem Abkühlen erfolgt Zusatz von 17 ccm H₂O, wodurch der Alkoholgehalt auf etwa 56,5% gebracht wird. Durch Titration des Laugenüberschusses mit $\frac{1}{2}$ n-HCl (Ind. Phenolphthalein) wird die Verseifungszahl festgestellt; nun fügt man so viel $\frac{1}{2}$ n-HCl hinzu, als der Gesamtmenge des KOH entspricht, schüttelt um und füllt nach dem Abkühlen auf 150 ccm auf und filtriert. Das Filtrat wird zu folgenden Feststellungen benutzt: a) 50 ccm werden mit $\frac{1}{10}$ KOH

¹⁾ Wochenschrft. f. Brauerei 36, 293 ff.; durch Chem. Zentrbl. 91, II, 160 (1920). — ²⁾ Ann. falsific. 5, 180 1912); durch Chem. Zentrbl. 83, II, 63 (1912).

titriert; verbrauchte $\text{ccm } \frac{1}{10}$ -Lauge $\times 0,6 \times 5,6$ entspricht der Fettsäuremenge aus 1 g Fett in Alkohol von 56,5% löslich, ausgedrückt in mg KOH (S. A.). b) 60 ccm werden nach Zusatz eines Kaffeelöffels voll Talkum mit H_2O auf das Volumen 220 gebracht. Der Inhalt wird 50–60 mal kräftig durchgeschüttelt und filtriert; vom Filtrat werden 200 ccm mit $\frac{1}{10}$ -Lauge titriert. Verbrauchte ccm $\times 0,6 \times 5,6 =$ Menge der aus 1 g Butterfett stammenden wasserlöslichen Fettsäuren, ausgedrückt in mg KOH (S. E.).

S. A. — S. E. gibt dann die aus 1 g Butterfett stammenden, wohl in 56,5%igem Alkohol, aber nicht in Wasser löslichen Fettsäuren, ausgedrückt in mg KOH. S. A. — S. E. = J. E. Eine Butter gilt nun mit Margarine gefälscht, wenn: S. E. kleiner ist als 5,9, das Verhältnis $\frac{\text{J. E.}}{\text{S. E.}} \times 10$ kleiner ist als 12,5 und das Verhältnis von $\frac{\text{V. Z.}}{\text{S. E.}}$ grösser ist wie 38. Eine Kokosfettfälschung ist erwiesen, wenn: a) S. E. kleiner ist als 5,9, b) $\frac{10 \text{ J. E.}}{\text{S. E.}}$ mindestens 12,5, c) $\frac{\text{V. Z.}}{\text{S. E.}}$ grösser ist wie 38. Die Grösse des Kokosfettzusatzes wird gefunden, wenn man den für $\frac{10 \text{ J. E.}}{\text{S. E.}}$ ermittelten Wert mit folgender Zusammenstellung vergleicht:

$\frac{10 \text{ J. E.}}{\text{S. E.}}$	% Kokosfett
12,5—15	10%
15 —20	25%
20 —25	20%
25 —30	25%
30 —35	30%
35 —40	35%

Der Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass $\text{S. E.} \times 4,8 =$ Reichert-Meisslscher Zahl ist, wodurch diese Grösse ohne Destillation bestimmt werden kann. Zur theoretischen Grundlage des Verfahrens bemerkt der Referent folgendes: Der Schwerpunkt der Beurteilung dürfte wohl im Ausdruck $\frac{10 \text{ J. E.}}{\text{S. E.}}$ liegen; die Grösse J. E.

kann analytisch als eine Art Analogon zu unserer Polenske-Zahl, S. E. als ein der R.-M.-Zahl ähnlicher Ausdruck angesehen werden, wobei aber die Titerwerte auf 1 g Ausgangsmaterial bezogen sind. Die Beurteilung beruht also darauf, dass eine Art Polenske-Zahl zu einer Art R.-M.-Zahl in rechnerische Beziehungen gebracht wird, genau wie wir das bei der Beurteilung der Zahlenwerte R.-M.-Z., P.-Z. und V.-Z. auch tun. Auf diesen Verhältnissen beruht ja die bekannte Polenskische Tabelle und die Juckenack-Pasternacksche «Differenz». Es muss schon aus diesen Gründen sehr bezweifelt werden, ob das Verfahren des Pariser Städt. Untersuchungs-Amtes

bezüglich seines Beurteilungswertes mehr leistet, als die Bestimmung der genannten 3 Zahlen nach unseren Methoden. Eine gewisse Vorsicht bei der Verwendung des neuen Verfahrens ist aber auch deshalb sehr empfehlenswert, weil es sich auf dem Prinzip von Grenzzahlen aufbaut, deren Aufstellung sich bisher gerade auf dem Gebiete der Butterfettchemie wenig glücklich erwiesen hat, besonders dann, wenn bestimmte Fütterungsverhältnisse die Zusammensetzung des MilCHFettes beeinflusst hatten. Den sicheren Nachweis von Pflanzenfetten in Butterfetten liefert nach den heutigen Erfahrungen in erster Linie die Bömersche Sterinazetatmethode in ihrer technischen Vereinfachung und Verschärfung über die Windaussche Digitonidfällung.

Über den Nachweis von Kokosfett in Butterfett mittels der Destillationsmethode von Polenske und der Phytosterinazetatprobe von Bömer¹⁾. Chr. Barthel und Klas Sondén²⁾ haben eine ausführliche kritische Arbeit veröffentlicht. Die Verf. waren von der schwedischen Landwirtschaftsdirektion beauftragt, diejenigen Methoden eingehend zu prüfen und zu begutachten, welche dem Nachweis fremder Fette, besonders von Kokosfett, in Butter dienen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Prüfungen: a) Baudouinsche Sesamöl-Reaktion, b) Refraktometerzahl, c) Polenske-Zahl, d) Phytosterinazetatprobe von Bömer, e) Fütterungsversuche. Den Ergebnissen, die im wesentlichen bereits bekannte Tatsachen und Erfahrungen bestätigen, ist folgendes zu entnehmen: In Mischungen von Butter und Pflanzenmargarinen waren mittels der Baudouinschen Reaktion Zusätze von 5—40% nachweisbar; zweifelhaft blieb das Prüfungsergebnis lediglich bei 2 Proben, die nur 5% Zusatz erhalten hatten. (Die meist schärfere Soltsiensche Probe wurde scheinbar nicht benutzt. Der Ref.) Bei der Besprechung der Refraktometerangaben wird auch eine Übersicht der Butterfettrefraktionen gegeben, die sich auf etwa 15700 Proben schwedischer Butter der Jahre 1904—1912 erstrecken. Darnach betrug die niedrigste Refraktion 40, die höchste 46,5, der Mittelwert 43,1. Durch weitere Übersichten wird die bekannte Tatsache bestätigt, dass Sommerbutter (Juni—Oktober) durchschnittlich höhere Refraktionen aufweist wie Winterbutter (November—Mai). Die Verf. halten die Refraktion für eine brauchbare Vorprobe. (Der Meinung, dass bei Refraktionen von 44 und darüber ohne weiteres die Abwesenheit von Kokosfett angenommen werden muss, ist bei einer kompensierbaren Grösse wie der Refraktion, nicht beizupflichten, wenn auch bei der Mehrzahl der Fälle wesentliche Kokosfettmengen nicht vorhanden sein werden. Der Ref.). Die Nachprüfung des Polenskischen Verfahrens an 62 reinen Butterfetten ergab, dass in keinem Falle die von P. aufgestellte Höchstgrenze erreicht wurde. Bei selbst hergestellten Mischungen von Butterfett mit Kokosfett war bei

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **41**, 643 (1902). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **27**, 439 (1914).

Zusätzen von 10⁰/₁₀ und mehr fast in allen Fällen ein Überschreiten der Polenskeschen Grenzzahl festzustellen, bei 5⁰/₁₀ igen Zusätzen wurde unter 7 Proben in 2 Fällen diese Grenze nicht erreicht. Die bei Fütterungsversuchen mit Kokoskuchen und Rübenblättern erzielten Ergebnisse bestätigen die bekannten Beobachtungen über Erhöhung der Polenske-Zahl, die in solchen Fällen bei Kokoskuchenfütterung eine Kokosfettfälschung vortäuschen könnte. Auffallend ist der Befund, dass bei Palmkernkuchenfütterung keine wesentliche Erhöhung der Polenske-Zahl beobachtet wurde. Erbsenfütterung scheint in geringem Maße die Polenske-Zahl zu erhöhen, während beim Füttern von Pferdebohnen lediglich eine kräftige Steigerung der R.-Meissl-Zahl festzustellen war. Die Verf. kommen auf Grund der Fütterungsversuche natürlich ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Polenskesche Methode nicht in allen Fällen zu einer sicheren Beurteilung der Butter ausreiche, dass eine solche in «letzter Instanz» erst durch die Bömersche Phytosterinazetatmethode ermöglicht werde. In den «Übersichten» sind zahlreiche Beleganalysen niedergelegt.

Eine Prüfung des Verfahrens von Shrewsbury und Knapp¹⁾ zur Bestimmung von Kokosfett in Butter und Margarine durch Raimund Ross, Joseph Race und Frank Maudsley²⁾. Das nachgeprüfte Verfahren beruht auf der Leichtlöslichkeit der Hauptmenge der Fettsäuren des Kokosfettes in einem Alkoholwassergemisch. Die gelösten Säuren werden mit ²/₁₀ Lauge titriert. Für Butter wurde als höchster Wert 32, im Mittel 28 gefunden. Die Nachprüfer stellten an einigen nicht englischen Butterfetten den Höchstwert 35,5 fest und bezeichnen das Verfahren als wahrscheinlich nützlich im Zusammenhang mit anderen; es sei aber nötig, genau nach der Vorschrift zu arbeiten. (Siehe folgende Arbeit!)

Ihre Beobachtungen an einigen Verfahren zur Bestimmung von Kokosfett und Butter in Butter und Margarine teilen Cecil Revis und E. Richards Balton³⁾ mit. Die Verf. haben folgende Verfahren nachgeprüft: a) das Polenskesche⁴⁾, b) das von Shrewsbury und Knapp (siehe oben!), c) das von Paal und Amberger⁵⁾, d) das A. Kirschnersche⁶⁾. Das Paal-Ambergersche wurde als zu schwierig ausführbar bald verlassen, von den Verf. auch als Methode von fraglichem Wert erachtet. Das von Shrewsbury und Knapp lasse verschiedene Irrtümer zu

¹⁾ Analyst **35**, 385 (1910). — ²⁾ The Analyst **36**, 195 (1911); durch Chem. Zentrbl. **82**, II, 205 (1911); cf. auch **81**, II, 1168 (1910). — ³⁾ The Analyst **36**, 333; durch Chem. Zentrbl. **82**, II, 728 (1911). — ⁴⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **7**, 273 (1904); vergl. diese Ztschrft. **44**, 777 (1905). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **17**, 23 (1909); vergl. diese Ztschrft. **49**, 645 (1910). — ⁶⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **9**, 65 (1905); vergl. diese Ztschrft. **44**, 811 (1905).

und es ist den Verf. nicht gelungen, damit übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Sie änderten die Methode etwas ab, fanden aber, dass sie auch in der neuen Form nicht so zuverlässig sei, wie die Polenskesche. Das Kirschnersche Verfahren ermöglicht zu unterscheiden, ob neben Kokosfett in Margarine auch Butterfett vorhanden ist, selbst wenn neben 75 % Kokosfett nur 2 % Butterfett nachgewiesen werden sollen. Bezüglich der Einzelheiten muss auf das Original hingewiesen werden.

Einen neuen Beitrag zur Butteruntersuchung liefern E. Carlinfanti und F. La Face¹⁾. Das zum Nachweis von Butterverfälschungen ausgearbeitete Verfahren beruht auf dem Kristallisationspunkte der Fettsäuren: 10 g geschmolzenes und filtriertes Butterfett werden mit 5 ccm höchstkonz. NaOH so lange geschüttelt, bis eine dichte Emulsion entstanden ist. Innerhalb 20 Minuten erhärtet die Mischung, ein Zeichen, dass die Verseifung beendet ist. Die Seife wird mittelst Erhitzen in 150 ccm H₂O gelöst und nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit 25 ccm H₂SO₄ (30 %) zerlegt. Die Fettsäuren werden in Äther aufgenommen. Man wäscht die ätherische Lösung 2—3 mal mit 3 ccm Wasser, trocknet mit CaCl₂ und verdampft den Äther. Nach 12stündigem Stehen bestimmt man den Beginn der Kristallisation der geschmolzenen Säuren unter Benutzung eines näher beschriebenen besonderen Apparates; die Temperaturablesung erfolgt mittels des Geisslerschen Thermometers. Es wurde festgestellt, dass Butterfettsäuren mit Schwankungen von 2—3 Zebntelgraden nach beiden Richtungen hin bei 35,5° kristallisieren. Aus den 3 beigelegten Tabellen ergibt sich, dass Kokosfett schon in Mengen von 5 % ein deutliches Sinken des Kristallisationspunktes bewirkt, während Oleomargarin umgekehrt eine Erhöhung verursacht. Gemische von beiden heben sich in ihrer Wirkung auf, so dass dann nur ganz grobe Verfälschungen mit der neuen Methode nachweisbar sind!

Eine kritische Nachprüfung der Methode Cesaros zum Nachweis von Kokosfett in Butter hat L. Stoecklin²⁾ ausgeführt. Die Methode von C. beruht auf dem mikropolarimetrischen Verhalten des Kokosfettes; sie eignet sich ausgezeichnet zur Unterscheidung von Kokosfett von irgend einem andern Fett, in gewissen Grenzen auch, um Kokosfett in Butter und andern Fetten nachzuweisen. Bei Butter liegt die Nachweisgrenze bei 10 %, wenn die Mischung in festem Zustand erfolgte, bei 25 %, wenn die Komponenten in geschmolzenem Zustand gemischt wurden. Unter 10 % ist der Nachweis des Kokosfettes zweifelhaft und unsicher.

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Talg aus gehärteten Fetten im Butterfett, das Konrad Amberger³⁾

¹⁾ Boll. Chim. Farm. 52, 431 (1913); durch Chem. Zentrbl. 84, II, 542 (1913). — ²⁾ Ann. falsific. 7, 223; durch Chem. Zentrbl. 85, II, 269 (1914). —

³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 31, 297 (1916).

angibt, beruht auf der Verschiedenheit der Löslichkeit der ätherschwerlöslichen Glyzeride des Butterfettes und der tristerinhaltigen Fette. Es ist schon lange bekannt, dass tristerinhaltige Fette sich aus gewissen Lösungsmitteln leichter abscheiden als Butterfette. Nach Bömer kommt im Talg neben Tristerin noch ein zweites, in Äther schwerlösliches Glyzerid vor, das β -Palmitodisterin; letzteres wurde in einer Menge von 4—5%, ersteres etwa zu 1—3% in Talg angetroffen. In Butterfetten kommen Tristerin und β -Palmitodisterin in so geringen Mengen vor, dass diese Menge bei bestimmter Versuchsanordnung keine, oder wenigstens nur geringe Abscheidungen aus ätherischer Lösung verursachen. Der Verf. hat jeweils 20 g Butterfett zu 65 cm Äther gelöst und nach 1—2 Stdn. die Abscheidungen festgestellt. Die Untersuchungen beziehen sich auf einige hundert Butterfette. In den meisten Fällen blieb die Lösung klar, in den andern entstanden sehr geringe Abscheidungen, die über 0,07 g nicht hinausgingen. Amberger hat dann durch Versuche festgestellt, dass unter den gleichen Lösungsverhältnissen Tristerin und β -Palmitodisterin, in kleinen Mengen (0,06—0,3 g) in 20 g Butterfett gelöst, Niederschläge erzeugen, die zwischen 0,19 und 1,1 g lagen. Vermischt man Butterfett mit 15% Talg, so bewirkt dieser Zusatz in der ätherischen Lösung Abscheidungen von 0,65—1,4 g. Die Abscheidungen nehmen mit dem Gehalt an Talg zu; es wurden festgestellt:

		Abscheidung:
Butterfett, ohne Zusatz		nicht
« + 10% Talg		0,35 g
« + 20% «		1,55 g
« + 30%		2,55 g
« + 40%		3,60 g
« + 50%		4,60 g

Amberger konnte auf diese Weise bei 22 Fetten, deren Zusammensetzung ihm unbekannt war, feststellen, ob sie mit Talg versetzt waren, wobei auch die Menge mit annähernder Genauigkeit angegeben werden konnte.

Das an sich schon einfache Verfahren, das vom Referenten mit gutem Erfolg nachgeprüft wurde, erhielt folgende endgültige Ausführungsform:

Von dem vollkommen klar geschmolzenen, 40—50° warmen Fette werden 31 g in einem warmen 100 cm Rundkolben abgewogen. Dieser wird mit Äther bis zur Marke aufgefüllt, durchmischt und gut verkorkt in ein Wasserbad von 15° gestellt. Nach einer Stunde wird nochmals durchgeschüttelt, worauf man den Kolben eine zweite Stunde im Wasserbad stehen lässt. Bei reinen Butterfetten entsteht hierbei kein, oder nur ein unbedeutender Niederschlag. Ein wägbarer Niederschlag wird auf einer weitlochigen, mit Filtrierpapier bedeckten Filterplatte von 4—5 cm Durchmesser unter sofortiger An-

wendung einer Wasserstrahlpumpe von der Ätherlösung rasch getrennt; geringe im Kolben zurückbleibende Teile des Niederschlages werden mit 3—4 *ccm* Äther, der 20 Vol. % Alkohol enthält, auf die Hauptmenge der Filterplatte gespült. Die Glyzeride lassen sich leicht quantitativ auf ein Uhrglas bringen und werden auf diesem nach einigen Stunden gewogen, oder man schmilzt sie und wägt nach dem Erstarren.

Ein Butterfett gilt dann mit nennenswerten Mengen Talg (15% und mehr) verfälscht, wenn der unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen erhaltene Niederschlag 0,4 *g* oder mehr wiegt. Bezüglich des Nachweises von gehärteten Ölen und Fetten in Butterfetten weist der Verf. darauf hin, dass bei gehärteten Fetten sich ätherschwerlösliche erst dann abscheiden, wenn der Härtungsprozess (Hydrierung) bis zu einem gewissen Punkt durchgeführt worden ist. So konnte Butterfett der Jodzahl 38,6 auf 24,6, Erdnussöl der Jodzahl 99,2 auf die Jodzahl 64,1 gehärtet werden, ohne dass dadurch Glyzeride entstanden waren, die eine Abscheidung zeigten. Diese kann nur erfolgen, wenn genügend grosse Mengen der ätherschwerlöslichen Glyzeride wie Tristerin, Oleodisterin, bezw. Palmitodisterin gebildet sind.

Die Bestimmung der Stearinsäure in Butterfett führen E. B. Holland, J. C. Reed und J. B. Buckley jr.¹⁾ nach dem bekannten Verfahren von Hehner und Mitchell²⁾ folgendermassen aus. 0,5 *g* der geschmolzenen, wasserunlöslichen Fettsäuren werden mit 50 *ccm* genau bei 30° gemessener Stearinsäurelösung (3 *g* in 1 l 95,25 %igem Alkohol) versetzt und diese bis zum Eintreten der klaren Lösung bei steigender Temperatur in gut geschlossenem Gefäss geschüttelt und dann sofort in Eiswasser gestellt zum Kristallisieren über Nacht. Am nächsten Morgen wird umgeschüttelt und mittags von der Flüssigkeit über dem Niederschlag möglichst viel abgehebert. Letzterer wird in Äther gelöst und nach dem Verdunsten desselben getrocknet und gewogen. Vom gefundenen Stearinsäuregewicht muss diejenige Menge abgezogen werden, die in jenem Alkoholvolumen enthalten ist, das von der abgeschiedenen Stearinsäuremenge nicht ganz konnte abgehebert werden.

Der Gehalt der unlöslichen Butterfettsäuren an Stearinsäure schwankte bei den verschiedenen Versuchsreihen (Mittelwerte) von 6,93—23,33 % je nach Fütterung (wenig Fett enthaltendes Futter, Zusatz von Rindertalg oder Palmöl) und wahrscheinlich auch nach Individualität und Laktationsperiode. Versuche mit Rindertalg und Palmöl ergaben 30,57, 31,4 und 8,91 % Stearinsäure. Im Hinblick auf diese hohen Stearinsäuregehalte in Butterfettsäuren, die wohl auf eine beabsichtigte Beeinflussung durch entsprechende Fütterung zurückzuführen ist, soll nicht unerwähnt bleiben, dass Hehner und Mitchell bei über

¹⁾ Journ. of Agric. Res. 6, 101, 131; durch Chem. Zentrbl. 87, II, 350 (1916).
— ²⁾ Analyst 21, 316; vergl. diese Ztschrft. 39, 176 (1900).

100 Butterproben entweder keine, oder nur ganz geringe Stearinsäureabscheidungen erhielten; hiermit stehen auch die Erfahrungen des Referenten im Einklang, die mit bayrischen Butterfetten gemacht wurden.

Eine Methode zur Bestimmung von Margarine in Butter haben M. Raffo und G. Foresti¹⁾ angegeben. Nach den Verff. ist ihre Methode, die auf der Viskositätsbestimmung beruht, den bisherigen Methoden vorzuziehen; sie arbeiten mit dem Ostwaldschen Viskosimeter und genau 4 ccm des ausgeschmolzenen und filtrierten Butterfettes, indem der Apparat in einen Thermostaten von 50° gestellt und nach 20 Minuten der Versuch ausgeführt wird. Die Ausflussgeschwindigkeit von Wasser betrug bei dieser Versuchsanordnung 32,6". Die Verff. geben für Butter und Margarine, bezw. für Mischungen der beiden, folgende Werte an:

	Ausflussgeschwindigkeit
reine Butter	66,4
Butter + 10% Margarine	68,4
« + 12% »	68,8
« + 14% »	69,8
« + 16% »	70,2
« + 18% »	70,4
« + 20% »	70,8
« + 30% »	71,6
« + 40% »	74,6
« + 50% »	76,4
« + 60% »	78,2
« + 70% »	80,0
« + 80% »	82,8
« + 90% »	85,0
Margarine	85,8

Das Verfahren soll den Nachweis von 10% Margarine ermöglichen; die Verff. stellen neue Versuche in Aussicht, durch welche die Verlässlichkeit der Methode nachgeprüft werden soll. (Solche Versuche werden wohl auch darüber Aufschluss geben, ob die Ausflussgeschwindigkeit für alle Butterfette und Margarinesorten eine konstante (66,4, bezw. 85,8) ist, bezw. innerhalb welcher Grenzen sie schwankt. Bei der ausserordentlich verschiedenen Zusammensetzung der heutigen Margarinesorten kann eine Konstanz der Viskosität, wenigstens innerhalb enger Grenzen, nicht ohne weiteres angenommen werden. Der Ref.).

Den Einfluss von Essigsäure auf die Konstanten von Butterfett hat Clarence Bahlmann²⁾ studiert. Eingehende Versuche ergaben, dass die Methoden zur Bestimmung des Butterfettes, die HCl und H₂SO₄ zur Abscheidung benutzten, keine Einwirkung auf

¹⁾ Gazz. chim. ital. **39**, II, 441 (1910); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 690 (1910). — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **7**, 680 (1915); durch Chem. Zentrbl. **86**, II, 798 (1915).

die Konstanten des Fettes haben, während Essigsäure die Refraktion bedeutend heruntersetzt.

Beiträge zur Unterscheidung der Butterarten haben F. Schaffer und Th. v. Fellenberg¹⁾ geliefert. Schaffer hat zur Unterscheidung von Rahmbutter und Vorbruchbutter die Schardingersche Methylenformalinreaktion [Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 5, 1113 (1902); diese Ztschrft. 49, 776 (1910)] vorgeschlagen. Buttermilch aus Rahmbutter entfärbt das Reagens, solche aus Vorbruchbutter nicht. Köstler (Landw. Jahrb. d. Schweiz 1911, 249) bemerkt, dass diese Enzymreaktion nicht in allen Fällen eine Unterscheidung ermögliche, da Zentrifugenmolkenbutter das Reagens auch entfärbe. Nach K. ist letztere von den oben genannten Buttersorten durch den niedrigeren Kalkgehalt der Asche zu unterscheiden:

	CaO in % der Asche		
	höchster	tiefster	Mittelwert
Rahmbutter, 11 Proben	22,83	20,07	21,29
Zentrifugenmolkenbutter, 6 Proben	12,87	10,19	11,91
Vorbruchbutter, 20 Proben	24,94	16,41	20,92

Pasteurisierter Rahm gab nach den Verf. bei ausreichender Pasteurisierung weder die Schardingersche, noch die Rothenfüssersche Benzidinreaktion. Die Verf. versuchten die Buttermilch aus 100 g und bestätigten den Köstlerschen Befund, besonders den geringen Kalkgehalt der Asche aus Zentrifugenmolkenbutter. Verhältnismäßig hoch war der Kalkgehalt der Asche aus pasteurisiertem Rahm (17,15 und 19,9 %). Die Gewinnung der Buttermilch zur Asche- und Kalkbestimmung geschieht nach Köstler wie folgt: Beiderseitig offene Glasröhren werden mit Butter gefüllt, auf einer Seite mit einem Gummistopfen verschlossen und die Butter im Wasserbad bei 50° geschmolzen. Nach dem Zentrifugieren nach Gerber stellt man die Röhren mit dem Stopfen nach unten in kaltes Wasser. Nach dem Erstarren des Fettes kann die Buttermilch vom Fett quantitativ getrennt werden.

Über anormale Butter und den Wert der chemischen Konstanten für ihre Beurteilung hat R. Droste²⁾ eine Abhandlung veröffentlicht. Der Verfasser bespricht die bekannten Schwierigkeiten der Beurteilung von Butter auf Grund der üblichen Kennzahlen (Refraktion, Verseifungszahl, Reichert-Meissl-Zahl, Polenske-Zahl) und warnt vor dem schematischen Beurteilen nach Grenzzahlen, besonders bei der Reichert-Meisslschen Zahl. Er weist auf die einzelnen Faktoren hin, durch die Schwankungen in der Zusammensetzung des Butterfettes bedingt werden (Haltung und Fütterung der Kühe, Laktationszeit, Witterungs- und Wärmeeinflüsse usw.). Französische Forscher [Bonn; Vuafart; Imbert, Durand und

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. 18, 1400; durch Chem. Zentrbl. 84, I, 2183 (1913).

²⁾ Pharm. Zentralhalle 54, 1265 (1913).

Germain; Brioux]¹⁾ behaupten auch, dass starke Übermüdung der Tiere und gewisse Erkrankungen, wie Maul- und Klauenseuche, das Milchfett so stark beeinflussen, dass es den Eindruck macht, als enthalte es Margarine (natürlich nur in Bezug auf Verseifungs- und Reichert-Meissl-Zahl, die in solchen Fällen auffallend nieder sind). D. weist noch auf die Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 2 (herausgegeben v. Gesundheitsamt), S. 56, hin, wo auch die Berücksichtigung aller Nebenumstände, wie Herkunft, sowie evtl. die Untersuchung von Kontrollproben empfohlen wird. Auch dieser Entwurf betone deutlich, dass die Untersuchung und Beurteilung der Butter und die Bewertung ihrer analytischen Konstanten nur durch einen mit allen in Betracht kommenden Verhältnissen gut vertrauten Nahrungsmittelchemiker erfolgen kann.

Nachweis und Bestimmung der Butter in anderen Fetten.

Über den Nachweis und die Charakterisierung von kleinen Mengen Kuh- oder Kokosbutter in den Speisefetten macht Alexander Leys²⁾ Mitteilungen. Findet man bei einem Fett eine Reichert-Meisslsche Zahl über 2 und eine Planchonsche Zahl über 0,25, so sind flüchtige Fettsäuren vorhanden, die von Kuh- oder Kokosbutter stammen können. Die Entscheidung, welches der beiden Fette vorliegt, wird durch Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf entschieden, wobei unter gleichen Verhältnissen Kokosfett weit mehr flüchtige wasserunlösliche Säuren liefert als Butterfett, während diese Säuremenge bei Oleomargarin (Rindsfett) sehr klein ist. Ausführung: Man verseift 5 g Fett, zersetzt die Seife durch Phosphorsäure und destilliert 110 *ccm* ab, wobei die flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren direkt auf dem Filter gesammelt werden. Hierauf gibt man 50 *ccm* warmes Wasser in den Destillationskolben und destilliert 300 *ccm* mit Wasserdampf ab, wobei man dasselbe Filter benutzt wie bei der ersten Destillation. Man bestimmt Gewicht und Säurezahl der übergegangenen wasserunlöslichen Säuren. Bei Verwendung von 5 g wurden folgende Mittelwerte gefunden:

	Gewicht der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren	deren Säurezahl
Kokosfett	0,824 g	302
Butterfett	0,165 »	256
Oleomargarin	0,056 <	200

Mit Hilfe dieser Werte kann der Gehalt von Oleomargarin an Kokos- oder Butterfett annähernd berechnet werden. (Unsere Methoden zur Bestimmung der Verseifungs-Reichert-Meisslschen und Polenske-Zahl führen zu demselben Ziel; Schwierigkeiten entstehen erst, wenn Gemische der beiden Fettarten vorliegen. Interessenten

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **26**, 210/11 (1913). —

²⁾ Ann. Chim. anal. appl **18**, 146 (1913); durch Chem Zentrbl. **84**, I, 2183 (1913).

solcher Bestimmungen seien auf eine diesbezügliche Arbeit des Referenten verwiesen ¹⁾).

Bemerkungen über die Bestimmung von Butterfett und Kokosfett in Margarine machen F. W. F. Arnaud und H. Hawley ²⁾). Das Verfahren von Cribb und Richards ³⁾ ist gut brauchbar, wenn mindestens 20 % Kokosfett vorhanden sind; unter 20 % ist die anzubringende Korrektur zu gross. (Nach meinen persönlichen Erfahrungen ist der Nachweis von Kokosfett in Margarine, wenigstens soweit sie dem deutschen Margarinegesetz entsprechen, nicht nur qualitativ, sondern meist auch quantitativ mit grosser Annäherung an den wirklichen Gehalt auf Grund der Bestimmung von Verseifungs-, Reichert-Meisslscher und Polenskescher Zahl möglich, vorausgesetzt, dass man bei der Bestimmung der letzteren technisch alle Fehlerquellen ausschaltet, vergl. Bemerk. S. 67 d. Ref.).

Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes der Butter.

Die Zusammensetzung des Butterfettes und die Wasserbestimmung in der Butter bespricht M. Siegfeld ⁴⁾). Der Verf. wendet sich gegen die Ansicht von Bengen ⁵⁾), welcher behauptet, dass die übliche Methode der Wasserbestimmung in Butter durch Feststellung des Trocknungsverlustes zu hohe Gehalte ergebe, weil auch andere Stoffe als Wasser (Glyzeride niedriger Fettsäuren, wie von Ameisen- und Essigsäure) mit verdunsten. B. empfiehlt deshalb, Fett und die fettfreie Trockenmasse zu bestimmen und deren Summe von Hundert abzuziehen, wodurch der Wassergehalt indirekt bestimmt sei. Siegfeld macht darauf aufmerksam, dass diese indirekte Methode Fehlerquellen in reichlicher Menge enthalte; so sei das Wägen der fettfreien Trockenmasse auf gewogenem Filter eine heikle Sache, und es sei sehr schwer, die Masse quantitativ auf das Filter zu bekommen, ferner sei eine Äther-Petrolätherlösung, ohne Fehler zu machen, gar nicht zu pipettieren. Ausserdem leide das B.sche Verfahren ja an denselben Fehlerquellen, wie das bisher gebräuchliche, da auch ersteres das Erhitzen und Trocknen nicht umgehen könne. Der Verf. hat zum Beweis für die Abwesenheit wägbarer Mengen flüchtiger Stoffe in Butterfetten verschiedene Fette bis zu 2¹/₂ Stunden bei Temperaturen zwischen 105° und 115° erhitzt, ohne andere Gewichtsschwankungen bekommen zu haben, als sie eben durch die Wägefehler bedingt sind. Auch der Versuch, aus Butterfett mit Wasserdampf wägbare flüchtige Stoffe zu gewinnen, verlief vollständig negativ.

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **14**, 169 und 176 (1907); vergl. auch diese Ztschrft. **49**, 634 ff. (1910). — ²⁾ Analyst **37**, 122 (1912); durch Chem. Zentrbl. **83**, I, 1787 (1912). — ³⁾ Analyst **36**, 327 (1911); durch Chem. Zentrbl. **82**, II, 727 (1911). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **34**, 330 (1910). — ⁵⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **15**, 587 (1908); vergl. diese Ztschrft. **49**, 512 u. 516 (1910).

S. hält nach seinen Versuchen die Frage, ob Butterfett flüchtige Bestandteile enthalte, als erledigt. (Wenigstens bei Fetten mit kleiner Säurezahl, bei Gegenwart grösserer Mengen freier flüchtiger Fettsäuren wird man einen gewissen Gewichtsverlust wohl annehmen müssen! D. Ref.)

F. König¹⁾ hat die von Rupp und Müller²⁾ angegebene Modifikation der Gottlieb-Röseschen Fettbestimmungsmethode auch für Butter empfohlen. Man wägt 1 g Butter auf einem Stückchen Pergamentpapier ab, rollt es zusammen, bringt es in ein 150—200 ccm fassendes Arzneiglas, fügt 9 ccm Wasser, 7 ccm Ammoniak, 10 ccm Alkohol, 10 ccm Äther und 20 ccm Petroläther zu und verfährt dann nach Rupp und Müller.

G. Bümming³⁾ hat das gewichtsanalytische Schnellverfahren von F. König nachgeprüft. Er bemängelt, dass durch den NH_3 -Zusatz etwaige freie Fettsäuren gebunden werden, wodurch die Fettbestimmung etwas zu niedrig ausfällt; ausserdem sei die vorgeschriebene Menge von 1 g Butter zu klein, bei grösseren Mengen aber das Trocknen des Fettes zu schwierig, weshalb die indirekte Fettbestimmung: Fett = Butter — (H_2O + fettfreie Trockenmasse) vorzuziehen ist.

Eine einfache Probe zur Bestimmung von Butterfett in Butter von James M. Doran⁴⁾: Etwa 10 ccm gleichmässig verührter Butter werden in einem etwa 15 ccm fassenden, graduierten Sedimentiergefäss einige Sekunden in einer Handzentrifuge zentrifugiert. Ist die Probe nicht genügend flüssig, so taucht man sie, soweit nötig, in Wasser von 40—45°. Nach dem Zentrifugieren stellt man das Buttersvolumen genau fest; nun fügt man etwa 5 ccm Gasolin hinzu, wendet das mit dem Daumen verschlossene Gefäss 2—3 mal vorsichtig um und zentrifugiert wieder. Man liest das Volumen des in Gasolin unlöslichen Teiles ab; die Differenz zwischen der ersten und zweiten Ablesung entspricht dem gesuchten Fettgehalt. Bei gleichmässigen Temperaturverhältnissen entstehen bei Vergleichsversuchen Unterschiede von höchstens 0,2 %.

Ein beschleunigtes Verfahren zur Wasser- und Fettbestimmung in Butter und Margarine hat A. A. Besson⁵⁾ angegeben. Verf. bemängelt, dass die üblichen Verfahren, Wasser und Fett in Butter oder Margarine zu bestimmen, zu lange dauern, und schlägt unter Benutzung des Huggenberg-Stadlingerschen Sapometers und einer Doppelschale⁶⁾ zum Erhitzen der Butter bei der Wasserbestimmung das folgende von ihm ausgearbeitete Verfahren vor: 1. Fettbestimmung: Etwa 5 g Substanz werden in ein Becherglas abgewogen, mit etwa 40 ccm HCl (2 Teile HCl

¹⁾ Apoth. Ztg. 29, 223 (1914); durch Chem. Zentrbl. 85, I, 1528 (1914). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 54, 428 (1915). — ³⁾ Apoth. Ztg. 29, 878 (1914); durch Chem. Zentrbl. 85, II, 1409 (1914). — ⁴⁾ Journ. Ind. End. Chem. 4, 841 (1912); durch Chem. Zentrbl. 84, I, 747 (1913). — ⁵⁾ Chem. Ztg. 39, 770 (1915). — ⁶⁾ Zu beziehen von Dr. H. Göckel, Berlin NW 6, Luisenstr. 21.

1,19 + 1 Teil H_2O) versetzt und einige Minuten lang auf einer Asbestplatte bis zur vollständigen Lösung des Kaseins gekocht. Nun spült man den durch Wasserzusatz und Aussenkühlung erkalteten Becherinhalt quantitativ in das Sapometer und löst das Fett, das noch nicht fest erstarrt sein soll, unter Nachspülen des Becherglases in etwa 100 *ccm* Äther. Sodann fügt man noch so viel Wasser, bezw. auch Äther hinzu, dass die ätherische Lösung genau zwischen der ihr zukommenden Skalenteilung liegt. Nach guter Durchwaschung des Sapometerinhaltes lässt man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, liest den oberen Skalenstrich der ätherischen Lösung ab und lässt ein bestimmtes Volumen derselben in einen gewogenen Kolben fließen, in dem nach dem Verdunsten des Äthers und nach $\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen des Rückstandes im Wassertrockenschrank das Fett gewogen wird. Erst jetzt liest man den unteren Skalenstrich des Äthervolumens im Sapometer ab. 2. Wasserbestimmung: Etwa 5 g Substanz werden in die innere Schale der oben erwähnten Doppelschale gebracht. Man erwärmt im Lufttrockenschrank direkt mit lebhafter Flamme auf 150—160°, welche Temperatur nach 20 Minuten erreicht werden kann; nach dem Erkalten wird gewogen. Die Arbeit enthält 5 Tabellen, welche sich auf die Genauigkeit der Ablesung des Volumens im Sapometer, auf Versuche über die Trocknungsdauer des Fettes und auf die Genauigkeit der Bestimmung des Wassers mit der Doppelschale und den bekannten Nickelschalen beziehen. Beide Bestimmungen sollen nach dem Verfasser innerhalb $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden ausgeführt werden können.

Zur Frage der Bestimmung des Wassergehaltes der Butter hat F. Bengen¹⁾ eine Abhandlung veröffentlicht. Die Ausführungen des Verfassers richten sich gegen die Besprechung eines von B. vorgeschlagenen indirekten Verfahrens der Wasserbestimmung in Butter [Prinzip: H_2O = angewandte Buttermenge — (Fett + fettfreie Trockenmasse)] durch Siegfeld²⁾, der die direkte Wasserbestimmung durch die üblichen Methoden bevorzugt und behauptet, die Mängel dieses Verfahrens haften ebenso dem indirekten an. (Durch die inzwischen erschienenen Entwürfe des Gesundheitsamtes — Heft 2, Speisefette und Speiseöle — ist die Frage für die Praxis zunächst erledigt, die Entwürfe halten nach wie vor an der direkten Wasserbestimmung fest, und die Streitfrage hat nur mehr rein wissenschaftliches Interesse. D. Ref.). S. auch S. 68 dieses Heftes.

Eine Methode zur Wasserbestimmung in Butter beschreibt A. C. D. Rivett³⁾. Die Methode beruht auf der Bestimmung des Azetylens, das sich durch Einwirkung des Wassers der Butter auf Kalziumkarbid entwickelt. Die mit dem Verfahren erzielten Resultate weichen von der üblichen Erhitzungsmethode um 0,2—0,3 % ab; es

¹⁾ Chem. Ztg. **34**, 149 (1910); vergl. auch diese Ztschrft. **49**, 516 (1910). —

²⁾ Chem. Ztg. **33**, 878 (1909). — ³⁾ Chem. News **104**, 261/63 (1911); durch Chem. Zentrbl. **83**, I, 950 (1912).

werden diese Differenzen dadurch erklärt, dass bei letzterer Methode ausser Wasser auch andere flüchtige Substanzen den durch Wägung festgestellten Gewichtsverlust bedingen. Wegen der Ausführung der Methode und des dazu dienenden Apparates sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zur Bestimmung des Nichtfettes der Butter schlägt Eugène Isnard¹⁾ folgende Arbeitsweise vor: 2—3 g Butter (= Q) werden in einem Porzellanschälchen mit 10 g Wasser geschmolzen und der Schaleninhalt dann in einen Scheidetrichter gebracht. Die Schale wird nochmals mit 10 *ccm* H₂O erhitzt und die Flüssigkeit ebenfalls in den Scheidetrichter gegossen. Nach dem Abkühlen spült man die Schale mit 20—30 *ccm* Äther nach, den man dann in den Scheidetrichter bringt. Nach gutem Durchschütteln und Absetzen filtriert man die wässrige Schicht mit den Kaseinflocken durch ein gewogenes und getrocknetes Filter und wäscht den Scheidetrichter mit H₂O nach, bis alle Kaseinflocken auf dem Filter gesammelt sind. Die klare ätherische Lösung bleibt in einem Schälchen der Verdunstung überlassen; der Fettrückstand wird in der üblichen Weise getrocknet und gewogen (= B). Der Filtrerrückstand wird mit Wasser und nachher mit Alkohol gewaschen und bei 80° 1 Stunde getrocknet und bleibt noch 2 Stunden über konz. H₂SO₄ im Vakuum stehen. Der Trockenrückstand wird als Kasein betrachtet (= C), das Filtrat vom Kasein liefert nach dem Verdampfen und Trocknen den aus Albumin, Laktose und Salzen bestehenden Rückstand (= P), aus dem nach der Veraschung bei Rotgluthitze aus (P — Asche) der Gehalt an (Laktose + Albumin) berechnet wird. Der Wassergehalt der Butter ist dann indirekt bestimmt durch: $Q - (B + C + P) = H_2O$. Derselbe Verf.²⁾ vereinfacht sein Verfahren zur Wasserbestimmung in Butter in der Weise, dass er die kaseinhaltige Unterschicht des Scheidetrichters quantitativ in eine gewogene Porzellanschale bringt und den Verdampfungsrückstand R (= C + P) nach dem Trocknen bei 80° wägt. Der Wassergehalt ist dann, bei Verwendung der schon oben benutzten Buchstaben: $Q - (B + R) = H_2O$. Nach dem Verf. ist es möglich, aus der Grösse von R zu erkennen, ob schlecht hergestellte, d. h. mangelhaft ausgeknetete Butter, oder lediglich durch Wasserzusatz gestreckte Butter vorliegt. (Nach Ansicht des Referenten ist das in vielen Fällen wohl möglich; bei gut ausgekneteten bayr. Buttersorten beträgt der Wert von R³⁾ etwa 0,8—1,1, bei stark topfiger Butter 2—3).

Einen Apparat und eine Methode zur Bestimmung der Härte von Butterfett beschreibt A. E. Perkins⁴⁾. Bezüglich

¹⁾ Ann. falsific. 7, 369 (1914); durch Chem. Zentrbl. 85, II, 954 (1914). — ²⁾ Ann. falsific. 7, 442 (1914); durch Chem. Zentrbl. 86, II, 1315 (1915). — ³⁾ Nach eigenem Verfahren bestimmt (Arnold). — ⁴⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 6, 136/41, Febr. 1914; durch Chem. Zentrbl. 85, I, 1224 (1914).

der Methode und des Apparates, der im wesentlichen aus einem mit einem elektrischen Lätewerk in Verbindung stehenden Penetrometer besteht, muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ein abgeändertes Essigsäurereagens für die Probe nach Valenta gibt A. E. Parkes¹⁾ an. Bei der Valentaschen Probe wird es als Nachteil empfunden, dass der Eisessig so leicht erstarrt; der Verfasser empfiehlt deshalb, Essigsäure von 99 % mit 10 % Propion- oder Buttersäure und 1—2 % Wasser zu versehen. Der Wasserzusatz erhöht den Trübungspunkt, die Fettsäure erniedrigt ihn, so dass bei geeigneter Wahl der Zusätze, wie im vorliegenden Falle, keine Verschiebung eintritt gegenüber den Versuchen mit 99 %iger Essigsäure. Die Feststellung des Trübungspunktes geschieht mit Butter oder einem anderen geeigneten Fette als Einheitssubstanz im Gemisch gleicher Teile Säure und Fett. Nach Foyer und Weston (Analyst 43, 3) soll ein Gemisch von Methyl- und Amylalkohol dieselben Vorteile bieten, wie das angegebene Säuregemisch. Der Verf. erwähnt noch, dass im Anschluss an die Bestimmung des Trübungspunktes nach Valenta auch der «Nachweis künstlicher Farbstoffe in Butter und Margarine» geführt werden könne, da sich diese Farbstoffe in der Essigsäure auflösen [vergl. Cornelison²⁾]. Man gibt zu dem Säure-Fettgemisch etwa 2 Tropfen verd. H_2SO_4 , schüttelt durch und lässt absetzen; bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe erscheint die H_2SO_4 gefärbt.

G. Cornalba³⁾: Die Borsäure in der Butter und ihr Nachweis. Der salzsaure wässrige Auszug wird mit 8—10 Tropfen Kurkumatinktur zur Trockne eingedampft, wobei der Rückstand gleichmäßig über den Boden der Schale zu verteilen ist. Bei Abwesenheit von Borsäure bleibt er bei dieser Behandlung gelb, bei deren Gegenwart entsteht eine eigenartige kirschrote Färbung. Handelt es sich um sehr kleine Borsäuremengen, so ist, wie folgt, zu verfahren: In einer Porzellanschale oder besser Quarzschale werden 20 g Butter mit etwas Soda vorsichtig verascht; die fast weisse Asche wird in heissem Wasser unter Zusatz von so viel HCl (10 %), dass deutlich saure Reaktion entsteht, aufgenommen und in eine Porzellanschale mit 80 mm breitem flachem Boden filtriert. Der auf dem Wasserbad erhaltene Abdampfrückstand wird mit 6—7 Tropfen Kurkumatinktur versetzt und wiederum zur Trockne verdampft, wobei der Rückstand gleichmäßig über den Boden der Schale zu verteilen ist. Hierbei tritt wiederum bei Borsäuregegenwart die erwähnte kirschrote Färbung auf, deren Stärke sich nach dem Borsäuregehalt richtet. Durch Versuche stellte der Verf. fest, dass sich 0,05—0,01 % Borsäure noch deutlich und sicher nachweisen lassen, während bei Abwesenheit von Borsäure lediglich eine eigenartige

¹⁾ Analyst 43, 87 (1918); durch Chem. Zentrbl. 90, IV, 91 (1919). -

²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 49, 627 (1910). — ³⁾ Boll. Chim. Farm. 54, 433 (1912); durch Pharm. Zentralhalle 55, 296 (1914).

Gelbfärbung entsteht. Bei einiger Übung kann der Borsäuregehalt mit grosser Annäherung geschätzt werden. Interessant ist die Mitteilung des Verf., dass nach diesem Verfahren Borsäure in Butterproben nachweisbar war, die nicht etwa absichtlich mit Borsäure versetzt waren, deren Gehalt vielmehr daher rührte, dass die Butter von Milch solcher Kühe stammte, deren Zitzen mit Borvaselin behandelt worden waren. Der Verf. macht auf die Folgen dieser Tatsache aufmerksam und spricht die Ansicht aus, es möchten die Zollämter mit Rücksicht auf diese Verhältnisse bei geringen Borsäuremengen keine Beanstandungen aussprechen.

W. Arnold.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur volumetrischen Bestimmung des freien Schwefels in Weichkautschukprodukten hat H. S. Upton¹⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, das aber nur dann einwandfreie Ergebnisse liefert, wenn die sonstige Zusammensetzung der betr. Kautschuksorte genau bekannt ist, oder wenn eine Probe zur Verfügung steht, die der zu untersuchenden sonst völlig gleicht; nur darf sie keine Spur freien Schwefels enthalten.

Es werden zwei Parallelbestimmungen mit der zu untersuchenden und der schwefelfreien Substanz — letztere als blinder Versuch — in der Weise ausgeführt, dass je 2 g derselben in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit Azeton bis zur Erschöpfung der schwefelhaltigen Probe extrahiert werden. Darauf befreit man die Lösung zunächst durch Destillation von der Hauptmenge und dann durch Trocknen bei 100° von dem Rest des Azetons. Den Rückstand nimmt man mit 25 bis 50 ccm 5%iger alkoholischer Kalilauge auf, erwärmt nach Aufsetzen eines kleinen Trichters, erhält 1 Stde. in gelindem Sieden, fügt nach Abspülen des Trichters 25—50 ccm ammoniakalische Chlorzinklösung hinzu und erhitzt wieder bis zum beginnenden Sieden. Während das nach der Gleichung: $4S + 6KOH = 3H_2O + K_2S_2O_3 + 2K_2S$ gebildete Kaliumthiosulfat unverändert bleibt, setzt sich das Kaliumsulfid in Zinksulfid, das sich ausscheidet, um, und letzteres wird durch die jetzt folgende Titration mit $\frac{1}{25}$ -Jodlösung und Stärke in essigsaurer Lösung — man fügt nach dem Erkalten erst Eisessig bis zur neutralen Reaktion, dann noch 3 ccm im Überschuss und schliesslich dest. Wasser bis zu einem Volumen von 200 ccm hinzu — nicht erfasst, man erhält so nur den Thiosulfatschwefel.

Um auch den Sulfidschwefel zu ermitteln, stumpft man die Flüssigkeit mit Ammoniak ab, säuert mit Salzsäure an und gibt noch einen Überschuss von 5 ccm der letzteren hinzu. Hierdurch wird das Zinksulfid zersetzt und der dabei entwickelte Schwefelwasserstoff wiederum durch Jodlösung gemessen. Der Endpunkt der Titration gibt sich in der Weise zu erkennen, dass die Blaufärbung 30 Sek. bestehen bleibt.

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **10**, 518 (1918); durch Chem. Zentrbl. **90**, II, 504 (1919).