Ueber die Halphen'sche Reaktion und ihren Werth für Butteruntersuchungen.

Von

Dr. B. Sjollema und Dr. J. E. Tulleken.

Mittheilung aus der Landwirthschaftlichen Reichs-Versuchsstation Groningen (Holland).

Bekanntlich wird bei der Margarinefabrikation oft Baumwollsaamenöl verwendet; es liegt daher nahe bei der Untersuchung von Butter auf fremde Fette auf dieses Oel zu prüfen. Die beste Reaktion, nämlich die von Halphen, tritt aber auch bei Butter auf, welche aus Milch von Kühen, die mit Baumwollsaamenmehl gefüttert worden sind, hergestellt ist.

Bei unseren Versuchen, durch welche, wir ermitteln wollten, wie stark die Halphen'sche Reaktion bei derartiger Butter auftreten kann, fiel es uns auf, dass die Farbe der Halphen'schen Reaktion beim Baumwollsaamenöl und bei Margarine anders ausfiel, als bei Butter von Kühen, die mit Baumwollsaamenmehl gefüttert waren; bei letzterer war die Farbe mehr purpurroth statt rubinroth. Dies veranlasste uns zu untersuchen, ob vielleicht die Farbe der Halphen'schen Reaktion beim Baumwollsaamenöl von zwei oder mehreren Farbstoffen hervorgerufen wird, von denen einer bei Baumwollsaamenmehl-Fütterung nicht in die Milch übergeht und somit auch nicht in der Butter auftritt.

Wir beabsichtigten diese Frage sowohl spektroskopisch wie chemisch zu untersuchen.

Die Ergebnisse unserer spektroskopischen Untersuchungen waren aber derart, dass die chemische Untersuchung alsbald aufgegeben wurde.

Die zu unseren Untersuchungen verwendete Butter wurde erhalten durch Verbuttern der Milch von zwei Kühen, die für den Tag und Kopf mit $3\frac{1}{2}$ kg Baumwollsaamenmehl, enthaltend 12,3 % Fett, gefüttert wurden und nur wenig Milch gaben, nämlich zusammen ungefähr 14 Liter im Tage.

Zuerst sei mitgetheilt, dass die Halphen'sche Reaktion sehr stark bei dieser Butter auftrat; ungefähr halb so stark wie sie oft von uns bei Margarine, bei deren Herstellung Baumwollsaamenöl verwendet war, beobachtet wurde.

In einem besonderen Falle, wie er bei unserer Butter vorlag, kann also die Halphen'sche Reaktion so stark in unverfälschter Butter auftreten, dass da, wo man einen solchen besonderen Fall nicht für ausgeschlossen halten muss, die Halphen'sche Reaktion in der Regel ein Beweis für die Anwesenheit fremder Fette in Butter nicht liefern kann, wenn die Reichert-Meissl'sche Zahl keine sichere Auskunft giebt.

Unter normalen Verhältnissen aber ist die Halphen'sche Reaktion bei Butter, welche von einer Baumwollsaamenmehl-Fütterung herrührt, nur sehr schwach¹⁾. Dies zeigten unsere Versuche mit Butter von Kühen, die täglich 2 kg Baumwollsaamenmehl erhielten und wenigstens 10 Liter Milch gaben.

¹⁾ Es scheint uns nicht angebracht, die Stärke der Reaktion in Procentzahlen auszu-

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren der bei der Halphen'schen Reaktion auftretenden Flüssigkeiten wurde die Butter benutzt, welche von den täglich mit $3\frac{1}{2}$ kg Baumwollsaamenmehl gefütterten Kühen herührte. Das bei dieser Butter erhaltene Spektrum (bei Auer-Glühlicht) wurde verglichen mit dem Spektrum von Baumwollsaamenöl. Es wurden drei Sorten Baumwollsaamenöl verwendet, die aber keine Unterschiede in den Absorptionsbändern zeigten. Unsere ersten Beobachtungen ergaben, dass bei der Butter nur ein Absorptionsband von λ 506—476 mit einem Absorptions-Maximum ungefähr bei λ 490, also auf der Grenze von grün und blau auftrat, während das Baumwollsaamenöl zwei Bänder lieferte, von denen das eine identisch mit dem der Butter, das andere aber von λ 565—535 mit einem Absorptions-Maximum ungefähr bei λ 550, also im Gelben, auftrat. Dieses Ergebniss liess erwarten, dass es möglich sein würde, die Halphen'sche Reaktion von Butter und Baumwollsaamenöl spektroskopisch zu unterscheiden. Es zeigte sich aber bei unseren weiteren Untersuchungen, dass das Auftreten der Absorptionsbänder von der Temperatur und von der Dauer des Erhitzens abhängt.

Es wurden deshalb bei unseren weiteren spektroskopischen Untersuchungen die Reaktionen immer genau unter denselben Temperaturverhältnissen gehalten und die Temperatur stets gemessen. Damit die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt werden konnte, ohne dass der Schwefelkohlenstoff sich verflüchtigte, wurden, besonders bei Erhitzung auf höhere Temperaturen, die Reaktionen in Druckfläschchen ausgeführt. Für Temperaturen bis 90° wurde in einem Wasserbade, für höhere Temperaturen in einem Oelbade erhitzt. Die niedrigste Temperatur, auf die erhitzt wurde, war 55° . Sobald die Farbe genügend stark war, wurde das Erwärmen unterbrochen und bei einem Theile der Flüssigkeit das Absorptionsspektrum untersucht und der andere Theil weiter erhitzt. Zur Ausführung der Reaktion wurden immer gleiche Volumen filtrirtes Butterfett, (bezw. Baumwollsaamenöl), Amylalkohol und 1 % Schwefel enthaltender Schwefelkohlenstoff verwendet.

Die folgenden Beobachtungen wurden mehrfach gemacht. Bei Erhitzung auf 55° C. gab das Baumwollsaamenöl nach 4 Stunden ein Absorptionsband im Gelben von λ 565 bis 535 mit einem Absorptions-Maximum von ungefähr λ 550. Dasselbe Absorptionsspektrum trat bei der Butter auf, aber erst nachdem längere Zeit erhitzt worden war. Bei längerem Erhitzen des Baumwollsaamenöles auf 55° erschien auch das zweite Band von λ 506 bis 476, dagegen schien die Dauer der Erhitzung für die Butter nicht genügend, um dieses zweite Band zum Vorschein zu bringen.

Es wurden dann beide Proben während sieben Stunden auf 65° erwärmt. Auch bei der Butter traten nun beide Bänder auf (Maximum des einen Bandes bei λ 550, des anderen bei λ 490). Die beiden Bänder hatten ungefähr dieselbe

drücken, denn bei Baumwollsaamenölproben verschiedener Herkunft tritt die Reaktion ebenfalls ungleich stark auf.

Stärke. Bei dem Baumwollsamensöl hatte aber die Stärke der Farbe so sehr zugenommen, dass nur das Band mit dem Maximum λ 550 wahrzunehmen war. Merkwürdiger Weise war aber das Band bei Durchsicht durch eine dicke Schicht nach links verschoben bis λ 590—564 mit dem Maximum bei λ 577.

Die Erhitzung wurde nun fortgesetzt unter Erhöhung der Temperatur auf 85 und 100°; für jede Temperatur während ungefähr zwei Stunden. Bei der Butter wurde das Band λ 490 allmählich stärker, als das Band λ 550. Wurde aber das Absorptionsspektrum einer dicken Schicht beobachtet, so war das Band λ 490 wegen Verdunkelung der rechten Hälfte des Spektrums nicht als ein einzelnes Band zu beobachten. Das Band im Gelben war dann nach links verschoben (bis λ 577), wie beim Baumwollsamensöl.

Schliesslich wurde noch während drei Stunden auf 110° erhitzt. Die Spektra von Butter und Baumwollsamensöl waren auch dann noch gleich. In starker Konzentration und bei breiter Spaltöffnung trat nur das Maximum λ 577 als ein scharfes Band auf; bei Verdünnung mit Amylalkohol war es verschoben und blieb das Maximum konstant auf λ 550. Weitere Verdünnung lässt auch das Band im Blauen (Maximum λ 490) als ein einzelnes Band erkennen. Bei noch stärkerer Verdünnung mit Amylalkohol verschwindet das Band λ 550 und bleibt nur das Band λ 490.

Als Ergebniss dieser Untersuchungen haben wir also zu verzeichnen:

1. Die bei der Halphen'schen Reaktion auftretenden Farbstoffe sind die nämlichen für Baumwollsamensöl und für Butter, welche bei Fütterung mit Baumwollsamensmehl gewonnen wird.

2. Bei Erhitzung auf niedrige Temperaturen (wie 55°) entsteht zuerst ein Absorptionsband im Gelben (Maximum bei λ 550), welches bei Beobachtung dicker Schichten nach links verschoben wird (Maximum bei λ 570). Bei längerem Erhitzen oder beim Erhöhen der Temperatur tritt ein zweites Band (Maximum bei λ 490) auf, das allmählich an Stärke zunimmt, dann aber bei Beobachtung dicker Schichten ohne Verdünnung wegen Verdunkelung der rechten Hälfte des Spektrums nicht mehr wahrzunehmen ist. Bei starker Verdünnung mit Amylalkohol tritt dann das Band mit einem Maximum bei λ 490 deutlich auf; das Band im Gelben hat dann zu sehr an Stärke verloren.

Referate.

Allgemeine Bestandtheile der Nahrungs- und Genussmittel.

Virgilio Ducceschi: Zur Kenntniss der aromatischen Gruppe im Eiweissmolekül. — Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. 1901, 1, 339—346.

Seitdem durch E. Schulze das Phenylalanin aus den Eiweisskörpern der Kürbissamen durch Salzsäure-Spaltung gewonnen war, lag es nahe, diese Verbindung auch in thierischen Eiweissstoffen zu suchen. Vor Kurzem hat nun Jochem (Zeitschr.