

ab, der sich bei Anwendung der Methode von F. Beilstein und Th. Grosset¹⁾ ergibt. Ähnliche Resultate werden jedoch gefunden, wenn das Aluminiumsalz direkt in Natriumzitrat gelöst und sofort titriert wird. Die Erklärung für diese Ergebnisse findet White darin, dass das Aluminiumsulfat des Handels nicht immer eine gleichmäßige Substanz ist, sondern oft in einem Teil freie Säure enthält, während ein anderer Teil aus basischem Salze besteht. In der wässrigen Lösung eines solchen Aluminiumsulfats wird eine Umsetzung der freien Säure und des basischen Salzes nur langsam erfolgen. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Methode von Beilstein und Grosset den Gehalt des festen Salzes an freier Säure ergibt, nicht aber die freie Säure in einer Lösung des Salzes, die einige Zeit gestanden hat.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Untersuchung von Butter und Margarine. Ausgehend von der Tatsache, dass Margarine in Deutschland 10 % Pflanzenfett (Sesamöl) enthalten muss, tatsächlich aber, je nach Güte und Jahreszeit weit mehr, nämlich 15 bis 40 %, enthält, hat A. Bömer²⁾ seine Phytosterinazetat-Methode³⁾ zum Nachweis von Margarinezusätzen zur Butter herangezogen. Einwandfreie Ergebnisse konnten von diesem Verfahren freilich nur dann erwartet werden, wenn ein Übergang des Phytosterins aus der Nahrung der Milchkühe in das Butterfett für ausgeschlossen gelten darf. Dass ein solcher Übergang in das Körperfett nicht stattfindet, hat schon C. Virchow⁴⁾ dargetan, für das Milch-, bzw. Butterfett hat Bömer in der vorliegenden Arbeit den Beweis hinzugefügt.

Aus den weiteren Untersuchungen des Verfassers an selbst bereiteten Mischungen von 5 verschiedenen Buttersorten mit 8 verschiedenen Margarinesorten ergab sich, dass bereits Zusätze von 10 % nachweisbar waren. Derartige Mischungen zeigten bei Anwendung von 100 g Fett bei der Phytosterinazetatprobe Schmelzpunkte von 117,3 bis 122,2°.

¹⁾ Diese Zeitschrift **29**, 73 (1890).

²⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 1018.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **41**, 643.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **41**, 645.

Die Mischungen mit 20 % zeigten Schmelzpunkte von 120,6 bis 128,7 °. Da die übliche Butterfarbe vielfach in Pflanzenöl gelöst zur Anwendung kommt, so war noch die Frage zu erörtern, ob hierdurch nicht der Margarinenachweis unsicher gemacht wird. Es ergab sich bei entsprechenden Prüfungen, dass die Menge der beim Butterfärben in die Butter gelangenden Pflanzenöle viel zu gering ist, um für sich allein einen positiven Ausfall der Phytosterinazetat-Probe herbeizuführen.

Dieses Bömer'sche Verfahren ist sowohl in seinen Grundlagen, als auch in seiner Anwendung auf die Butteruntersuchung von M. Siegfeld¹⁾ nachgeprüft worden. Auch er konnte bestätigen, dass Zusätze von Margarine, wie auch von Palmin, zur Butter in Mengen von 10 % durch die Phytosterinazetat-Methode mit Sicherheit erkannt werden können. Zur Isolierung des Unverseifbaren aus dem zu untersuchenden Fett wurden einige andere der in Vorschlag gebrachten Verfahren²⁾ nachgeprüft; sie standen alle hinter dem Bömer'schen zurück.

Die Erfahrung der letzten Jahre hat gelehrt, dass Kokosfett in immer steigender Menge zur Butterfälschung benutzt wird. Das Prinzip, das schon J. Wauters³⁾ und andere zum Nachweis von Kokosfett in Butter herangezogen hatten, ist von Ed. Polenske⁴⁾ zu einem exakten Verfahren ausgebildet worden. Dasselbe beruht auf der Scheidung der flüchtigen Fettsäuren in unlösliche und lösliche und unterscheidet sich in seiner Ausführung in keiner Weise von derjenigen bei der Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl, ist vielmehr nur eine weitere Ausnutzung derselben. Um übereinstimmende Werte zu erhalten, muss indessen nicht allein die folgende Vorschrift sehr genau befolgt werden, sondern es ist auch ganz besonders darauf zu achten, Grössen- und Formverhältnisse des Destillationsapparates, so genau als möglich, denen der Figur 23 (auf Seite 778) anzupassen.

In üblicher Weise werden 5 g klar filtriertes Butterfett, 20 g Glycerin und 2 cc Natronlauge (1 : 1) über der Flamme in einem 300 cc Kolben von Jenaer Glas verseift.⁵⁾ Die Seife wird in 90 cc vorher ausgekochten Wassers gelöst. Die Lösung muss vollständig klar und fast farblos, oder nur schwach gelblich gefärbt sein. Alle vertalgten und

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **7**, 577.

2) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 330; **41**, 645.

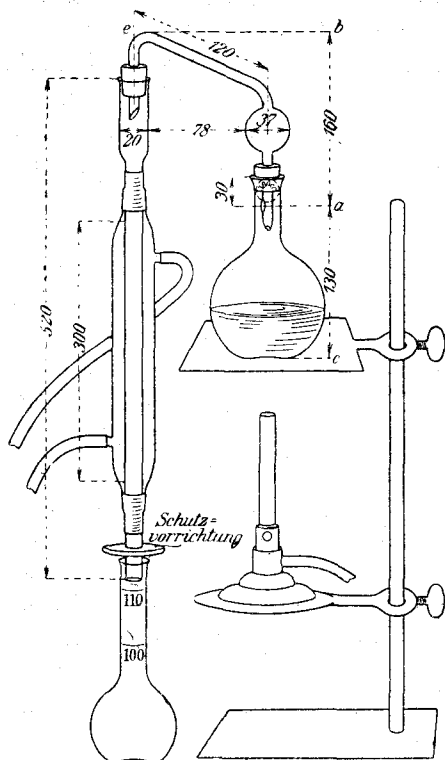
3) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 460.

4) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **20**, 545; Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **7**, 273.

5) Vergl. diese Zeitschrift **37**. A. V. u. E. 17.

ranzigen Fette, die eine braune Seifenlösung geben, sind daher von der Untersuchung auszuschliessen. Die auf etwa 50° erwärmte Seifenlösung

Fig. 23.



wird zuerst mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure (25 : 1000), alsdann mit einer Messerspitze voll groben Bimssteinpulvers versetzt und nach sofortigem Verschluss des Kolbens der Destillation unterworfen. Die Flamme ist zweckmäÙig schon vorher so zu regulieren, dass das Destillat von 110 cc innerhalb 19 bis 21 Minuten erhalten wird. Die Kühlung ist so einzurichten, dass das Destillat mit einer unter gewöhnlichen Verhältnissen von selbst sich ergebender Temperatur von 20 bis 23° abtropft.

Sobald das Destillat die Marke 110 der Vorlage erreicht hat, wird zunächst die Flamme entfernt und darauf die Vorlage sofort durch einen Maßzylinder von 25 cc Inhalt ersetzt. Ohne vorher das Destillat zu mischen, setzt

man den Kolben 10 Minuten lang so tief in Wasser von 15° , dass die 110 Marke sich etwa 3 cm unter der Oberfläche des Kühlwassers befindet. Nach Verlauf der ersten 5 Minuten bewegt man den Kolbenhals im Wasser mehrmals nur so stark, dass die auf der Oberfläche des Destillates schwimmenden Säuren an die Wandungen des Halses gelangen. Nach 10 Minuten stellt man den Aggregatzustand dieser Säuren fest; eine feste oder halbweiche, trübe, formlose Masse zeigt sich bei reiner Butter, klare Öltropfen deuten auf Kokosfettzusatz.

Nummehr wird das Destillat in dem mit Glasstopfen verschlossenen Kolben durch vier- bis fünfmaliges Umkehren desselben unter Vermeidung starken Schüttelns gemischt und durch ein glatt anliegendes Filter von 8 cm Durchmesser filtriert. Im Filtrat wird die Reichert-Meissl-

sche Zahl bestimmt. Nachdem das Destillat ganz abfiltriert ist, wird das Filter sofort dreimal mit je 15 cc Wasser, wodurch es jedesmal bis zum Rande gefüllt wird, gewaschen. Dieses Waschwasser wird zuvor zum dreimaligen Nachspülen des Kühlrohres, des Maßzylinders und des 110 cc-Kolbens benutzt. Wenn das letzte Waschwasser, von dem die zuletzt abfiltrierten 10 cc durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser neutralisiert werden müssen, abgetropft ist, wird derselbe Vorgang in gleicher Weise dreimal mit je 15 cc neutralem, 90-prozentigem Alkohol wiederholt. Die in den vereinigten alkoholischen Filtraten gelösten Fettsäuren werden alsdann, unter Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung, mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser bis zur deutlich eintretenden Rötung titriert. Die Zahl der zur Neutralisation verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Barytwasser stellt die vom Verfasser so genannte »Neue Butterzahl« dar.

Bei reiner Butter fanden sich für dieselbe Werte von 1,5 bis 3,0, bei reinem Kokosfett 16,8 bis 17,8. Es ergab sich ferner, dass bei reiner Butter die neue Butterzahl parallel mit der Reichert-Meißl'schen Zahl ansteigt. Es entspricht also jedem Werte der letzteren auch ein bestimmter Wert der ersteren, und findet man denselben überschritten, so ist der Beweis erbracht, dass der Butter Kokosfett zugesetzt ist. Die betreffenden Beziehungen sind in folgender Tabelle zum Ausdruck gebracht.

1.	2.	3.
Korrespondierende Zahlen		Höchst zulässige neue Butterzahl
Reichert-Meißl'sche Zahl	Neue Butterzahl	
20—21	1,3—1,4	1,9
21—22	1,4—1,5	2,0
22—23	1,5—1,6	2,1
23—24	1,6—1,7	2,2
24—25	1,7—1,8	2,3
25—26	1,8—1,9	2,4
26—27	1,9—2,0	2,5
27—28	2,0—2,2	2,7
28—29	2,2—2,5	3,0
29—30	2,5—3,0	3,5

Für die qualitative Beurteilung der Butter sind bis auf weiteres die Zahlen der Spalte 3 anzuwenden. Die Überschreitung um je 0,1 entspricht einem Zusatz von je 1 % Kokosfett.

Ein auf gleicher Grundlage beruhendes Verfahren beschrieben A. Muntz und H. Couden.¹⁾ Sie bilden den Quotienten aus dem Laugeverbrauch

1) Revue gén. du lait **3**, 352; durch Zeitschrift. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 41.

für unlösliche flüchtige Fettsäuren (etwa entsprechend der neuen Butterzahl) und für lösliche flüchtige Fettsäuren (etwa entsprechend der Reichert-Meissl'schen Zahl). Dieser Quotient beträgt bei reiner Butter 0,1 bis 0,15, bei Kokosfett 2,5 bis 2,8.

E. H. van Leent¹⁾ wendet gleichfalls ein ähnliches Prinzip an, ebenso A. Reychler.²⁾

L. Vandam³⁾ will in der Butter an Stelle der flüchtigen Fettsäuren die wasserlöslichen bestimmen. Es handelt sich also gewissermaßen um eine Ermittlung der Reichert-Meissl'schen Zahl unter Umgehung der Destillation. Der Verfasser stellt die 8-prozentige Verseifungslauge genau gegen 2,5-prozentige Schwefelsäure ein und verseift in einem 100 cc-Kolben, dessen Hals noch weitere 50 cc aufnehmen kann, 5 g Butter mit 25 cc Lauge. Nach dem Erkalten füllt er zur Marke auf und fügt die der zugesetzten Lauge entsprechende Menge der titrierten Säure hinzu. Durch Titration eines aliquoten Teiles der klar filtrierten Flüssigkeit mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge unter Verwendung von Lackmus als Indikator erhält man ein Maß für die Menge der vorhandenen löslichen Fettsäuren. Das Volumen der unlöslichen Fettsäuren ist zu ermitteln und bei der Berechnung des Resultates zu berücksichtigen. 16 Proben Naturbutter lieferten nach dieser Methode Werte, die nicht unter 20 sanken.

Der Verfasser⁴⁾ hat an seiner Methode noch eine Modifikation angebracht, bei der er die in verdünntem Alkohol löslichen Fettsäuren ermittelt. In dieser Form ist das Verfahren in erster Linie zum Nachweis von Kokosfett in der Butter bestimmt. 5 g Butter werden mit 25 cc 8-prozentiger Kalilauge verseift und nach einmaligem Aufkochen mit 50 cc Alkohol von 60 Volumprozent versetzt. Man gibt Wasser zu, füllt nach dem Erkalten bei 15° mit Wasser zu 100 cc auf und versetzt mit 25 cc Schwefelsäure, welche so eingestellt ist, dass die angewandten 25 cc Kalilauge genau abgesättigt werden. Die erhaltene Emulsion lässt man sehr langsam erkalten und einige Zeit bei 15° C. stehen, filtriert dann und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats mit $\frac{1}{2}$ -normaler Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als

1) Chem. Weekblad **1**, 17; durch Chemisches Zentralblatt 1903, II, 1139.

2) Bull. de la société chimique de Paris [3 sér] **25**, 143.

3) Annal. de pharm. de Louvain **7**, 195 und Bull. de l'assoc. belge des chimistes **15**, 457; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 221 u. 1135.

4) Annal. de pharm. de Louvain **7**, 201; durch Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs u. Genussmittel **5**, 221.

Indikator. Das Volumen des ausgeschiedenen Kaliumsulfates beträgt etwa 1,7 cc, dasjenige der unlöslichen Fettsäuren ermittelt man nach dem Auskochen mit Wasser und Lösen der erstarrten Fettsäuren in 10 cc Alkohol aus der Volumenvermehrung des letzteren. Unter Berücksichtigung dieser Korrekturen rechnet man das Titrierergebnis auf 5 g Fett um.

Man findet unter diesen Bedingungen für Kokosfett einen Verbrauch von 44,2, für Kuhbutter 10,9 und für Margarine 9,5 cc $\frac{1}{2}$ -Normal-Natronlauge.

Verdampft man die erhaltene alkoholische Lösung, behandelt die so gewonnenen Säuren mit heissem Wasser, löst den ungelöst gebliebenen Teil in heissem Alkohol und titriert, so findet man für je 5 g Fett einen Verbrauch an $\frac{1}{2}$ -Normal-Natronlauge bei

Butter	4,6—5,2 cc
Margarine	3,1 cc
Kokosfett	42,3 cc

F. Ranwez¹⁾ empfiehlt dieses Verfahren.

A. Juckenack und R. Pasternack²⁾ sind zu der Überzeugung gelangt, dass es den gegenwärtigen Verhältnissen auf dem Buttermarkt gegenüber viel mehr angebracht ist, wenige Proben gründlich, als zahlreiche Proben informatorisch zu untersuchen. Von diesem Gesichtspunkte aus streben sie eine Erweiterung der Fettanalyse an und haben den bisher üblichen Bestimmungen die exakte Ermittlung des Molekulargewichtes der löslichen flüchtigen und der unlöslichen nichtflüchtigen Fettsäuren hinzugefügt.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der zweitgenannten Gruppe werden 10 g Fett nach Leffmann und Beam³⁾ mit 40 g einer 5-prozentigen Glycerin-Natronlauge in einem etwa 300 cc fassenden Jenenser Kolben über freier Flamme vollständig verseift. Die flüssige Seife wird in einen Ammoniakdestillationskolben für Stickstoffbestimmungen nach H. Brémer⁴⁾ gebracht. Nach dem Erkalten fügt man 80 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) hinzu und destilliert die flüchtigen Fettsäuren in einem starken Wasserdampfströme ab. Gleichzeitig wird der Kolben, in dem sich die Seife befindet, mit einer kleinen Flamme erwärmt, so dass die Flüssigkeitsmenge im Destillations-

1) Annal. de pharm. de Louvain 7, 241; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 5, 222.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 7, 193.

3) Vergl. diese Zeitschrift 37, A. V. u. E. 17.

4) Vergl. diese Zeitschrift 42, 441.

kolben während der ganzen Destillation annähernd die gleiche bleibt. Hierbei werden etwa 300 cc Destillat aufgefangen. Die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit verdünnt man mit viel heissem Wasser und lässt erkalten. Sodann hebt man die auf der Flüssigkeit schwimmenden Fettsäuren ab, wäscht sie wiederholt in Wasser und löst sie in Äther. Die ätherische Lösung wird noch drei- bis viermal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Chlorkalzium getrocknet und im Wasserbade vom Äther befreit. Der letzte Rest Äther wird bei gelinder Wärme im Wassertrockenschrank verjagt. Annähernd je 2 g der Fettsäuren werden in einem Erlenmeyerkolben genau abgewogen und bei gelinder Wärme in Alkohol gelöst, dann mit Phenolphthalein versetzt und mit Normallauge titriert.¹⁾ Das mittlere Molekulargewicht dieser nichtflüchtigen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren, ergibt sich aus der Formel

$$M = \frac{1000 P}{K}$$

Hierin bedeutet M das gesuchte Molekulargewicht, P das Gewicht der angewandten Fettsäuren und K die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Normallauge.

Ein beliebiger Teil, je nach dem mutmaßlichen Gehalt des Destillates an flüchtigen Fettsäuren etwa 150 bis 300 cc, des durchgemischten, filtrierten Destillates wird unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge genau austitriert. Sodann wird die Flüssigkeit in einer flachen, gewogenen Platinschale (Weinschale) zur Trockne verdampft und der Rückstand im Weintrockenschrank bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Aus dem ermittelten Gewicht der Kalisalze und den verbrauchten Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge kann man das mittlere Molekulargewicht der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren berechnen.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Titrierlauge neben Kali in der Regel auch geringe Mengen Natron oder Kalk enthält. Den hierin liegenden Fehler kann man empirisch eliminieren, indem man 50 cc der betreffenden Lauge genau mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure neutralisiert, eindampft und wägt. Zieht man von dem erhaltenen

¹⁾ Ich weise darauf hin, dass bei Anwendung von Normallauge ein Titrierfehler von 0,1 cc eine Abweichung des Molekulargewichtes um 3,5 Einheiten bedingt. Vergleicht man mit der Grösse dieser Fehlerquelle die geringe Latitüde, welche die Verfasser für die betreffenden Molekulargewichte bei reiner Butter beobachteten, so sollte man erwägen, ob nicht lieber mit schwächeren Laugen zu titrieren wäre. L. G.

Gewicht 0,2000 g für das zugefügte Schwefeltrioxyd ab und dividiert man durch 50, so erhält man das mittlere Äquivalent der in der Lauge enthaltenen Basen. Bezeichnet man diesen Wert mit c, das gefundene Gewicht des fettsauren Salzes mit a und die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali mit b, so findet man das gesuchte Molekulargewicht M aus der Gleichung

$$M = \frac{(a-cb) 10000}{b} + 9.$$

Nach den bisherigen Erfahrungen der Verfasser scheinen die mittleren Molekulargewichte der Fettsäuren reiner Fette etwa folgende zu sein¹⁾:

	Flüchtige wasserlösliche Fettsäuren.	Nicht- flüchtige Fettsäuren.
Butter	95,0— 99,0	259,5—261,0
Schweinefett, deutsch u. amerikanisch	—	271,5—273,5
Kokosfett, nach verschiedenen Ver- fahren gereinigt	130,0—145,0	208,5—210,5
Gänsefett	—	} wie Schweinefett
Hammelfett	—	
Rindstalg	—	um 270,0
Baumwollsamöl, Sesamöl, Olivenöl	—	279,0—283,0
Margarine ohne Kokosfett	—	wie Schweinefett

Untersuchungen von Mischproben zeigten, dass es gelingt, mit Hilfe dieser Werte Verfälschungen von Butter mit Kokosfett oder Schweinefett, sowie von Schweinefett mit Kokosfett zu erkennen.

Die Verfasser erörtern in derselben Arbeit die Schlüsse, die man ziehen kann, wenn man die Ergebnisse der Bestimmung von Reichert-Meissl'scher Zahl und Verseifungszahl kombiniert.²⁾ Der Kürze halber bezeichnen sie den Wert Reichert-Meissl'sche Zahl minus (Verseifungszahl minus 200) als »Differenz«. Die Reichert-Meissl'sche Zahl des Schweinefettes und der Margarine ist bekanntlich nahezu Null, bei Butter erreicht sie Werte bis 32; andererseits beträgt die Verseifungszahl der beiden erstgenannten Fette 195, bei Butter

1) Juckenack und Pasternack haben später (Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 98) ausdrücklich Verwahrung dagegen eingelegt, dass sie die folgenden Werte als „Grenzzahlen“ aufgestellt sehen wollten. Sie sind nur das vorläufige Ergebnis der bisher von den Verfassern gesammelten Erfahrungen.

2) Vergl. hierüber auch C. Enoch. Zeitschrift f. öffentliche Chemie **10**, 85.

steigt sie bis 232. Die »Differenz« wird also bei allen drei genannten Fetten um Null schwanken¹⁾ und folglich wird eine Verfälschung von Butter mit Schweinefett oder Margarine an der »Differenz« nicht erkannt werden können. Wollen wir diese Gemische analytisch kennzeichnen, so müssen wir auf die eben zuvor geschilderten Verfahren zurückgreifen.

Eine Verfälschung muss jedoch bei der Bestimmung der »Differenz« in die Erscheinung treten, nämlich die mit Kokosfett und dem mit ihm verwandten Palmkernöl. Die Differenz des reinen Kokosfettes beträgt — 47, so dass bei kokosfetthaltiger Butter hohe negative Werte erhalten werden müssen.

Bei Mischungen von Kokosfett mit anderen Fetten liegt die Reichert-Meissl'sche Zahl immer erheblich höher, als wie sie sich durch Berechnung aus den Komponenten ergibt. Dies rührt daher, dass bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl des Kokosfettes nur ein erheblich geringerer Teil der vorhandenen flüchtigen Fettsäuren in die 110 cc Destillat übergeht wie bei der Butter, nämlich bei ersterem — wie die Verfasser zeigten — etwa 37 %, bei letzterer gegen 90 %.

A. Reinsch²⁾ berichtet über eine »anormale« Butter, die bei wiederholter Untersuchung folgende Werte lieferte:

	Erste Probe	Zweite Probe
Refraktometer-Anzeige . . .	+ 2,3	+ 2,5
Reichert - Meissl'sche Zahl	21,31	19,61; 19,78
Verseifungszahl	215,8	213,7; 214,0
Molekulargewicht der nicht- flüchtigen Fettsäuren	268,5	269,3; 268,9; 269,3; 269,4
Neue Butterzahl (Polenske)	1,6	1,3
Sesamöl	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar.

Nur die Polenske'sche Zahl war hier normal; alles andere sprach für Zusatz von Neutral Lard oder Oleomargarin. Dennoch war die Butter eine aus Mischmilch von 5 Kühen im Laboratorium vom Verfasser selbst ausgebutterte. Die von dem betreffenden Landwirt in den Handel gebrachte Butter hatte analoge Beschaffenheit. Diese Beobachtung führt den Verfasser zu der Vermutung, dass die Grösse des

1) Bei Butter liegt sie nach den bisherigen Erfahrungen der Verfasser zwischen + 4,25 und — 3,50.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 505.

Molekulargewichtes stärker variire, als Juckenack und Pasternack bisher fanden, und dass sie insbesondere von Faktoren abhängig ist, die ähnlich denjenigen, wenn nicht dieselben sind, welche die Reichert-Meissl'sche Zahl beeinflussen.¹⁾

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes ist nach Reinsch besonders darauf zu achten, dass die Fettsäuren sofort nach dem Verjagen des Äthers in Alkohol gelöst und titriert werden, da durch zu langes Stehenlassen der Fettsäuren zuweilen, wenn auch nicht immer, ein zu hohes Molekulargewicht gefunden wird.

Auch K. Fischer²⁾ beobachtete an Butter, die unter Aufsicht hergestellt war, ein Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren bis zu 272,2, bei einer Reichert-Meissl'schen Zahl von 17,6.

Ähnliche Anomalieen konnten A. Olig und J. Tillmanns³⁾ an einer grösseren Reihe Butterproben wahrnehmen, die sie im Laboratorium selbst aus Milch gebuttert hatten, die aus Holland — und zwar während der Monate Juni bis November — eingeführt war. Die Reichert-Meissl'schen Zahlen der untersuchten 22 Proben schwankten zwischen 20,9 und 32,6, die mittleren Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren zwischen 255,4 und 271,7. Ein Abhängigkeitsverhältnis beider Grössen von einander lassen die mitgetheilten Zahlen nicht erkennen.

Gelegentlich einer Untersuchung von Th. E. Thorpe⁴⁾ über englische Butter ergaben sich Schwankungen der mittleren Molekulargewichte der nichtflüchtigen Säuren von 257,8 bis 266,9. Im allgemeinen steigen die Molekulargewichte mit fallenden Werten für die Reichert-Meissl'sche Zahl.

Ich bemerke schliesslich noch, dass A. Lemoine⁵⁾ das Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren, wie sie sich bei der Bestimmung der Hehner'schen Zahl ergeben, zur Charakterisierung der Butter herangezogen hat. Er fand dasselbe im Mittel gleich 222, schwankend zwischen 220 und 223,6.

Die hier besprochenen neuen Untersuchungsmethoden sind in der königl. Untersuchungsanstalt München durch W. Arnold⁶⁾ einer umfassenden kritischen Prüfung unterzogen worden. Der Verfasser teilt zunächst ein kombiniertes Verfahren mit, welches — analog

1) Vergl. weiter unten S. 792.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 10, 335.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 728.

4) Journal of the chemical society of London 85, 248.

5) Sur un nouveau caractère chimique du beurre. Gilly 1901.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 10, 201.

einem älteren von Bremer¹⁾ — die Bestimmung aller in Betracht kommenden Konstanten, der Verseifungszahl, der Reichert-Meissl'schen, der Polenske'schen Zahl und des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren, in einer Operation vorzunehmen gestattet.

5 g Fett werden in einem 300 cc fassenden Schott'schen Kolben mit 10 cc derselben alkoholischen Kalilauge, wie sie Bremer vorschrieb, in der von diesem angegebenen Weise verseift. Nachdem die Verseifungszahl des Fettes festgestellt ist — wobei mit möglichst wenig Phenolphthalein zu arbeiten ist — versetzt man die alkoholische Seifenlösung mit 0,5 cc alkoholischer Lauge und 20 g Glycerin. Alkohol und Wasser des Kolbeninhaltes werden nun durch vorsichtiges Erhitzen der stark schäumenden Flüssigkeit über freier Flamme verjagt — meist genügen hierzu 8 bis 10 Minuten — der sirupöse Rückstand wird mit 90 cc ausgekochtem Wasser verdünnt, die so erhaltene Seifenlösung mit 50 cc der Polenske'schen Schwefelsäure (25 : 1000) zersetzt, worauf nach Zusatz von Bimssteinpulver gemäß den Angaben von Polenske 110 cc abdestilliert werden. Die weiteren Bestimmungen der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Polenske'schen Zahl erfolgen nach Polenske's Vorschrift.

Nach Beendigung der Destillation wird der die nichtflüchtigen Fettsäuren enthaltende Kolben bis fast zum Hals mit heissem destilliertem Wasser gefüllt; durch drehende Bewegung des Kolbens bewirkt man leicht eine sehr feine Zerteilung der verflüssigten Fettsäuren; man lässt diese sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammeln und beschleunigt ihre Erstarrung durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser. Die saure Flüssigkeit wird von dem Fettsäurekuchen abgegossen, der Kolben bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers mit destilliertem Wasser ausgewaschen, worauf man den zurückbleibenden Fettsäurekuchen durch Auffüllen des Kolbens mit heissem Wasser bis zum Hals nochmals verflüssigt. Die Fettsäuren werden wiederum aufs Feinste zerteilt und wie das erste Mal zum Erstarren gebracht. Man giesst die Flüssigkeit vom Säurekuchen ab, wäscht den Kolben mit destilliertem Wasser nach und nimmt die festen Fettsäuren mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird etwa drei Stunden lang mit Chlorkalzium getrocknet, filtriert und vom Filtrat der Äther abdestilliert. Man trocknet die Fettsäuren etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang bei 105° C., wägt sie möglichst verlustlos in einen Kolben ein und bestimmt in derselben Weise, wie bei der Untersuchung der Fette, ihre Verseifungszahl, das heisst man behandelt mit überschüssiger alkoholischer Lauge und titriert den Überschuss zurück.

1) Vergl. diese Zeitschrift 37, 720.

Man sieht, es wird hier nicht nach Leffmann und Beam, sondern in alter Weise das Butterfett mit alkoholischer Lauge verseift, weil man eben gleichzeitig die Verseifungszahl quantitativ ermitteln will. Dennoch ist es erforderlich, nachträglich Glycerin hinzuzufügen, weil man sonst wegen des niedrigeren Siedepunktes der Destillationsflüssigkeit erheblich zu niedrige Polenske'sche Zahlen erhalten würde. — Eine weitere prinzipielle Neuerung der Arnold'schen Arbeitsweise ist, dass die letzten Reste flüchtiger Fettsäuren aus dem Destillationsrückstand nicht durch Destillation im Dampfstrom, sondern durch Waschen mit heissem Wasser entfernt werden. — Schliesslich besteht noch eine Verschiedenheit gegenüber Juckenack und Pasternack darin, dass das Molekulargewicht durch Rücktitration bestimmt wird. Man vermeidet so Fehler, die aus der Neigung der freien Fettsäuren entstehen, im Laufe der Zeit oder beim Erhitzen lakton- oder anhydridartige Komplexe zu bilden. Auf diese Neigung ist die oben erwähnte Wahrnehmung von Reinsch zurückzuführen, nach welcher die Molekulargewichte von Fettsäuren, die nicht sofort verarbeitet werden, häufig zu hoch ausfallen.¹⁾

Arnold hat bei dieser kombinierten Arbeitsweise bei vergleichenden Untersuchungen für die Reichert-Meissl'sche und die Polenske'sche Zahl dieselben Werte erhalten wie nach Polenske's Originalverfahren. Für die Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren ergaben sich aus den eben erwähnten Gründen etwas niedrigere Werte wie bei der Titrierung nach Juckenack und Pasternack.

Bei der kritischen Bewertung der nach diesen Methoden zu erzielenden Ergebnisse hat der Verfasser in erster Linie die experimentell ermittelten Molekulargewichte der nichtflüchtigen Fettsäuren mit den theoretischen Werten verglichen, die er aus den übrigen Analysendaten berechnen lehrt. Die Ableitung dieser Rechnungsart kann ich hier nicht

¹⁾ M. Tortelli und A. Pergami (Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 9, 182 u. 204) zeigten, dass die auf Anhydridbildung beruhende Fehlerquelle ganz allgemein bei der Bestimmung von Säurezahlen von Fettsäuren zu berücksichtigen ist und besonders erheblich bei den Fettsäuren aus alten Fetten sich zeigt. Am meisten ist hieran die Ölsäure beteiligt, dann folgen Linol- und Linolensäure, ganz frei davon ist nur die Stearinsäure. Durch besondere Versuche suchen es die Verfasser wahrscheinlich zu machen, dass die Fettsäuren bereits in solcher anhydridischen, bzw. laktonartigen Form mit Glycerin vereinigt in den Fetten vorkommen, also nicht erst nach ihrer Abspaltung in dieselbe übergehen. Ich möchte hierzu bemerken, dass das doch ausschliesslich für laktidartige Derivate von Oxyssäuren möglich ist. L. G.

rekapitulieren; ich begnüge mich daher mit der Wiedergabe von Schlussformeln, die zum Teil von mir aufgestellt sind, indem ich den ganzen längeren Gang der Rechnung in eine einzige Formel zusammenfasste.¹⁾ Grundlegend für die ganze Rechnungsweise ist die Tatsache, dass — wenn man mit V die Gesamtverseifungszahl eines Fettes bezeichnet — die Säurezahl der in dem Fett enthaltenen Gesamtfettsäuren gleich

$$\frac{V}{1 - 0,0002258 V}$$

ist.

Für Fette mit geringem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren (Schweinefett, Rindstalg, kokosfettfreie Margarine, Oleomargarin etc.) ist das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren

$$\frac{56100 - 12,667 V}{1,0028 V - 1,1551}$$

Bei 35 untersuchten Fetten dieser Gruppe ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentell ermittelten Molekulargewichtsgrößen. »Der praktische Wert solcher Bestimmungen beschränkt sich demzufolge lediglich auf eine Bestätigung der Fettverseifungszahlen.« Nur wenn Fette dieser Gruppe mit Butterfett oder Kokosfett versetzt sind, ist das gefundene Molekulargewicht niedriger wie das theoretische, und man kann aus dem Auftreten eines solchen Unterschiedes das Vorhandensein derartiger Zusätze geradezu erkennen. Welcher der beiden genannten aber vorliegt, das lehrt die Molekulargewichtsbestimmung nicht; hierüber entscheidet vielmehr die Höhe der Verseifungszahl in Verbindung mit der Reichert-Meißl'schen und der Polenske'schen Zahl. Man kann also auch in diesem Falle von der direkten Molekulargewichtsbestimmung absehen, da sie für sich allein nicht genug, andererseits aber auch nicht mehr aussagt wie die drei eben genannten Konstanten allein.

Das mittlere Molekulargewicht lässt sich auch für Butterfett vorausberechnen. Die Formel, die ich aus dem vom Verfasser eingeschlagenen Gange der Rechnung ableitete, lautet

$$\frac{56100 - (12,667 V + 124,25 R + 203,09 P)}{V - (1,2655 R + 1,1175 P)}$$

¹⁾ Die Konstanten der Formeln sind natürlich abhängig von den gewählten Atomgewichten. Ich benutze, der Übereinstimmung halber, dieselben Werte, wie der Verfasser, die allerdings als ungewöhnlich bezeichnet werden müssen ($H = 1$; $KOH = 56,11$). Die Rechnungen sind streng richtig nur unter der vom Verfasser ausdrücklich hervorgehobenen und meist zutreffenden Voraussetzung, dass die betreffenden Fette keine wesentlichen Mengen freier Säuren enthalten. Der Gehalt der Fette an „unverseifbaren Stoffen“ ist — wie ich hinzufüge — gleichfalls vernachlässigt. L. G.

Hierin bedeutet V die Verseifungszahl, R die Reichert-Meisssche Zahl des Fettes und P diejenige Polenske'sche Zahl der Spalte 2 der oben abgedruckten Tabelle von Polenske, welche der um 13⁰/₀ ihres Wertes erhöhten Reichert-Meissschen Zahl entspricht. Wohlgemerkt, dieser letzte Wert ist ein theoretischer, aus einer Tabelle entnommener, und zur Vorausberechnung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren bedarf es an experimentellen Grundlagen demnach ausschliesslich der Verseifungszahl und Reichert-Meissschen Zahl.

Diese vorausberechneten Werte stimmen bei reiner Naturbutter, wie eine Nachprüfung an 44 Proben ergab, sehr gut mit den experimentell gefundenen überein.¹⁾ Diese Übereinstimmung besteht auch — wie übrigens theoretisch vorauszusehen — bei Mischungen von Butterfett mit Fetten der Gruppe I (mit geringem Gehalt an flüchtigen Säuren), während grössere Kokosfettzusätze an Abweichungen der experimentell bestimmten Werte nach oben erkannt werden können. Solche Zusätze können aber bereits aus der von Juckenack und Pasternack so genannten »Differenz« erkannt werden, die — und auch hierin besteht Übereinstimmung — andererseits kein Merkmal für die Zumischung von Fetten der Gruppe I darstellt. Zur qualitativen Beurteilung der Butter leisten also die Bestimmung der Reichert-Meissschen Zahl und der Verseifungszahl dasselbe, wie die Ermittlung des mittleren Molekulargewichtes der nichtflüchtigen Fettsäuren, die eben nicht mehr auszusagen vermag, wie die »Differenz«. Zur quantitativen Schätzung des Kokosfettzusatzes bedarf es dann nur noch der Polenske'schen Zahl.

Auch für reine Kokosfette lässt sich das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren aus Verseifungszahl, Reichert-Meissscher Zahl und Polenske'scher Zahl vorausberechnen, doch verzichte ich auf Ableitung der betreffenden Formel. Zwar könnte man auch hier aus dem vorausberechneten Wert und einem Vergleich desselben mit dem theoretisch gefundenen, Verfälschungen des Kokosfettes entdecken, aber es genügt andererseits hiefür bereits die Bestimmung der Refraktion, der Verseifungszahl und der Jodzahl.

Arnold kommt sonach zu dem Ergebnis, dass die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der flüchtigen Fettsäuren in allen

1) Von den vom Verfasser untersuchten Butterfetten lag das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren nur bei 40⁰/₀ innerhalb der von Juckenack und Pasternack mitgeteilten Grenzen. Bei unter Aufsicht ausgebutterten Proben fand Arnold Schwankungen zwischen 256,8 und 262,5.

Fällen entbehrlich ist, der Polenske'schen Zahl jedoch eine hohe Bedeutung zukommt. In Übereinstimmung mit A. Hesse¹⁾ und M. Siegfeld²⁾ fand er, dass genügende Übereinstimmung bei Bestimmung derselben nur dann erzielt wird, wenn stets Bimssteinpulver, und ferner Kolben von der vorgeschriebenen Grösse (300 cc) zur Verwendung gelangen. Im übrigen weisen die Ergebnisse der Nachprüfungen des Verfassers und der zitierten Autoren darauf hin, dass die normalen Werte der Polenske'schen Zahlen der oben abgedruckten Tabelle oder die zugehörigen höchst zulässigen Werte erhöht werden müssen.

Die sonst so vorzügliche Bömer'sche Phytosterinazetat-Probe führt nach Arnold bei kokosfetthaltigen Butterfetten nicht immer zum Ziel. Es liegt dies an dem geringen Gehalt des Kokosfettes an Phytosterin und dem hohen Gehalte des Butterfettes an Cholesterin. Mit Rücksicht hierauf würde es sich nach Arnold vielleicht empfehlen, für Butterfette den höchst zulässigen Azetat-Schmelzpunkt niedriger als 117° zu bemessen.

Unter den Erörterungen über die chemische Beschaffenheit der Butter und die Grundlagen ihrer analytischen Beurteilung haben in den letzten Jahren diejenige über holländische Molkereibutter einen sehr hervorragenden Platz eingenommen. Seit längerem war es aufgefallen, dass diese Ware, die in erheblichem Umfange nach anderen Ländern exportiert wird, besonders niedrige Reichert-Meislsche Zahlen aufwies, die den üblichen unteren Grenzwert von 24 bis 25 oft wesentlich unterschritten, und es waren namentlich in England und auch in Deutschland zahlreiche Beanstandungen wegen Margarinezusatzes ausgesprochen worden. Diesen gegenüber lagen jedoch bereits aus früherer Zeit von Seiten J. Munier's³⁾ Erfahrungen vor, nach denen derartige abnorme Werte bei zweifellos reiner holländischer Naturbutter namentlich in den Wintermonaten geradezu als Norm angesehen werden müssen.

Das ist nun durch eine Arbeit, die J. J. L. van Rijn⁴⁾ im Auftrage der niederländischen Regierung unternahm, im vollsten Umfange bestätigt worden. Zur Untersuchung gelangten zunächst 428 in den Monaten September bis Dezember unter Aufsicht hergestellte Butterproben. Dieselben stammten aus 36 verschiedenen landwirtschaftlichen

1) Milchwirtschaftliches Zentralblatt 1905. 1, 13.

2) Milchwirtschaftliches Zentralblatt 1905. 1, 155.

3) Diese Zeitschrift 21, 394.

4) Landwirtschaftliche Versuchsstationen 55, 347.

Betrieben der sechs nördlichen Provinzen Hollands. Bei 214 dieser Proben, also gerade der Hälfte, lag die Reichert-Meissl'sche Zahl unter 25. Die Häufigkeit der einzelnen Werte für die Reichert-Meissl'sche Zahl in jedem einzelnen Monat, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtzahl der in dem betreffenden Monat untersuchten Proben, geht aus folgender Tabelle hervor:

Reichert-Meissl'sche Zahl	September	Oktober	November	Dezember
18—20,9	1,9	6,0	4,5	0,0
21—22,9	16,8	20,5	13,9	4,3
23—24,9	33,4	52,6	26,4	11,8
25—26,9	35,3	14,7	27,5	40,6
27—28,9	11,7	6,2	23,2	34,3
29 und höher	0,9	0,0	4,5	9,0

Die Monatsmittel aller untersuchten Proben waren:

September	24,8
Oktober	23,7
November	25,2
Dezember	26,6

Der Verfasser erörtert die Ursachen dieser abnorm niedrigen Zahlen und findet dieselben weniger in der besonderen Art der Fütterung oder in der fortschreitenden Laktationsperiode, als vielmehr in dem in den nordholländischen Provinzen üblichen Weidegang des Viehes. Hierbei treten während der kühlen Herbstmonate infolge der ungünstigen Witterungsverhältnisse, denen das Vieh ausgesetzt ist, die niedrigen Zahlen auf; mit dem Übergang von der Weide zum Stall (etwa im November) zeigt sich dann wieder Erhöhung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren. In Bestätigung dieser Anschauung ergaben sich für 166 Butterproben aus den Provinzen Limburg und Nordbrabant, in welchen die Kühe das ganze Jahr im Stalle gehalten werden, Reichert-Meissl'sche Zahlen, die lediglich zwischen 28,3 und 33,0 schwanken.

Die Arbeit, welche auch noch in ausführlicher Weise spezifisches Gewicht, Refraktometerzahl, Verseifungszahl, Jodzahl und Hehner'sche Zahl heranzieht, schliesst mit folgenden Sätzen:

»Von neuem ist also durch diese Versuche mit grosser Sicherheit festgestellt, dass man allein auf Grund der chemischen und physikalischen Prüfung nicht das Recht hat, ein bestimmtes Urteil auszusprechen über die Reinheit einer Butterprobe, wenn nicht durch die Resultate der

Analyse Grenzen überschritten sind, weit niedriger als die Zahlen, welche bis dahin von den meisten Chemikern angenommen sind, oder wenn nicht durch eine qualitative Reaktion die Anwesenheit von Margarinebestandteilen sichergestellt ist. Die Grössen-Veränderungen in der Zusammensetzung der Butter schliessen für jeden Sachverständigen die Möglichkeit aus, sogar annähernd die Grösse der Fälschung einer Butter in Prozenten anzugeben, so lange der Weg abgeschlossen ist, um durch die Analyse einer Probe derselben Herkunft, deren Echtheit ausser Zweifel steht, die Zusammensetzung der ursprünglichen, ungefälschten Produkte kennen zu lernen.«

L. Th. Reicher¹⁾ konnte durch eine grössere Zahl (780) Untersuchungen, die sich auf die Jahre 1894 bis 1900 erstrecken und die sich auf Butter aus der Gegend von Amsterdam beziehen, gleichfalls das häufige Auftreten niedriger Reichert-Meissl'scher Zahlen feststellen und tritt van Rijn durchaus bei. Ebenso sind J. Clark²⁾ und A. Pagnoul³⁾ zu entsprechenden Ergebnissen gelangt. Auch W. Kirchner und R. Racine⁴⁾ hatten Gelegenheit, sich durch eigene Probenahme in holländischen Molkereien davon zu überzeugen, dass für Butter holländischer Abkunft eine Beanstandung wegen Margarinezusatzes lediglich auf Grund der Reichert-Meissl'schen Zahl unzulässig ist.

R. Racine⁵⁾ glaubt allerdings — im Gegensatz zu van Rijn — die Ursache der abnormen Beschaffenheit holländischer Butter weniger im späten Weidegang der Kühe und der damit verbundenen Ungunst der Witterung, als vielmehr in Fütterungsverhältnissen zu erblicken. Demgegenüber tritt A. J. Swaving⁶⁾ zwar van Rijn bei, meint aber doch, dass der späte Weidegang keine besondere Erniedrigung der Reichert-Meissl'schen Zahl veranlassen würde, wenn dem dürftigen Weidefutter Kraftfuttermittel beigegeben würden.

Ich erwähne im Anschluss hieran, dass M. Siegfeld⁷⁾ auf Grund einer kritischen Bearbeitung der Literatur, sowie eigener regelmässiger Untersuchungen an den Produkten von vier grossen hannoverschen

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1902, S. 125.

2) The Analyst 26, 113.

3) Bull. de l'assoc. chim. de sucrer. et distill. 19, 414; durch Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 5, 1134.

4) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 1238.

5) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 568.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 4, 577.

7) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 4, 433.

Molkereien, zu dem Ergebnis gelangte, dass Reichert-Meissl'sche Zahlen unter 24 auch in bedeutenden Teilen Deutschlands und in anderen Ländern zu gewissen Jahreszeiten keine Ausnahme, sondern die Regel bilden. Die Beibehaltung der Grenzzahl 24 geht also nicht an. »Es muss mit dem Prinzip der unter allen Umständen gültigen Grenzzahl gebrochen werden, und es müssen die zeitlichen und örtlichen Verhältnisse mehr berücksichtigt werden. Beispielsweise würde eine frische ostfriesische Butter mit der Reichert-Meissl'schen Zahl 23 im Monat November mit grosser Sicherheit als rein bezeichnet werden können, im Monat Mai mit eben so grosser Sicherheit als verfälscht.«

Auf Grund der vorstehend skizzierten Ergebnisse hatte sich die holländische Butter einige Zeit bei den deutschen Nahrungsmittelchemikern einer sehr wohlwollenden Beurteilung zu erfreuen; man hielt sich nicht für berechtigt, sie trotz ihrer niedrigen, meist zwischen 23 und 24 liegenden Reichert-Meissl'schen Zahlen zu beanstanden. Mittlerweile hat man jedoch eine andere Auffassung von diesen Dingen bekommen. Looock¹⁾, dem es aufgefallen war, dass die holländische Butter auf den dortigen Buttermärkten um 14 Pfennige pro Pfund teurer war, als in Deutschland, konnte feststellen, dass auf den Grenzmärkten in Holland eine Reihe von Händlern Butter in grossen Mengen zusammenkaufen, die Reichert-Meissl'sche Zahl derselben bestimmen lassen und dann so viel Margarine oder Neutral-Lard hinzusetzen, bis die Reichert-Meissl'sche Zahl gerade an der Grenze steht.

Zur Verhinderung der Einfuhr derartiger gefälschter Butter schlägt Looock vor, die Einfuhrerlaubnis von einem bestimmten Minimalwert für die Reichert-Meissl'sche Zahl, als welchen er 26 vorschlägt, abhängig zu machen. Mit Rücksicht darauf, dass Limburg und Brabant, die nach van Rijn Butter mit hohem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren produzieren, an der Einfuhr nach Deutschland sehr stark beteiligt sind, hält er diese Grenzzahl nicht für zu hoch.

Grossmann und Meinhard²⁾ bestätigen die Schilderung, die Looock von den Verhältnissen auf dem holländischen Buttermarkt gegeben hat. 15 Butterproben, die die Verfasser persönlich am 17. Mai in Eindhoven und Herzogenbusch einkauften, gaben sämtlich hohe Reichert-Meissl'sche Zahlen (29,5 bis 33,4) bei normaler »Differenz« und Molekulargewichten der nichtflüchtigen Fettsäuren von 258,8 bis 262,0. Demgegenüber hatten 15 Proben gleichzeitig von den

1) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 9, 393.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 237.

holländischen Grenzmärkten nach Deutschland versendeter Butter die bekannten niedrigen Werte für die Reichert-Meissl'sche Zahl aufgewiesen. Derartige niedrige Werte finden sich bei der holländischen Butter des Handels ganz allgemein, das heisst während des ganzen Jahres und nicht nur während der kritischen Zeit im Herbst, auf die allein man doch die Angaben von van Rijn beziehen kann. Die weitere Untersuchung dieser Proben zeigt relativ hohe positive »Differenz« und erhöhte Werte für das Molekulargewicht an nicht-flüchtigen Fettsäuren; es handelt sich bei ihnen also wohl um Zumischung von Neutral-Lard. Einige andere Proben mit Reichert-Meissl'schen Zahlen von etwa 25 zeigten normale »Differenz«, aber erniedrigte Molekulargewichtswerte, daneben wurden bei der Phytosterinazetatprobe Schmelzpunkte von mehr als 117° beobachtet; hier war also auch Kokosfett mit verwendet worden.

Um den Butterfälschungen in Holland entgegenzutreten, ist daselbst eine umfangreiche staatliche Kontrolle eingeführt worden¹⁾, über welche auch A. J. Swaving²⁾ Mitteilungen gemacht hat. Die unter Kontrolle stehende Butter ist mit einer Schutzmarke versehen, deren Signatur jederzeit aus den Akten festzustellen gestattet, welche Reichert-Meissl'sche Zahl die betreffende Probe bei ihrer unter Aufsicht erfolgten Herstellung besessen hat, so dass ein der »Stallprobe« analoger Vergleich ermöglicht ist. Die Kontrollbehörde veröffentlicht Vierteljahrsberichte über die Zusammensetzung der holländischen Butter aus unter Staatskontrolle stehenden Molkereien.

Diese Vierteljahrsberichte geben natürlich die beste Grundlage für die Beurteilung der holländischen Butter. Um sich aber schon vor dem Erscheinen derselben geeignete Grundlagen zu beschaffen, empfehlen A. Juckenack und Pasternack³⁾ den Untersuchungsämtern, regelmässig holländische Butter mit Kontrollmarke einzukaufen und die an diesen Proben gewonnenen analytischen Ergebnisse als Norm zugrunde zu legen. Im übrigen enthält die Arbeit ein sehr reichliches analytisches Material, welches zeigt, dass zu jeder Zeit aus Holland neben den Buttern von abnormer Zusammensetzung solche von normaler Beschaffenheit zu uns gelangt sind. Die Abnormitäten in der Reichert-Meissl'schen Zahl und so weiter sind also in der Regel nicht Folgen von

¹⁾ Berichte und Mitteilungen der Generaldirektion für Landwirtschaft des Ministeriums für Waterstaat, Handel und Gewerbe. 1904. No. 1. Butterproduktion und Butterkontrolle in den Niederlanden. Im Haag 1904.

²⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 80.

³⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 87.

Besonderheiten des holländischen Molkereibetriebes, sondern sie rühren von Verfälschungen her.

Mit Beziehung auf den Nachweis der Margarine in der Butter mit Hilfe der gesetzlich vorgeschriebenen Kennzeichnung durch Sesamölzusatz sind folgende Arbeiten zu erwähnen.

Bei gefärbter Butter wird nach J. Lauterwald¹⁾ die Baudouin'sche Probe unzuverlässig, so dass unter Umständen selbst Margarinezusätze von 20 % nicht mit genügender Sicherheit nachzuweisen sind. Dagegen erfolgt der Eintritt der Soltsien'schen Reaktion in genau derselben Weise, als wenn es sich um ungefärbte Butter handelt, da der Butterfarbstoff mit Sicherheit vom Zinnchlorür zerstört wird.

Auch G. Fendler²⁾ beobachtete — wie übrigens früher schon P. Soltsien³⁾ — dass bei Prüfung gefärbter Fette auf Sesamöl nach der amtlichen Vorschrift⁴⁾ diesen beim Ausschütteln mit Salzsäure der reagierende Bestandteil des Sesamöles mehr oder weniger entzogen wird. Der Verfasser empfiehlt für solche Fälle gleichfalls die Zinnchlorürreaktion. Festzustellen bleibt freilich noch, ob alle in Betracht kommenden, Salzsäure rötenden Farbstoffe durch Zinnchlorür entfärbt werden.

P. Lehnkering⁵⁾ weist darauf hin, dass notorisch reine Sesamöle die Baudouin'sche Reaktion in einzelnen Fällen mit so geringer Intensität zeigen, dass nur eine kaum wahrnehmbare Verfärbung zu beobachten ist.⁶⁾ Der Verfasser glaubt, dass sich hiernach die Bestimmung über die Prüfung von Margarine auf den vorgeschriebenen Sesamölgehalt⁷⁾ nicht mehr als zutreffend erweisen dürfte.⁸⁾

A. Kickton⁹⁾ weist darauf hin, dass bei vom Auslande her eingeführter Butter, die bereits dort eine Zumischung von Margarine erfuhr, die

1) Milch-Zeitung **31**, 788; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 611.

2) Chem. Revue über die Fett- u. Harzindustrie **12**, 10; durch Chemisches Zentralblatt **76**, I, 471.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **3**, 494.

4) Vergl. diese Zeitschrift **37**, A. V. u. E. 22.

5) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **9**, 436.

6) Vergl. auch M. Siegfeld, Chemiker-Zeitung **22**, 319.

7) Vergl. diese Zeitschrift **37**, A. V. u. E. 22.

8) Lehnkering übersieht hierbei, dass Sesamöl der geschilderten Beschaffenheit garnicht zur Kennzeichnung der Margarine benutzt werden darf, weil es der Bekanntmachung vom 4. Juli 1897 nicht entspricht. Diese verlangt unter Ziffer 2, dass das zuzusetzende Sesamöl auch noch nach Verdünnung mit dem 99-fachen Volumen Baumwollsamensöl bei der Baudouin'schen Probe eine deutliche Rotfärbung liefert.

L. G.

9) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 458.

Furfurolprobe gewöhnlich versagen wird, da doch im Auslande sesamölfreie Margarine leicht zu erhalten ist. In diesem Falle kann die Halphen'sche Reaktion noch gute Dienste leisten, da das Baumwollsamennöl auch im Auslande wegen seiner Billigkeit den grössten Teil des bei der Margarinefabrikation verwendeten Pflanzenöles ausmacht.¹⁾

Auch B. Sjollema und J. E. Tulleken²⁾ verfolgten den Gedanken, bei der Untersuchung von Butter auf fremde Fette die Prüfung auf Baumwollsamennöl heranzuziehen, weil dieses oft in der Margarinefabrikation verwendet wird. Die Halphen'sche Reaktion tritt aber auch bei Butter auf, welche aus Milch von Kühen hergestellt ist, die mit Baumwollsamennmehl gefüttert worden sind. Eine bei dieser Gelegenheit ausgeführte Untersuchung des Absorptionsspektrums des bei der Halphen'schen Reaktion auftretenden roten Farbstoffes ergab, dass die Lage der Absorptionsbänder von der Temperatur und Dauer der vorausgegangenen Erhitzung mit dem Reagens abhängig ist.

Eine Versuchsreihe über den Einfluss der Baumwollsamennmehl- und Sesamkuchenfütterung auf die Beschaffenheit des Butterfettes gab A. J. Swaving³⁾ Gelegenheit, die Halphen'sche und die Baudouin'sche Reaktion unter ausführlicher Inhaltsangabe der bisherigen Literatur kritisch zu besprechen.

Für die Halphen'sche Reaktion auf Baumwollsamennöl teilt Swaving die folgende neue, von G. Halphen selbst herrührende Vorschrift mit. 1 bis 2 cc des zu untersuchenden Fettes werden unter Hinzufügen von 1 bis 2 cc Amylalkohol und 1 bis 2 cc einer 1-prozentigen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff im kochenden Wasserbade in ziemlich weiten Reagiergläsern mindestens eine Stunde lang erwärmt. Die auftretende rote Farbe zeigt die Anwesenheit des Baumwollsamennöles an. In seiner ersten Mitteilung hatte G. Halphen⁴⁾ Erhitzen im Salzwasserbade vorgeschrieben. Als wesentliche Abweichung von dieser Arbeitsweise war von P. Soltsien⁵⁾ die Weglassung des Amylalkohols in Vorschlag gebracht worden. Doch hat er dies später⁶⁾

1) Baumwollsamennöl gelangt übrigens auch noch auf anderem Wege in die Butter. Man setzt es nach C. B. Cochran (Journal Franklin instit. 147, 85; durch Chemisches Zentralblatt 70, I, 709) dem auszubutternden Rahm zu, weil sich alsdann aus der Butter die Buttermilch nur schwer auswaschen lässt, so dass ihr Gewicht wesentlich erhöht wird. Über andere derartige „Buttervermehrer“ vergleiche man J. B. Weems und F. W. Bouska, Iowa agriculture college. Experiment station, Ames, Iowa Bulletin 52, S. 54.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 5, 914.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 6, 97.

4) Journ. pharm. chim. [6. sér.] 6, 390; durch Chemiker-Zeitung 21, R. 280.

5) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 5, 106.

6) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 7, 25.

wieder aufgegeben, indem er sich davon überzeugte, dass die Reaktion bei Gegenwart des Amylalkohols schneller eintritt und empfindlicher ist. E. Wrampelmeyer¹⁾ empfahl, die Gläschen, in welchen die Reaktion vorgenommen wird, während des Erhitzens mit einem Steigrohr zu versehen. A. Steinmann²⁾ will die Erhitzung des Reaktionsgemisches in zugeschmolzenen Röhren vornehmen, um Belästigungen durch den Geruch des Schwefelkohlenstoffes zu vermeiden.

Swaving fasst seine Erfahrungen mit dieser Methode in folgende Sätze zusammen: »Die Entfärbung des Baumwollsamensöles beeinflusst den darin vorkommenden wirksamen Stoff, welcher die Halphen'sche Reaktion hervorruft. Der wirksame Stoff büsst bei der Behandlung mit Tierkohle an Wirksamkeit ein. Dasselbe gilt für Butter, welche den wirksamen Stoff enthält, wenn derselbe von der Fütterung mit Baumwollsamensmehl herrührt. Die Farbenreaktion nimmt kurz nach dem Erkalten noch etwas an Stärke zu. Die Reaktion behält ihre Stärke monatelang bei, wenn die Lösung im Dunkeln aufbewahrt wird. Die natürliche Farbe der Butter ist ohne jede Bedeutung für die Farbenreaktion. Die Reaktion wird auf die Dauer in ihrer Stärke bedeutend beeinträchtigt, wenn die Lösung dem diffusen Tageslichte ausgesetzt wird. Das Sonnenlicht verringert die Reaktion, wobei Schwefelwasserstoff auftritt.«

Für den Nachweis des Sesamöles kommt ausser der Reaktion von Baudouin³⁾ noch diejenige von P. Soltsien⁴⁾ in Betracht. Das erforderliche Reagens ist die Zinnchlorürlösung des Deutschen Arzneibuches. 5 Teile krystallisiertes Zinnchlorür und 1 Teil Salzsäure werden zu Brei angerührt und dieser vollständig mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Man lässt absitzen und filtriert durch Asbest. 1 Raumteil dieses Reagenses wird mit 2 Raumteilen des zu untersuchenden Fettes einmal (nicht öfter) kräftig durchgeschüttelt und die Mischung durch Einhängen des Reagensglases in ein Wasserbad von 60 bis 70^o möglichst schnell zur Trennung gebracht. Sodann wird die Zinnchlorürlösung, so hoch sie im Glase reicht, in siedendes Wasser gesenkt. Bei Gegenwart von Sesamöl tritt karmoisinrote Färbung ein. Längeres Schütteln muss vermieden werden, da die bereits entstandene Färbung sich bei wiederholtem Schütteln mit dem Fette wieder verliert. Um

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 4, 25.

2) Schweizer Wochenschr. f. Chem. u. Pharmaz. 1901, S. 560; durch Chemische Revue über die Fett- u. Harzindustrie 9, 15.

3) Vergl. diese Zeitschrift 37, A. V. u. E. 22.

4) Pharm. Zeitung 43, 135; vergl. auch diese Zeitschrift 39, 723.

wenig Sesamöl nachzuweisen, wird verhältnismäßig mehr Fett mit dem Reagens behandelt.

Swaving's Versuche lehrten ihn, dass Soltzien's Reaktion besondere Vorsicht in der Ausführung verlangt. Das einmalige kräftige Schütteln kann oder muss auf ein einfaches Umschwenken im offenen Reagenrohr beschränkt werden. Längeres Erhitzen im siedenden Wasserbade beeinträchtigt die Stärke der Farbenreaktion, die sich — besonders bei sehr schwachen Sesamölzusätzen, wie 0,25% — am besten im auffallenden Licht beobachten lässt.

Was schliesslich die Ergebnisse von Swaving's Fütterungsversuchen betrifft, so ergab sich, dass der die Halphen'sche Reaktion bedingende Bestandteil des Baumwollsamensöls bei der Fütterung mit Baumwollsamensmehl unverändert in das Butterfett übergeht. Dieser Übergang findet innerhalb 24 Stunden statt und nimmt bis zu gewissen Grenzen bei steigender und bei anhaltender Fütterung mit Baumwollsamensmehl zu. Sobald die Fütterung aufhört, nimmt die Halphen'sche Reaktion des Butterfettes ab, doch dauert es einige Tage, bis sie vollständig verschwindet. Ganz anders lagen die Verhältnisse bei Sesamkuchenfütterung. Bei 2 Versuchen mit je 2 Kühen konnte der Verfasser in keinem Fall den wirksamen Stoff des Sesamöles, welcher die Baudouin'sche, beziehungsweise Soltzien'sche Reaktion hervorruft, in das Butterfett übergehen sehen. »Dass sich aber bisweilen bei oben genannten Reaktionen Farbenercheinungen zeigen, welche zu Täuschungen Veranlassung geben können, ist nicht zu leugnen; nach des Verfassers Erfahrungen aber treten die charakteristischen Farbenreaktionen auf Sesamöl auch bei den kleinsten Zusätzen dieses Öles zu reinem Butterfett so deutlich und so schnell hervor, dass eigentlich bei einiger Übung Irrtümer ausgeschlossen erscheinen.«

Nicht alle Forscher, die sich mit der Frage des Überganges des charakteristischen Sesamölbestandteiles in das Butterfett befassten, sind zu dem gleichen negativen Ergebnis gelangt. Diese Tatsache hat eine wesentliche Rolle bei einem, grosses Aufsehen erregenden Butterfälschungsprozess in Altona¹⁾ gespielt. Dort war ein Butterpacker, bei dem Butter wegen positiven Ausfalls der Sesamöl-Reaktion beschlagnahmt worden war, vom Schöffengericht freigesprochen worden, weil auf Grund der Sachverständigen-Gutachten die Herkunft der Reaktion aus dem Futter nicht als ausgeschlossen angesehen werden konnte. Die

¹⁾ Vergl. A. Reinsch. Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für das Jahr 1901, S. 14.

gesetzlich vorgeschriebene Kennzeichnung der Margarine mittels Sesamöls hatte also ihren Hauptzweck, eine Verfälschung der Butter mit Margarine leichter erkennen zu lassen, im vorliegenden Falle vollständig verfehlt.

Auf eine Wiedergabe der widerspruchsvollen Ergebnisse der erwähnten früheren Fütterungsversuche verzichte ich an dieser Stelle und begnüge mich mit dem Hinweis darauf, dass man eine solche in der hier besprochenen Arbeit von Swaving findet.

Von neueren Untersuchungen über den Einfluss des Nahrungsfettes auf das Milch-, beziehungsweise Butterfett erwähne ich nur diejenigen von O. Lemmermann und F. Moszeik¹⁾ über Fütterung mit Sesamkuchen, Erdnusskuchen und Palmkernkuchen, von A. Einecke²⁾ über Rüböl, Kokosnussöl und Leinöl, von S. Gogitidse³⁾ über Leinöl.

Die Erfahrungen, die er bei der refraktometrischen Untersuchung von mehr als 10 000 Butterproben sammelte, führten E. Baier⁴⁾ zu dem Ergebnis, dass gesonderte Grenzzahlen für Winter- und Sommerbutter empfehlenswert sind. Als solche empfiehlt er 43,0 bei 40° C. in den Monaten November bis Mai, und 45,0 bei 40° C. in den Monaten Juni bis Oktober. Die Firma Carl Zeiss in Jena hat auf des Verfassers Ersuchen ein entsprechendes Spezialthermometer mit doppelter Skala hergestellt.

Das dänische Versuchslaboratorium⁵⁾ hat aus 7834 über 4 Jahre sich erstreckenden Einzelbestimmungen folgende Mittelwerte für die Refraktometerzahl dänischer Butter bei 25° C. gefunden:

Januar . . .	50,5	Mai . . .	51,1	September . . .	52,6
Februar . . .	50,6	Juni . . .	51,1	Oktober . . .	52,8
März . . .	50,8	Juli . . .	51,6	November . . .	51,0
April . . .	51,0	August . . .	52,1	Dezember . . .	50,2

Auf der vierten Jahresversammlung der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker berichtete K. Farnsteiner⁶⁾ über die Vorschläge des Ausschusses zur Abänderung des Abschnittes Speisefette der Vereinbarungen. Die auf Butter sich beziehenden Teile dieses Referates bespreche ich im folgenden kurz. In Übereinstimmung mit den Ausführungen, die er bereits in einer besonderen

¹⁾ Landwirtschaftliche Jahrbücher **32**, 626.

²⁾ Mitteilungen der landwirtschaftlichen Institute der kgl. Universität Breslau **2**, 559.

³⁾ Zeitschrift f. Biologie **45**, 353.

⁴⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 1145.

⁵⁾ Milchzeitung **29**, 385; durch Chem. Zentralblatt **71**, II. 292.

⁶⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 51.

Abhandlung¹⁾ niedergelegt hat, empfiehlt Farnsteiner dringend, von dem Gebrauche von Spezialthermometern²⁾ abzusehen und sich an deren Stelle gewöhnlicher, die Temperatur anzeigender Thermometer zu bedienen. Für die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl ist das von H. Leffmann und W. Beam³⁾ ausgearbeitete Verfahren der Verseifung mit Glycerin-Natronlauge unbedingt der Verseifung mit alkoholischem Kali vorzuziehen. Wird genügend reines Glycerin angewendet, so ist auch die Korrektur für den blinden Versuch nur unerheblich. Zu den Methoden von Juckenack und Pasternack⁴⁾, sowie von Polenske⁵⁾ äussert sich Farnsteiner dahin, dass zunächst noch Erfahrungen über das Verhalten abnormer Butter zu sammeln sind. Für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren kann es heute schon als erwiesen gelten, dass es nicht jene Konstanz besitzt, die man anfänglich voraussetzte. Besonders wichtig wäre es auch, nachdem G. Baumert und Fr. Falke⁶⁾ nach Kokosölfütterung Butter erzielten, die im Mittel eine Verseifungszahl von 237, eine Reichert-Meissl'sche von 20 aufwies, zu prüfen, wie sich die Polenske'sche Zahl nach derartiger Fütterung ergibt.

Die Frage nach dem Fett- und Wassergehalt der Butter ist durch die Verordnung vom 11. Mai 1902⁷⁾ erledigt.

Was schliesslich die Beurteilung der Butter auf Grund der Reichert-Meissl'schen Zahl und der Verseifungszahl betrifft, so hebt der Verfasser die Schwierigkeiten hervor, die sich mit Beziehung auf die grosse Variabilität dieser Werte und ihre Abhängigkeit von Haltung, Fütterung und Anzahl der Kühe bieten. Von der Aufstellung einer bestimmten Grenzzahl kann nicht die Rede sein. In einzelnen markanten Fällen von Abnormitäten ist schon früher von R. Sendtner⁸⁾, sowie vom Verfasser und W. Karsch⁹⁾ das Ver-

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 407.

2) Vergl. diese Zeitschrift 37, A. V. u. E. 13.

3) The Analyst 16, 153; vergl. auch diese Zeitschrift 37, A. V. u. E. 17. — Ich erwähne an dieser Stelle, dass H. Lührig (Hildesheimer Molkerei-Zeitung 15, 525; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 5, 1135) dieses Verfahren nachgeprüft hat und dabei fand, dass eine verlängerte Kochdauer bei der Destillation, eine Vermehrung der zugefügten Bimssteinstücke oder der Säuremenge das Ergebnis der Reichert-Meissl'schen Zahl nicht wesentlich beeinflusst. Dagegen kann bei zu kurzer Destillationsdauer ein zu niedriges Resultat erhalten werden.

4) Vergl. dieses Heft, S. 781.

5) Vergl. dieses Heft, S. 777.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1, 672.

7) Vergl. diese Zeitschrift 41, A. V. u. E. 1.

8) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 2, 339.

9) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1, 16.

langen nach einem Verfahren ausgesprochen worden, dass der Stallprobenahme von Milch analog ist. Farnsteiner empfiehlt nunmehr eine staatliche Organisation anzustreben, die es ermöglicht, im Verdachtsfalle die Beschaffenheit der in einem beliebigen deutschen Betriebe hergestellten Butter festzustellen. Eine derartige Organisation würde jedoch gegenüber der aus dem Auslande eingeführten Butter wirkungslos bleiben, und es erschiene am einfachsten, sich da zu schützen, indem man — wie schon *Lock*¹⁾ vorgeschlagen hatte — die Einfuhrerlaubnis von einem bestimmten Minimalwert für die *Reichert-Meissl'sche* Zahl und dem Bestehen anderer Reinheitsmerkmale abhängig macht. Doch erscheint diese Frage noch nicht spruchreif.

Eine ähnliche Organisation, und zwar eine internationale, möchte auch *A. Bonn*²⁾ durchgeführt sehen.

Wie vor ihm schon andere Autoren³⁾ versucht auch *A. Quartaroli*⁴⁾ die kryoskopische Untersuchung zur Unterscheidung von Butter und Margarine heranzuziehen. Er arbeitet in essigsaurer Lösung und will wesentliche Unterschiede gefunden haben, die auch Mischungen wenigstens qualitativ erkennen lassen sollen. Die vorliegenden Angaben sind, namentlich mit Beziehung auf Konzentrationsangaben, unzureichend, so dass ich mich mit diesem kurzen Hinweis begnügen muss.

Im Anschluss hieran will ich erwähnen, dass vor längerer Zeit *E. A. de Schweinitz* und *J. A. Emery*⁵⁾ den Versuch machten, das Kalorimeter zur Entdeckung von Margarinezusätzen zu Butter heranzuziehen. Die Verbrennungswärme des reinen Butterfettes betrug 9320 bis 9362 kleine Kalorien, diejenige von Oleomargarine 9574 bis 9795, diejenige des Schweineschmalzes 9530 bis 9654 für je 1 g Fett.

Auf besonderer Grundlage versucht *C. Deguide*⁶⁾ den Nachweis von Margarine in Butter zu führen. Die Butter, die sich mit der Magermilch in Emulsion befindet, hat die gleiche oder fast gleiche Oberflächenspannung wie diese. Bringt man Butter in Magermilch und erwärmt langsam unter Umrühren, so tritt bei 37,5° vollständige Emulsion ein. Margarine oder ein anderes Fett bleibt bei gleicher Behandlung in Form grosser Fettkugeln von der Milch getrennt. Der

1) Vergl. dieses Heft S. 793.

2) *Revue internationale des falsifications* **16**, 129; durch *Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel* **8**, 582.

3) Vergl. diese *Zeitschrift* **41**, 321.

4) *Staz. speriment. agrar. ital.* **37**, 18; durch *Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel* **9**, 417.

5) *Journal of the American chemical society* **18**, 174.

6) *Bull. de l'assoc. belge des chimistes* **16**, 333; durch *Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie* **10**, 60.

Verfasser unternahm Versuche zur quantitativen Bestimmung der Margarine in Butter nach diesem Verfahren. — Wie übrigens Crispo¹⁾ angibt, hat er schon sechs Jahre früher Versuche auf gleicher Grundlage angestellt.

Die verschiedene Emulgierbarkeit von Butter und Margarine in warmem Wasser ist früher von E. Jalu²⁾ und von Schäfer³⁾ zu ihrer Unterscheidung herangezogen worden. Nach dem letztgenannten Verfasser haben bereits A. Mayer, sowie J. Rolffs ähnliche Untersuchungsverfahren benutzt.

C. A. Browne jun.⁴⁾ hat eine Reihe chemischer und physikalischer Konstanten des Butterfettes bestimmt. Ich entnehme seiner Arbeit die folgende Zusammenstellung:

	Grenzwerte	Mittel	Zahl der Bestimmungen
Spezifisches Gewicht $d_{40}^{15,50}$	0,9050—0,9102	0,9073	35
Schmelzpunkt	31,6—34,6°	33,2°	35
Säurezahl	0,20—0,66	0,50	5
Verseifungszahl	224,0—234,9	228,5	40
Esterzahl	223,5—234,4	228,0	40
Jodzahl	29,36—37,30	33,35	40
Reichert-Meißl's Zahl	22,80—32,10	28,3	10
Hehner's Zahl	86,03—88,84	87,65	10
Azetylzahl der unlöslichen Fettsäuren	3,5—4,8	4,1	5
Glycerin, berechnet aus der Esterzahl	12,24—12,79	12,46	40
Glycerin, bestimmt nach Benedikt und Zsigmondy	12,30—12,70	12,45	10
Gesamtfettsäuren, berechnet aus der Esterzahl	94,72—94,94	94,85	40
Lösliche Fettsäuren (=Differenz d. Gesamtfettsäuren u. der Hehnerzahl)	6,52—8,96	7,20	10
Spezifisches Gewicht der unlöslichen Fettsäuren d_{20}^{20}	0,9106—0,9242	0,9162	10
Schmelzpunkt der unlöslichen Fettsäuren	40,2—42,7°	41,7°	10
Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren	212,5—217,0	214,5	10
Mittleres Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren	258,1—263,5	261,0	10
Spezifisches Gewicht der löslichen Fettsäuren d_{20}^{20}	0,9475—0,9483	0,9479	2
Säuregehalt der löslichen Fettsäuren	563,7—577,3	571,7	15
Mittleres Molekulargewicht der löslichen Fettsäuren	97,17—99,52	98,12	15

1) Annal. chim. analyt. **7**, 340; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 909.

2) Milch-Zeitung **24**, 766; durch Chemisches Zentralblatt **67**, I, 462.

3) Milch-Zeitung **25**, 5; durch Chemisches Zentralblatt **67**, I, 462.

4) Journal of the American chemical Society **21**, 613.

Derselbe Verfasser¹⁾ hat sich auch mit der näheren chemischen Zusammensetzung des Butterfettes beschäftigt. Die angewendeten Methoden waren mehr präparativer als analytischer Art im strengen Sinne. Sie führten für die untersuchte Probe zu dem in folgender Tabelle enthaltenen Ergebnis.

	Das Butterfett enthielt	
	Säuren	Triglyzeride
Dioxystearinsäure	1,00	1,04
Ölsäure	32,50	33,95
Stearinsäure	1,83	1,91
Palmitinsäure	38,61	40,51
Myristinsäure	9,89	10,44
Laurinsäure	2,57	2,73
Kaprinsäure	0,32	0,34
Kaprylsäure	0,49	0,53
Kaprinsäure	2,09	2,32
Buttersäure	5,45	6,23
	94,75	100,00

Die unverseifbaren Stoffe des Butterfettes (Lezithin, Cholesterin) wurden nicht mit berücksichtigt.

P. Behrend und H. Wolfs²⁾ stellten Untersuchungen über das Butterfett aus der Milch einzelner Kühe an. Zur Untersuchung dienten Kühe verschiedener Rassen, die bei völlig gleicher Fütterung gehalten wurden. Die Ausdehnung der Versuche gestattete auch den Einfluss der Winterfütterung und Grünfütterung zu verfolgen. Es stellte sich heraus, dass die gefundenen analytischen Konstanten innerhalb wesentlich weiterer Grenzen schwankten, als man sie in der Regel bei »gemischter Butter«, das heisst bei Butter, die aus dem gemischten Gemelk mehrerer Kühe bereitet ist, beobachtet. Ich stelle diese Grenzwerte im folgenden zusammen.

Schmelzpunkt: 31,8—39,8 ° C.

Refraktometerzahl bei 40 ° C.: 40,2—47,0.

Reichert-Meissl's Zahl: 18,5—33,8.

Jodzahl: 20,2—49,1.

Verseifungszahl: 218,4—235,5.

Hehner's Zahl: 83,9—90,8.

Die Verfasser sprechen, namentlich mit besonderer Beziehung auf die Reichert-Meissl'sche Zahl, aus, dass diese Grenzwerte auch

1) Journal of the American chemical Society 21, 807.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 5, 689.

für die praktische Marktkontrolle Bedeutung besitzen, weil bei dieser schliesslich auch Butter aufgegriffen werden könnte, die, von einem kleinen Landwirt feilgeboten, aus der Milch von 1 oder 2 Kühen stammt.

Wesentliche Unterschiede zwischen der Butter aus Abend- und Morgenmilch konnten nicht festgestellt werden. Dagegen ergaben sich gesetzmässige Verschiedenheiten zwischen der Butter aus Grünfütterungsmilch und Wintermilch. Am auffallendsten zeigten sich diese bei der Jodzahl und der Refraktometerzahl, doch fehlen sie auch bei den übrigen Konstanten nicht.

Schliesslich erörtern die Verfasser die Frage nach gegenseitigen gesetzmässigen Beziehungen der verschiedenen analytischen Konstanten desselben Fettes. Solche bestehen, jedoch nicht als strenge, ausnahmslose, durch eine mathematische Formel fassbare Gesetze, sondern mehr als Regelmässigkeiten, die nur im grossen und ganzen zutreffen. In diesem Sinne darf man sagen, dass mit wachsendem Schmelzpunkt die Reichert-Meissl'sche Zahl sinkt und die Hehner'sche Zahl steigt, dass mit steigender Refraktometerzahl die Reichert-Meissl'sche Zahl und die Verseifungszahl sinken und die Jodzahl und Hehner'sche Zahl steigen.

Auch J. Klein und A. Kirsten¹⁾ beschäftigten sich mit den Schwankungen in der Zusammensetzung des Milchfettes einzelner Kühe. Sie untersuchten insgesamt 42 Proben von 5 verschiedenen Kühen der Holländer Rasse verschiedenen Alters in verschiedenen Zeitabschnitten der Laktation und bei wechselnder Fütterung. Die Verfasser berechneten aus den üblichen Konstanten, wie sie die Fettanalyse darbietet, den absoluten Gehalt der untersuchten Butterfette an Einzelbestandteilen und sind hierbei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

	Grenzwerte Prozent	Mittelwert Prozent
Glyzerin	11,99—13,07	12,46
Gesamt-Fettsäuren	94,19—94,63	94,48
Unlösliche, nichtflüchtige Fettsäuren	84,23—90,46	87,86
Ölsäure	32,31—50,68	39,71
Feste unlösliche nichtflüchtige Fettsäuren	38,70—55,05	48,25
Lösliche und flüchtige Fettsäuren	4,07—9,95	6,47

Sehr gross waren die Schwankungen der Reichert-Meissl'schen Zahl; dieselbe lag zwischen 19,1 und 43,5. Die niedrigsten Werte

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 145.

fanden sich jedesmal beim Übergang von der Sommerfütterung zur Winterfütterung, die höchsten umgekehrt beim Übergang von Winterfütterung zur Sommerfütterung.

Von gesetzmässigen Beziehungen zwischen den Schwankungen der einzelnen Bestandteile konnte zunächst eine scharf abgegrenzte Abnahme der festen unlöslichen, nichtflüchtigen Fettsäuren bei zunehmendem Ölsäuregehalt konstatiert werden. Ferner wächst die Refraktometerzahl parallel mit dem Ölsäuregehalt an. Schliesslich nimmt die Reichert-Meissl'sche Zahl gleichzeitig mit dem Gehalt an löslichen und flüchtigen Fettsäuren zu.

A. Kirsten¹⁾ arbeitete über die Bestimmung der unverseifbaren Substanz des Milchfettes. Er hat Bömer's²⁾ Verfahren zur Darstellung des Rohcholesterins aus Fetten zu einer Methode zur quantitativen Bestimmung desselben ausgebildet und schlägt hierbei folgende Arbeitsweise ein.

10 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 300 cc Inhalt abgewogen und hierauf mit 20 cc alkoholischer Kalilauge³⁾ auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Verseifung ist beendet, wenn der Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Sieden erhalten ist. Man versetzt sofort mit 40 cc Wasser und alsdann nach dem Abkühlen auf 20° C., mit 50 cc Äther. Die Flüssigkeit wird durch leichtes Umschwenken des Kolbens gemischt, in einen Scheidetrichter von $\frac{3}{4}$ l Inhalt gegossen und der Kolben mit weiteren 50 cc Äther nachgespült. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute kräftig durch und lässt dann einige Minuten ruhig stehen, wobei vollständig klare Trennung der Schichten eintritt. Die Seifenlösung wird durch den Hahn in den Verseifungskolben abgelassen, die Ätherlösung hingegen aus der oberen Trichteröffnung durch ein Filter in einen Kolben gegossen, aus welchem der Äther nach Zugabe von 1 bis 2 Bimssteinstücken abdestilliert wird. In gleicher Weise wird das Ausschütteln der Seifenlösung noch fünfmal mit je 50 cc Äther wiederholt. Sollten etwa bei den letzten Ausschüttelungen sich schwer trennende Emulsionen entstehen, so gibt man kubikzentimeterweise Alkohol zu und wartet vor jedem weiteren Zusatz jedesmal ab, ob Trennung der Schichten stattfindet.

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 5, 833.

2) Vergl. diese Zeitschrift 41, 637.

3) Dieselbe wird bereitet aus 2 Vol. konzentrierter Kalilauge, enthaltend 100 g Kalihydrat in 1 l, 1 Vol. Wasser und 7 Vol. absolutem Alkohol,

Die Verdunstungsrückstände der gesammelten Ätherauszüge enthalten noch Seife und Alkohol. Letzteren entfernt man durch Eintauchen des Kolbens in kochendes Wasser und Einblasen von Luft. Dann wird der Rückstand nochmals wie zu Beginn mit 10 cc alkoholischer Kalilauge verseift, mit 30 cc Wasser und 50 cc Äther versetzt und in den Scheidetrichter gebracht. Man spült mit 50 cc Äther nach, schüttelt um und wäscht die Ätherschicht dreimal mit je 10 cc 5-prozentiger Kalilauge und zweimal mit je 10 cc Wasser. Dann giesst man sie durch ein Filter in ein gewogenes Kölbchen. Die Seifenlösung — nicht aber die Waschlösungen — wird nochmals in gleicher Weise mit 100 cc Äther behandelt und die Ätherlösung ebenso gewaschen und mit der ersten vereinigt. Das benutzte Filter wird mit ein wenig Äther nachgewaschen, der Äther wird abdestilliert, der Rückstand eine Stunde lang unter öfterem Ausblasen bei 100° getrocknet und schliesslich gewogen.

Um sicher zu sein, dass alles Rohcholesterin gewogen wurde, schüttelt man die zuerst erhaltene Seifenlösung ein siebentes Mal und die nach der zweiten Verseifung erhaltene ein drittes Mal mit Äther aus und prüft die Rückstände mit Hilfe der bekannten Farbenreaktionen des Cholesterins¹⁾, für welche übrigens der Verfasser für den besonderen Zweck angepasste Modifikationen beschreibt.

Kirsten bestimmte nach diesem Verfahren den Rohcholesterin-gehalt des Butterfettes aus der Milch einzelner Kühe verschiedener Rasse und verschiedenen Alters. Die Werte lagen zwischen 0,35 und 0,51% und nahmen im allgemeinen mit fortschreitender Laktationsperiode zu.

Eine Butterprobe, die 18 Jahre alt war, untersuchte E. G. Clayton²⁾ mit folgendem Ergebnis:

Schmelzpunkt	33° C.
Spezifisches Gewicht bei 100° C.	0,8742
Unlösliche Fettsäuren	85,72%
Lösliche Fettsäuren	7,36%
Reichert-Meissl's Zahl	22,36
Verseifungszahl	239,0
Säurezahl	91,5
Jodzahl	25,4
Temperaturerhöhung nach Maumené	22° C.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 40, 502.

²⁾ The Analyst 23, 36.

A. Hesse¹⁾ benutzte das Prinzip von Gottlieb's²⁾ Verfahren der Fettbestimmung in der Milch auch zur Bestimmung des Fettgehaltes der Butter, wobei er so verfuhr, dass er nicht nur einen aliquoten Anteil der Fettlösung, sondern vielmehr die ganze Menge derselben zum Eindampfen verwendete. 1,5 bis 2 g Butter werden in einer ungefähr 3 cm langen halbzyllindrischen, durch Aufspalten einer dünnwandigen Glasröhre erhaltenen Wägeform abgewogen und in den Gottlieb'schen Schüttelzylinder geschoben. Durch Zugabe von 8 cc heissem Wasser bringt man die Butter zum Schmelzen, mischt mit 1 cc Ammoniak und darauf mit 10 cc Alkohol gut durch, bis sich die Eiweissstoffe aufgelöst haben und schüttelt nach erfolgter Abkühlung mit 25 cc Äther und darauf mit 25 cc Petroläther durch. Sowie die Fettlösung klar geworden ist, hebert man sie in ein Kölbchen ab, fügt nochmals 50 cc Äther hinzu, hebert wieder, ohne durchgeschüttelt zu haben, ab, schüttelt darauf mit 50 cc einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Petroläther und fügt auch diese Lösung den beiden ersten hinzu, verdunstet den Äther, trocknet und wägt das zurückbleibende Fett.

Einen Butterprüfer zur Bestimmung des Fettgehaltes der Butter beschrieb H. Poda³⁾. Mittels eines Probestechers, der stets das gleiche, bestimmte Gewicht Butter aussticht, wird diese letztere in ein kalibriertes Rohr gebracht und darin mit erwärmter Schwefelsäure in der Gerber'schen Zentrifuge zentrifugiert. Die Höhe der Fettschicht wird bei Wasserbadtemperatur abgelesen und hieraus der Prozentgehalt nach einer einfachen Formel berechnet.

Neu ist an diesem Verfahren gegenüber der von N. Gerber und M. M. Craandijk⁴⁾ beschriebenen Anwendung des Azidbutyrometers zur Fettbestimmung in der Butter lediglich die Benutzung des Probestechers.

Bei der Bestimmung des Gehaltes von Nichtfett und Salzen in der Butter und Margarine nach der Methode der Vereinbarungen⁵⁾ fand es G. Fendler⁶⁾ mit Rücksicht auf die Aschenbestimmung vorteilhaft, das dort vorgeschriebene Becherglas durch eine Platinschale zu ersetzen.

1) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 8, 673.

2) Vergl. diese Zeitschrift 32, 252.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 4, 492.

4) Milch-Zeitung 27, 593; durch Chemisches Zentralblatt 69, II, 905.

5) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- u. Genussmitteln. Berlin 1897. 1, 94.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 6, 981.

Zur schnellen Ermittlung des Kochsalzgehaltes der Butter empfiehlt Tiemann¹⁾ 10 g im Scheidetrichter mit 100 cc warmem Wasser durchzuschütteln und nach Ablassen des Wassers noch mehrmals mit warmem Wasser auszuwaschen. In der wässrigen Schicht bestimmt man in üblicher Weise das Chlor. Der Verfasser hält die in den Vereinbarungen angenommene Grenze von 2⁰/₀ Kochsalz für den norddeutschen Markt für zu streng und schlägt als Grenze für Tafelbutter 3⁰/₀ vor.

K. Fischer und O. Grünert²⁾ fanden in Margarine Ammonverbindungen auf. Die betreffende Probe roch beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach Ammoniak, ihr Abschmelzwasser reagierte alkalisch und färbte sich mit Nessler's Reagenz. Die Verfasser glauben nicht, dass es sich hierbei um das Resultat eines Zersetzungsvorganges handelt.

Der Nachweis fremder Farbstoffe lässt sich nach der amtlich vorgeschriebenen Methode³⁾, wie H. Sprinkmeyer und H. Wagner⁴⁾ mitteilen, mit Hilfe des Alkoholverfahrens oft nur mit Schwierigkeit führen, während das Verfahren mit Äther und Salzsäure zwar durchaus handlich ist, aber nur gewisse Farbstoffe anzeigt, anderen gegenüber indessen versagt. Ein sicherer Nachweis soll gelingen, wenn man 10 cc geschmolzenes Fett in 10 cc Petroläther löst und die Lösung mit 15 cc Eisessig kräftig durchschüttelt. Bei Gegenwart fremder Farbstoffe färbt sich der Eisessig gelb oder rosa. Die Verfasser haben diese Arbeitsweise an den »gebräuchlichsten Farbstoffen, wie Orleans, Kurkuma, Safran, Anilin- und Alizarin gelb, Tropaeolin, Pikrinsäure, der Butterfarbe des Handels etc.« erprobt.

Bei Speisefetten, die mit sehr geringen Mengen Azofarbstoff gefärbt sind, versagt nach W. Arnold⁵⁾ indessen auch diese Modifikation. Als schärfer und von allgemeiner Anwendbarkeit für den Azofarbstoffnachweis bewährte sich ihm folgende Arbeitsweise. 5 cc des geschmolzenen Fettes werden im Reagensglas mit etwa 2 cc alkoholischer Salzsäure — erhalten durch Mischung von 1 cc konzentrierter Salzsäure mit 99 cc 95-prozentigem Alkohol — über freier Flamme so weit er-

1) Tätigkeitsbericht des milchwirtschaftlichen Institutes in Wreschen 1901, S. 11; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **6**, 373.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **8**, 414.

3) Vergl. diese Zeitschrift **37**, A. V. u. E. 21; **42**, A. V. u. E. 26.

4) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **9**, 598.

5) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 239.

wärmt, dass eine langsame Durchmischung von Fett und salzsäurehaltigem Alkohol erfolgt. Letzterer löst den Farbstoff mit mehr oder weniger rosaroter Farbe aus dem Fett heraus und sammelt sich an der Oberfläche der Fettschicht.

J. F. Geisler¹⁾ fand, dass ein häufig zur Butterfärbung benutzter gelber Azofarbstoff an seinem Verhalten zu Walkerde erkannt werden kann. Giesst man das geschmolzene Fett in eine Porzellanschale aus und rührt eine Prise Walkerde ein, so entsteht bei Gegenwart des betreffenden Farbstoffes eine nelkenrote bis violettrote Färbung.

Unter »Prozessbutter« versteht man eine in folgender Weise aufgearbeitete, an und für sich unverkäufliche alte, ranzige oder verschimmelte oder mit Geschmacksfehlern behaftete Butter. Man schmilzt sie, schöpft das Fett von dem Nichtfett ab und rührt es mit Milch durch. Die zugesetzte Milch wird alsbald sauer, das Kasein flockt aus und es entsteht so an Stelle des beim Umschmelzen entfernten Nichtfettgerinnsels ein neues. Zur Erkennung der Prozessbutter benutzten W. H. Hess und R. E. Doolittle²⁾ den Umstand, dass ihr Nichtfett aus Milch und nicht, wie dasjenige der frischen Butter, aus Rahm herührt, dass sie also die wasserlöslichen Proteide der Milch in erheblichem Mafse enthält.

Nachdem man sich, etwa durch Bestimmung der Refraktometerzahl, überzeugt hat, dass tatsächlich Butter vorliegt, schmilzt man etwa 1 g im Löffel über freier Flamme. Bei reiner Butter nimmt die Masse eine schaumige Beschaffenheit an; Prozessbutter hingegen schäumt nicht und stösst und sprätzt wie wasserhaltiges Fett. Margarine verhält sich wie Prozessbutter. — Eine andere Probe schmilzt man, dekantiert das Fett möglichst vom Gerinnsel, wäscht dieses mit Äther aus und lässt es in dünner Schicht auf einer Glasplatte eintrocknen. Mit diesem Rückstand vergleicht man mit Hilfe der Lupe das in gleicher Weise hergestellte Gerinnsel von reiner Butter. Letzteres ist amorph und nicht körnig, dasjenige von Prozessbutter hingegen grob und geronnen. — Schliesslich schmilzt man 25 bis 100 g Butter bei 45 bis 50° C., dekantiert das Fett möglichst und bringt den ganzen Rückstand auf ein mit Wasser benetztes Filter. Das ablaufende wässrige Filtrat wird angesäuert und aufgekocht; bei Naturbutter tritt nur leichte Trübung ein, bei Prozessbutter entsteht eine flockige Fällung von Laktalbumin. Man kann in entsprechender Weise Kasein, das auf dem Filter zurück-

¹⁾ Journal of the American chemical Society **20**, 110.

²⁾ Journal of the American chemical Society **22**, 150.

bleibt und Laktalbumin quantitativ (mit Hilfe von Stickstoffbestimmungen) ermitteln. Sie werden bei Prozessbutter nahezu das normale Verhältnis 9 : 1 aufweisen, wie es reine Milch zeigt.

J. A. Hummel¹⁾ empfiehlt für denselben Zweck die Anwendung des polarisierten Lichtes. Prozessbutter wird bei ihrer Herstellung geschmolzen und dann rasch abgekühlt, sie gerät hierdurch in einen kristallinen Zustand, während Naturbutter amorph ist. Man zerdrückt ein kleines Stückchen Butter auf dem Objektträger mit einem Deckgläschen, bringt das Präparat unter ein Polarisationsmikroskop von 120- bis 130-facher Vergrößerung und schaltet noch eine Gipsplatte ein. Bei der vom Verfasser benutzten erhielt er bei Naturbutter ein einheitliches blaues Gesichtsfeld, während bei Prozessbutter der blaue Grund gelb gesprenkelt war. Margarine gibt ein ähnliches Bild wie Prozessbutter.

Dasselbe Verfahren zum Nachweis von Prozessbutter empfiehlt auch C. B. Cochran.²⁾

Von solcher Prozessbutter sind, wie C. A. Crampton³⁾ mitteilt, in drei Monaten des Jahres 1902 in den Vereinigten Staaten $2\frac{2}{3}$ Millionen Kilogramm hergestellt worden, das heisst etwa anderthalbmal so viel, wie die Margarineproduktion des gleichen Zeitraumes betrug. In quantitativer Beziehung ergab die Analyse von 75 Proben Prozessbutter keinen Unterschied gegenüber Molkereibutter. Der qualitative Nachweis des Laktalbumins nach Hess und Doolittle hat den Verfasser nicht befriedigt. Er empfiehlt am meisten die sogenannte »Waterhouse-Probe«⁴⁾, das heisst die Körnung des Fettes beim Abkühlen in Milch. Sie beruht auf ähnlichen Prinzipien wie das Verfahren von Deguide⁵⁾ zur Prüfung von Butter auf Margarine.

Kokosfetthaltige Margarine ist von A. Beythien und W. Stauss⁶⁾ wiederholt beobachtet worden. Sie unterscheidet sich von den meistens im Verkehr befindlichen Handelsmarken, deren Refraktionsdifferenz zwischen + 6 und + 10 liegt, und deren Reichert-Meissl'sche Zahl nicht über 3 steigt, dadurch, dass ersterer Wert + 2,0 bis + 3,6, letzterer 4,3 bis 5,5 beträgt. Dass es sich nicht

1) Journal of the American chemical Society **22**, 327.

2) Journ. Franklin Instit. **147**, 85; durch Chemisches Zentralblatt **70**, I, 709.

3) Journal of the American chemical Society **25**, 358.

4) U. S. Dep. of Agriculture. Farmer's Bulletin No. 131.

5) Vergl. oben S. 801.

6) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel **5**, 856.

um einen unzulässig hohen Zusatz von Butterfett, sondern um Kokosfettzusätze handelte, ging aus den hohen Verseifungszahlen der betreffenden Proben hervor, welche zwischen 210 und 220 lagen. Ein solcher Zusatz ist auf Grund der gesetzlichen Bestimmungen nicht zu beanstanden, doch hat er für die Nahrungsmittelkontrolle den Nachteil, die Bestimmung des Gehaltes der Margarine an Butterfett unmöglich zu machen. Auch das Verfahren von Vandam¹⁾ lässt hier im Stich.

Völlig analoge Erfahrungen hat übrigens auch H. Schlegel²⁾ gemacht.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Butterfettes in kokosfetthaltiger Margarine beschrieb A. Kirschner.³⁾ Es beruht auf einem von K. Jensen⁴⁾ angegebenen Prinzip, nämlich der Unlöslichkeit des kaprylsauren Silbers und der Löslichkeit des buttersauren Silbers in neutralen Flüssigkeiten. Man bestimmt die Reichert-Meissl'sche Zahl, fällt die neutrale titrierte Flüssigkeit mit Silbersulfat, filtriert und destilliert das angesäuerte Filtrat nochmals. Durch Titration dieses zweiten Destillates erhält man die vom Verfasser sogenannte »neue Zahl«. Aus ihr und der Reichert-Meissl'schen Zahl soll man mittels im Original angegebener Formeln den Butterfettgehalt der Margarine berechnen können.

Zusätze von Kokosfett zu Butter und Margarine will W. G. A. Indemans⁵⁾ an der Erniedrigung der Refraktometerzahl erkennen. Reines Kokosfett hat (bei 40° C.) eine solche von 36,0.

Um Margarine die Eigenschaft des Schäumens und Bräunens beim Backen zu verleihen, wird sie seit mehreren Jahren zuweilen mit Eigelb und Zucker versetzt. Solche eigelbhaltige Margarine zeigt nach Mecke⁶⁾ erhöhten Gehalt an Stickstoffsubstanzen (2,13% gegenüber 0,56). Dass es sich tatsächlich um Eigelb handelt, kann man nach Mecke mit Hilfe der Vitellin-Reaktion nachweisen. Man schmilzt 100 g Margarine bei 45° C. und schüttelt sie mit 50 cc einer einprozentigen Kochsalzlösung im Scheidetrichter gut durch. Nach dem Absetzen wird die wässrige Lösung abgelassen, zur Entfernung des

1) Vergl. S. 780.

2) Bericht der städtischen Untersuchungsanstalt Nürnberg 1902, S. 30.

3) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 9, 65.

4) Farmaceutisk Tidende 1903, S. 385.

5) Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 306; durch Chemisches Zentralblatt 71, II, 1134.

6) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 5, 231.

suspendierten Fettes mit Petroläther ausgeschüttelt und nach Zusatz von Tonerdehydrat durch ein dichtes Filter filtriert. Die Lösung bleibt gewöhnlich etwas trübe, verdünnt man dieselbe mit zirka 250 cc Wasser, so scheidet sich reichlich Vitellin in weissen Flocken ab.¹⁾

G. Fendler²⁾ schüttelt 300 g Margarine bei 50° C. mit 150 cc zweiprozentiger Kochsalzlösung aus, lässt bei 50° absitzen und filtriert die wässrige Schicht so lange durch ein angefeuchtetes Filter bis sie klar oder nahezu klar abläuft. Die Lösung wird alsdann 5 bis 6 Stunden im Dialysatorschlauch dialysiert. Sie trübt sich dann unter Ausscheidung von Vitellin, das auf Kochsalzzusatz wieder in Lösung geht. Zuweilen kann man in der Lösung auch den gelben Eierfarbstoff nachweisen. Wegen dieses Verfahrens, sowie einer, allerdings zuweilen versagenden, Vorprobe mittels Salzsäure verweise ich auf das Original.

Zum Nachweis des Rohrzuckers in derartigen Produkten soll man sich der Bestimmung mit Fehling's Lösung vor und nach der Inversion bedienen. Nur muss man, um Einwirkungen auf vorhandenen Milchzucker auszuschliessen, nach Mecke³⁾ die Inversion mittels Zitronensäure⁴⁾ ausführen. 100 g Margarine werden mit 60 cc einer erwärmten, schwachen Sodalösung übergossen, gemischt und in ein Spitzglas gegossen. Nach mehreren Stunden giesst man die wässrige Lösung von dem Fettkuchen ab, säuert sie zur Kaseinfällung schwach mit Zitronensäure an und filtriert. 25 cc des Filtrats werden direkt mit Fehling's Lösung gekocht, weitere 25 cc nach vorherigem halbstündigem Erhitzen mit 5 cc 10-prozentiger Zitronensäurelösung im Wasserbade und darauf folgender Neutralisation. Bei der Berechnung der Ergebnisse ist der Wassergehalt der Margarine gebührend zu berücksichtigen.

1) Ich habe es vorteilhafter befunden, entsprechend den Angaben von Hoppe-Seyler, zehnprozentige Kochsalzlösung zum Ausschütteln zu benutzen. Die resultierende Flüssigkeit teile ich in zwei Teile; den einen Anteil verdünne ich mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser, den anderen mit eben so viel zehnprozentiger Kochsalzlösung. Eine stärkere Trübung des ersten Anteils deutet auf Vitellin. Die Vitellintrübung tritt zuweilen erst nach 1 bis 2 Tagen ein; bei sehr geringen Eigelbzusätzen kann sie nach meinen Erfahrungen zuweilen auch ganz ausbleiben. L. G.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 6, 977.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie 5, 496.

4) Vergl. diese Zeitschrift 39, 21.