

Als niedrigsten Werth für die Lecithinphosphorsäure können wir im Hinblick auf den Schlusssatz 2 des Herrn Vorredners unbedenklich 0,045 % Lecithinphosphorsäure annehmen, obwohl dem geforderten Eigehalt eine wesentlich höhere Menge entsprechen würde.

Für den Aetherextrakt eine Grenze festzusetzen, davor möchte ich warnen; man kann nur sagen, dass dem in Schlusssatz 2 geforderten Eigehalt etwa 2 % Aetherextrakt entsprechen.

Die Jodzahl des Fettes ist mit 98, wie Spaeth vorgeschlagen hat, ebenfalls sehr reichlich bemessen.

Diskussion.

Dr. Jaeckle hatte Gelegenheit Nudelteig zu sehen, in den durch Unreinlichkeit in der Fabrik Cigarrenabschnitte, Zündholztheile, Mineralöl u. s. w. gerathen und der trotzdem durch kräftige Färbung verkäuflich gemacht worden war; ein Beweis, was mit der Färbung alles verdeckt werden kann und wird.

Dr. Wintgen fragt, ob russische Glutenmehle, die seiner Untersuchung nach 70 % Protein enthalten und zur Herstellung von Teigwaaren vorgeschlagen wurden, hierzu schon Verwendung finden.

Dr. Hefelmann bejaht dies; eine Dresdener Fabrik stelle solche her.

Prof. Fresenius hält es nicht für zutreffend, dass der Fabrikbetrieb die Herstellung der Nudeln im Haus verdrängt habe; Röhrennudeln u. dergl. seien nie im Hause hergestellt worden. Hausmachernudeln seien nach Ansicht der Hausfrauen lediglich die breiten Bandnudeln.

Dr. Juckenack ist im Allgemeinen mit Prof. Fresenius einverstanden und erklärt, dass es sich nur um die deutsche Nudelindustrie handle.

Dr. von Raumer bemerkt, dass im Haus nicht nur breite Bandnudeln, sondern auch feine Fadennudeln hergestellt würden.

Prof. Fresenius glaubt, dass man sich nicht auf die gefärbten Waaren beschränken dürfe, wenn Grenzzahlen für den Eigehalt aufgestellt werden sollten.

Prof. Sendtner bemerkt, dass es nicht beabsichtigt sei, einen Unterschied zwischen gefärbten und ungefärbten Waaren zu machen. Die Zahl 0,045 für Lecithinphosphorsäure sei sehr niedrig; den Fabrikanten thue man damit nicht weh.

Der Vorsitzende bittet über die von den Referenten gemachten Vorschläge abzustimmen; es erfolgt einstimmige Annahme.

Es folgte der Vortrag:

Beiträge zur Analyse der Fette.

VIII. Ueber den Nachweis von Margarine in Butter mittels der Phytosterinacetat-Probe.

Von

A. Bömer in Münster i. W.

(Nach in Gemeinschaft mit F. Hart und A. Scholl ausgeführten Untersuchungen.)

Bereits mehrere Male¹⁾ habe ich auf die Verwendbarkeit der Phytosterin- und Phytosterinacetat-Probe zum Nachweise von Margarine in Butter hinge-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 95; 1899, 2, 48; 1901, 4, 1095 u. 1902, 5, 459.

wiesen. Heute möchte ich über die Ergebnisse der zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuche kurz berichten.

Es dürfte wohl nicht erforderlich sein, im Einzelnen über die Grenzen der Zuverlässigkeit der verschiedenen bisher zum Nachweise von Margarine in Butter dienenden Verfahren, insbesondere über die unterste für reine Butter anzunehmende Reichert-Meissl'sche Zahl oder die Bedeutung der verschiedenen Farben-Reaktionen, hier zu sprechen, da über diesen Gegenstand in den letzten Jahren viel hin- und hergestritten worden ist; ich möchte vielmehr nur in einigen Sätzen den heutigen Stand der Frage über den Nachweis von Margarine in Butter zum Ausdruck bringen.

Die grosse Mehrzahl der üblichen Verfahren zum Nachweise von Margarine in der Butter (Hehner'sche Zahl, Köttstorfer'sche Zahl, Reichert-Meissl'sche Zahl, Refraktometerzahl) sind nicht deshalb so wenig zuverlässig, weil den Verfahren selbst Mängel bezüglich der zu erreichenden Genauigkeit anhaften, sondern es liegt das zeitweise vollständige Versagen dieser Verfahren vielmehr in den grossen Schwankungen in der Beschaffenheit der Butter selbst. In Folge im Allgemeinen abnormer, aber zeitweise und unter bestimmten Verhältnissen doch mit einer gewissen Regelmässigkeit auftretender Umstände gleicht die reine Kuhbutter in ihrer Zusammensetzung unter Umständen einem Gemische von normaler Kuhbutter mit Rindstalg. Wenngleich eine derartige Butter an sich geschmacklich gegenüber normaler Butter auch vielleicht etwas minderwerthig sein mag, so geht es doch unseres Erachtens zu weit, wenn, wie dies z. B. der § 10 des belgischen „Gesetzes zur Unterdrückung der mittels Margarine ausgeführten Verfälschungen“ vom 4. Mai 1900¹⁾ bestimmt, „Butter, deren Eigenschaften von denen gewöhnlicher reiner Butter wesentlich abweichen, ohne dass eine Verfälschung oder tiefgreifende Veränderung sicher festgestellt werden kann, weder verkauft noch feilgehalten werden darf. Eine königliche Verordnung zu diesem Gesetze, vom 31. Oktober 1900²⁾ bestimmt dann weiter, dass unter anormaler Butter im Sinne des vorgenannten Gesetzes-Paragraphe eine solche zu verstehen sei, welche, ohne dass man sie sicher als verfälscht, schadhaf oder als verdorben erklären kann, wenigstens zwei der nachstehenden Kennzeichen aufweist:

Refraktometerzahl bei 40°	über 46°.
Kritische Lösungstemperatur in 99,1 o/o-igem Alkohol	„ 59°.
Specifisches Gewicht bei 100°	unter 0,864.
Reichert-Meissl'sche Zahl	„ 25.
Hehner'sche Zahl	über 89,5 o/o.
Köttstorfer'sche Verseifungszahl	unter 221.

Ganz abgesehen von der praktischen Seite der Kontrolle, welche durch die Festsetzung der vorstehenden 6 Grenzzahlen und die infolgedessen erforderlichen Bestimmungen sehr erschwert und kostspielig wird, dürfte doch das

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 875.

²⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 809.

belgische Gesetz in seinen Forderungen entschieden zu weit gehen und man kann sich der Vorstellung nicht erwehren, dass bei diesem Gesetze weniger die etwaige Minderwerthigkeit einer Butter mit einem abnorm niedrigen Gehalte an Estern der flüchtigen Fettsäuren als die Unzulänglichkeit der Verfahren zum Nachweise von Margarine in der Butter den Ausschlag gegeben hat.

Dazu kommt dann weiterhin noch, dass natürlich kein Landwirth wissen kann, ob etwa seine Butter zwei der oben angeführten Grenzzahlen überschreitet.

Eine Ansicht, der man verhältnissmässig nicht selten begegnet, ist die, dass man glaubt, wenn man Reichert-Meissl'sche Zahl, Köttstorfer'sche Zahl, Hehner'sche Zahl, Refraktometer-Zahl und specifisches Gewicht nebeneinander bestimme, könne man sich ein bestimmteres Urtheil über die Reinheit einer Butter bilden, als wenn man nur die Reichert-Meissl'sche Zahl und etwa noch die Köttstorfer'sche Zahl bestimmt. Diese Ansicht ist im Allgemeinen, wie ich wohl nicht des Näheren auseinander zu setzen brauche, nicht zutreffend; die vorgenannten Zahlen sind durchweg von denselben Faktoren abhängig, nämlich von dem mehr oder minder hohen Gehalte der Butter an Estern der niederen Fettsäuren insbesondere an Buttersäureester, und wenn wir von der etwaigen Verfälschung von Butter mit Palmkernöl und Kokosöl absehen — von denen allerdings letzteres neuerdings auch vielfach zur Butterverfälschung dienen soll — so sagt uns eine niedrige Reichert-Meissl'sche Zahl nahezu ganz dasselbe, wie eine gleichzeitig auftretende niedrige Köttstorfer'sche Zahl und niedriges specifisches Gewicht oder gleichzeitig auftretende hohe Refraktometerzahl und Hehner'sche Zahl.

Nur über einer etwaigen Verfälschung von Butter mit Palmkern- oder Kokosöl dürfte die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl neben der Reichert-Meissl'schen Zahl von Bedeutung sein.

Ein Zusatz von allen anderen zu Nahrungszwecken dienenden thierischen wie pflanzlichen Fetten verändert Reichert-Meissl'sche Zahl, Köttstorfer'sche Zahl, Hehner'sche Zahl, Refraktometerzahl etc. in gleicher Weise, und zwar in derselben Weise, wie unter gewissen Verhältnissen die Butter in der Kuh sich verändert.

Wie bekannt, wurde für die Herstellung von Margarine von Mège-Mouriès als Fett das Oleomargarin vorgeschlagen. In den letzten Jahrzehnten ist aber die Margarine-Industrie dazu übergegangen neben dem Oleomargarin auch andere thierische Fette (Premier jus, Neutral lard) und vor allem pflanzliche Fette (Baumwollsamöl, Erdnussöl, Sesamöl, Maisöl und Kokosöl) zu verwenden, und zwar stellen die meisten Fabriken ihre Margarinesorten in der Regel nicht etwa aus einem oder auch zweien dieser Fette dar, sondern das Bestreben geht dahin, durch Verwendung mehrerer thierischen und pflanzlichen Fette den früher der Margarine anhaftenden talgigen Geschmack des reinen Oleomargarins zu beseitigen und ein möglichst neutral schmeckendes Fettgemisch zu verwenden. Für den Nachweis der Pflanzenfette dienen bekanntlich die verschiedenen Farben-Reaktionen, für alle pflanzlichen Fette die Welmans'sche Reaktion,

für Baumwollsaamenöl die Halphen'sche Reaktion und für Sesamöl die Furfurol-Reaktion sowie die Zinnchlorür-Reaktion u. s. w. Im Einzelnen auf die Vorzüge und Mängel dieser Farben-Reaktion einzugehen, würde zu weit führen.

1. Allgemeine Gesichtspunkte für die Anwendung der Phytosterinacetat-Probe zum Nachweise von Margarine in Butter.

Die Schärfe und Zuverlässigkeit der Furfurol-Reaktion auf Sesamöl war bekanntlich die Veranlassung, dass durch das „Margarine-Gesetz“ vom 15. Juni 1897 der Zusatz von 10 % Sesamöl zum Margarinefett vorgeschrieben wurde. Auch auf den seit dem Erlass des genannten Gesetzes entstandenen Streit über die Brauchbarkeit der Furfurol-Reaktion zum Nachweise von Sesamöl enthaltender Margarine in Butter will ich nicht näher eingehen. Dieser Streit bewegt sich bekanntlich in zweierlei Richtungen; einmal handelt es sich um die Art der Ausführung der Reaktion und die in dieser Richtung bedingte Zuverlässigkeit; die zweite Frage ist die, ob der die Furfurol-Reaktion verursachende Körper aus dem Futter der Kühe in die Milch und in die Butter übergeht. Es sind bekanntlich Versuche sowohl mit Sesamkuchen wie mit Sesamöl-Emulsionen angestellt. Während bei Sesamkuchen-Fütterung die Einen den Uebergang des die Furfurol-Reaktion gebenden Körpers nachgewiesen haben wollen, wird dieser Uebergang von Anderen geleugnet und während G. Baumert und Fr. Falke¹⁾ den Uebergang bei Fütterung von Sesamöl-Emulsionen nicht nachweisen konnten, hat Backhaus²⁾ unter ähnlichen Verhältnissen den Uebergang in die Milch beobachten können. Neuerdings hat F. Utz³⁾ bei 12 von etwa 50 Butterproben aus einem Stalle, in dem täglich 3 Pfd. Sesamkuchen für den Tag und Kopf gefüttert wurden, die Furfurol-Reaktion und die Soltsien'sche Zinnchlorür-Reaktion erhalten, bei den Uebrigen dagegen nicht. Bei sachlicher Würdigung aller über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten wird man daher wohl mit F. Utz die Möglichkeit eines Ueberganges des die Furfurol- und Zinnchlorür-Reaktion verursachenden Körpers in die Butter zugeben müssen. Doch sind alle bis jetzt beobachteten Reaktionen nur sehr schwach gewesen. Wenn wir nun auch annehmen, dass der Nachweis inländischer Margarine in Butter durch den Nachweis des Sesamöles bei deutlich auftretender Furfurol-Reaktion als mit Sicherheit erbracht angesehen werden kann, wie aber steht es dann mit der vom Auslande, namentlich von Holland aus, zu uns eingeführten Butter? In Holland ist eine gesetzliche Bestimmung, welche einen Zusatz von Sesamöl zur Margarine verlangt, nicht vorhanden, und die holländischen Margarinefabrikanten werden sich wegen des verhältnissmässig hohen Preises des Sesamöles nicht veranlasst sehen, ihrer Margarine mehr Sesamöl zuzusetzen, als nothwendig ist. Im Gegentheil, sie verwenden in um so aus-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 665.

²⁾ Bericht des Landw. Instituts Königsberg 1900, 5, 110; diese Zeitschrift 1902, 5, 160.

³⁾ Chem.-Ztg. 1902, 26, 730.

giebigerem Maasse das billigere Baumwollsaamenöl. So kennzeichnend und scharf nun auch die Halphen'sche Reaktion für Baumwollsaamenöl ist, so ist doch mit Sicherheit nachgewiesen, dass der die Halphen'sche Reaktion verursachende Körper aus dem Futter in die Milch und in die Butter übergeht¹⁾. Dieses ist indess nicht der Fall für das in dem Baumwollsaamenöl wie in allen Pflanzenfetten enthaltene Phytosterin.

Das Phytosterin geht aus dem Futter weder in das Körperfett noch in das MilCHFett über. C. Virchow²⁾ hat durch besondere Versuche für das Phytosterin des Baumwollsaamenöles nachgewiesen, dass es nicht in das Körperfett übergeht. So dankenswerth dieser Nachweis auch ist, so hätte es doch meines Erachtens desselben gar nicht bedurft, denn abgesehen vom FleisChfutttermehl und von der Milch sind sämmtliche anderen üblichen Futtermittel unserer Hausthiere pflanzlichen Ursprunges und alle diese enthalten Phytosterin, nicht nur die bekannten Oelkuchen und Oelkuchenmehle (Baumwollsaamen-, Erdnuss-, Sesam-, Mohn-, Hanf-, Reis-, Raps- und Rübkuchen sowie die entsprechenden Mehle) sind reich daran, sondern auch alle anderen pflanzlichen Futtermittel wie Stroh, Heu, Cerealien- und Leguminosenkörner, Grünfutter, sowie alle aus diesen hergestellten Abfälle (Treber³⁾, Schlempe etc.) enthalten Phytosterin in ihrem Fette. Wenn der Fettgehalt der letztgenannten Futtermittel auch verhältnissmässig niedrig ist, so ist doch das Fett selbst viel reicher an Phytosterin, als das Fett der Oelsaamen. Wenn wir nun sehen, dass das Cholesterin des Thierkörperfettes stets, nicht nur bei den verschiedenen Thieren derselben Art, sondern auch bei den verschiedensten Arten der Säugethiere und Vögel dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt und dieselben sonstigen Eigenschaften hat, so hätte es meines Erachtens eines Beweises dafür, dass das Phytosterin aus dem Futter nicht in das Körperfett übergeht, nicht bedurft.

Etwas anders liegen die Verhältnisse beim MilCHFett. Dieses wird in seiner Zusammensetzung, wie die zahlreichen in dieser Richtung angestellten Versuche beweisen, viel stärker durch das Futter beeinflusst, als das Gewebefett. Es sei in dieser Beziehung nur erinnert an die bereits erwähnten Versuche von G. Baumert und Fr. Falke⁴⁾. Diese fütterten 2 Kühe über $\frac{1}{4}$ Jahr lang mit einem aus Wiesenheu und entfettetem Rapsmehl bestehenden Grundfutter, welches in der ersten und fünften Periode für sich allein, in den Zwischenperioden aber unter Beigabe von Emulsionen von Sesamöl, Kokosöl und Mandelöl als warmer Tränke verfüttert wurde. Das Ergebniss dieser Versuche war bekanntlich, dass das Butterfett durch die Fettfütterung nicht nur tiefgreifende Veränderungen erfuhr,

¹⁾ Vergl. auch diese Zeitschrift 1902, 5, 914.

²⁾ Diese Zeitschrift 1899, 2, 559.

³⁾ Wir fanden z. B. in dem Fett der getrockneten Biertreber 5,22 % Rohphytosterin. Das daraus gewonnene reine Phytosterin zeigte die charakteristischen Krystallformen des aus anderen fetten Oelen gewonnenen Phytosterins und hatte nach dreimaligem Umkrystallisiren den (korrigirten) Schmelzpunkt 136,2°.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 665.

sondern auch, dass diese Veränderungen sich stets in der Richtung vollzogen, dass die erzeugten Butterfette sich bei der üblichen Analyse bezgl. ihrer Refraktion, Reichert-Meissl'schen Zahl, Köttstorfer'schen Zahl und Jodzahl wie künstliche Gemische von Butterfett und dem betreffenden Futterfett (Sesamöl bzw. Kokosöl und Mandelöl) verhielten. Wenn also unter gewissen Verhältnissen ein Uebergang von Phytosterin aus dem Futter in das Butterfett möglich wäre, so hätte derselbe ganz gewiss unter den von G. Baumert und Fr. Falke bei diesen Versuchen gewählten Fütterungsverhältnissen eintreten müssen, zumal täglich ganz beträchtliche Mengen der betreffenden Oel-Emulsionen von den beiden Versuchskühen aufgenommen wurden.

Auf mein Ersuchen stellte mir Herr Dr. Falke¹⁾ Fettproben aus der Milch der Schwyzer Kuh aus allen 5 Fütterungsperioden freundlichst zur Untersuchung auf Phytosterin zur Verfügung.

Die Kuh hatte in den 5 Hauptperioden folgende Oelmengen (auf 500 kg Lebendgewicht²⁾ berechnet) aufgenommen und folgende Mengen MilCHFett erzeugt:

	I. Periode Ohne Fett	II. Periode Sesamöl	III. Periode Kokosöl	IV. Periode Mandelöl	V. Periode Ohne Fett
Dauer der Hauptperiode . .	10 Tage	12 Tage	10 Tage	10 Tage	6 Tage
Täglich in Emulsion aufgenommes Oel	0	900 g	700 g	500 g	0
Täglich erzeugtes MilCHFett	393 g	345 g	304 g	217 g	154 g

G. Baumert und Fr. Falke fanden für die frischen Fettproben im Mittel:

Refraktometer-Zahl	+1,7	+5,6	-0,5	+3,6	+3,0
Köttstorfer'sche Zahl	224	204	237	210	218
Reichert-Meissl'sche Zahl	31,0	16,9	20,0	19,7	22,0
Jodzahl	44,3	53,9	37,1	50,9	41,2

Wir unterwarfen die uns freundlichst überlassenen Fettproben bereits im Jahre 1898 der Phytosterin-Probe und erst im Laufe dieses Sommers die inzwischen stark ranzig gewordenen Reste der Phytosterinacetat-Probe. Die Ergebnisse der letzteren Untersuchung sind in der Tabelle auf S. 1024 wiedergegeben.

Aus den Zahlen dieser Tabelle (S. 1024) geht hervor, dass trotz des überaus starken Einflusses des als Tränke gegebenen pflanzlichen Oeles auf die Beschaffenheit der Fettsäuren des Butterfettes, doch in keinem der Butterfette Phytosterin nachweisbar war.

¹⁾ Herrn Dr. Falke sei auch an dieser Stelle für die Ueberlassung der Proben bestens gedankt.

²⁾ Das wirkliche Lebendgewicht der Kuh schwankte während des ganzen Versuchs zwischen 542 - 595 kg.

Bezeichnung der Perioden	I Ohne Fett	II Sesamöl	III Kokosöl	IV Mandelöl	V Ohne Fett
Angewendete Fettmenge	61,0 g	57,0 g	52,0 g	60,0 g	58,0 g
Gewonnenes Rohcholesterin	0,2200 g 0,361 %	0,2315 g 0,406 %	0,1903 g 0,366 %	0,2055 g 0,343 %	0,2070 g 0,357 %
Phytosterin-Probe:	Bei allen 5 Fetten zeigten sich nur die gut ausgebildeten Formen des Cholesterins. Phytosterin- bzw. Mischkrystalle waren in keiner Probe nachweisbar.				
Phytosterinacetat-Probe:					
3. Krystallisation	114,1	113,7	114,7	114,2	—
Schmelzpunkte { 4. „	114,4	114,3	115,3	114,7	114,1
(korrig.) der { 5. „	114,9	114,7	115,3	114,7	114,7
{ 6. „	114,6 ¹⁾	114,8	115,1 ¹⁾	114,9	114,9
Demnach ist der höchste Schmelzpunkt (korrig.)	114,9	114,8	115,3	114,9	114,9

E. Salkowski²⁾ hat bekanntlich früher angegeben, dass er für das aus Butter gewonnene Cholesterin, welches vollkommen rein ausgesehen habe, einen um etwa 5° zu niedrigen Schmelzpunkt gefunden habe und dass diese Erscheinung vielleicht von einem Phytosterin-Gehalt der Butter, herrührend aus dem Futter, verursacht sei. Ich habe schon früher³⁾ darauf hingewiesen, dass diese Schlussfolgerung von E. Salkowski, welche in alle Lehrbücher übergegangen ist, nicht zutrifft. Würde das Cholesterin aus Butterfett, welches E. Salkowski untersuchte, soviel Phytosterin enthalten haben, dass dadurch der Schmelzpunkt desselben um 5° erniedrigt worden wäre, so hätte es nicht mehr die Krystallform des Cholesterins haben können, sondern es hätte unbedingt die Krystallform des Phytosterins oder wenigstens die der Mischkrystalle zeigen müssen⁴⁾.

Die von mir bereits früher untersuchten 10 reinen Butterfette zeigten ausser den Krystallformen des reinen Cholesterins auch den Schmelzpunkt desselben, nämlich 146,0—147,8⁵⁾ bzw. korrigirt: 148,4—150,3°. Von einer Reihe dieser 10 Butterproben, welche zuerst im Jahre 1897 untersucht wurden, habe ich im Laufe dieses Jahres nachträglich auch noch die Schmelzpunkte der Essigsäureester ihres Cholesterins bestimmt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind

¹⁾ Die geringen Abnahmen im Schmelzpunkte bei dieser 6. Krystallisation gegenüber der zugehörigen 5. Krystallisation liegen natürlich innerhalb der Beobachtungsfehler; sie mögen aber auch vielleicht dadurch etwas beeinflusst sein, dass die letzten Substanz-Reste zu diesen Bestimmungen verwendet werden mussten.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 557; vergl. diese Zeitschrift 1898, 1, 27.

³⁾ Diese Zeitschrift 1898, 1, 90.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift 1898, 1, 46 und 93.

⁵⁾ Temperaturen des vollständigen Schmelzens.

neben den bei einigen neuerdings untersuchten Proben reinen Butterfettes erhaltenen Werthen in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei reiner Butter.

No.	Bezeichnung der Butter	Reichert- Meissl'- sche Zahl	Angewen- dete Sub- stanz	Roh- chole- sterin	Schmelz- punkt (korrig.)	Kry- stall- form	Schmelzpunkte (korrig.) des Essigsäureesters					
							Dritte	Vierte	Fünfte	Sech- ste	Sie- bente	des gerei- nigten Esters
1	Molkerei-Butter vom Niederrhein	27,8	100	0,3175	—	Stämmliche Krystallformen waren die des reinen Cholesterins, vorwiegend die Formen 1a, seltener 1b und 1c ²⁾	114,3	114,3	114,1	114,9	—	114,9
2	Molkerei-Butter aus Sachsen	30,8	100	0,4006	149,5		113,7	113,5	114,3	114,5	114,5	114,5
3	Molkerei-Butter von Braun- schweig	30,2	78	0,3847	150,3		—	—	113,9	114,7	—	114,7
4	Butter von der Aus- stellung in Hamburg	31,0	73	0,3589	148,4		114,1	114,5	114,9	115,1	115,1	115,1
5	Butter von Hol- stein	32,1	71	0,3750	149,5		113,7	114,5	114,6	114,9	114,9	114,9
6	Aus Münster	33,1	50	—	—		109,1	113,1	114,5	114,7	—	114,7
7	Molkerei Billerbeck	—	100	0,3540	—		114,1	114,1	114,1	114,5	114,9	114,9
8	{ Von Dr. Sw. in G. (Holland)	15,0 ¹⁾	45	0,2844	—		112,6	112,9	113,6	—	—	—
9	{ Von Dr. Sj. in Gr. (Holland)	15,1 ²⁾	100	0,3526	—		112,6	113,6	114,1	114,1	114,3	114,3
10		22,4	100	0,2265	—		113,1	113,9	114,1	114,3	114,5	114,5

Der Nachweis der Margarine in Butter mittels der Phytosterinacetat-Probe ist natürlich nur dann möglich, wenn die zugesetzte Margarine Pflanzenfett enthält. Erfahrungsgemäss ist dies zur Zeit bei der grossen Mehrzahl aller im In- und Auslande hergestellten Margarinesorten der Fall.

Auf einen der Gründe, warum zur Herstellung von Margarine durchweg mehr oder minder grosse Mengen von Pflanzenfett verwendet werden, habe ich schon oben hingewiesen; ein weiterer technischer Grund ist der, dass die nur aus thierischen Fetten hergestellte Margarine zu hart wird und nicht die weiche Konsistenz der Butter erhält. Die Margarine-Fabriken haben es in der Hand durch die Zusammensetzung des von ihnen verwendeten Fettgemisches eine Margarine von jeder gewünschten Konsistenz herzustellen. Im Sommer nehmen sie verhältnissmässig wenig pflanzliche Oele (z. B. 15—30 %) und erreichen dadurch, dass ihre Margarine nicht so unangenehm weich wird wie die Butter; im Winter dagegen setzen sie mehr pflanzliche Oele zu (z. B. 25—40 %) und erzielen dadurch eine Margarine, welche weit schmierfähiger ist als die Butter.

¹⁾ Die Butter ist von Dr. Swaving aus der Milch in der Versuchsstation Goes selbst gekirnt. Es ist dies die in der Arbeit von A. J. Swaving in dieser Zeitschrift (1901, 4, 580) bereits erwähnte Butter E von der Kuh No. 58.

²⁾ Die Butter ist von Dr. Sjollemas bei Weidegang selbst gemolkener Milch in der Versuchsstation Groningen selbst gekirnt.

³⁾ Ueber die Bedeutung dieser Bezeichnungen für die Krystallform vergl. diese Zeitschrift 1898, 1, 21, Fig. 1, 3 und 5.

Im Allgemeinen enthalten die besseren Margarinesorten mehr Oleomargarin und Neutral lard, die schlechteren Sorten dagegen enthalten in der Regel mehr Premier jus (gereinigten Talg) und dementsprechend mehr Pflanzenöle. Vielfach werden auch die geringsten Sorten von Margarine fast nur aus Presstalg und Baumwollsamönl hergestellt. Die Herstellungskosten sind nämlich im Allgemeinen um so niedriger, je mehr Pflanzenfette verwendet werden. Wenngleich man ohne Schwierigkeiten in technischer Hinsicht — abgesehen von der vielleicht etwas zu geringen Schmierfähigkeit — Margarine auch ohne jeglichen Zusatz von Pflanzenölen herstellen kann, so kann doch eine marktfähige Waare in diesem Falle nur dann gewonnen werden, wenn man sehr feine Sorten von Oleomargarin und Neutral lard verwendet. Da letztere aber meist sehr hoch im Preise sind, so würden dadurch die Herstellungskosten der pflanzenfettfreien Margarine unverhältnissmässig hoch und dieses ist — ganz abgesehen von den in Deutschland und neuerdings auch in einigen anderen Staaten, z. B. Oesterreich und Belgien, gesetzlich vorgeschriebenen Sesamölgehalt — auch der Hauptgrund, warum man ihr im Handel kaum begegnet. Auch aus Holland, wo man pflanzenfettfreie Margarine angeblich stellenweise herstellt, ist es mir trotz eifrigster Bemühungen nicht gelungen, derartige Proben zu erhalten.

Unsere deutschen Margarinesorten enthalten ausser den vorgeschriebenen 10% Sesamöl noch mehr oder minder grosse Mengen anderer Pflanzenöle, die besseren meist Erdnussöl, die geringeren vorwiegend Baumwollsamönl.

Um nun ein Urtheil darüber zu gewinnen, welche Mengen Pflanzenöle in der Margarine in der Regel vorhanden sind und bis zu welcher Grenze voraussichtlich ein Zusatz der betreffenden Margarine zu Butter mittels der Phytosterinacetat-Probe nachweisbar sein würde, haben wir zunächst eine Anzahl von Margarine-Proben verschiedener Herkunft der Phytosterin- und Phytosterinacetat-Probe unterworfen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der nebenstehenden Tabelle (S. 1027) zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, dass die Menge des Rohcholesterins bzw. -phytosterins, welche aus Margarine-Proben gewonnen wurde, trotz des Gehaltes an Pflanzenfetten im Allgemeinen geringer ist, als die der Butter. Dieses kommt daher, dass die zur Herstellung der Margarine dienenden thierischen Fette vor allem Oleomargarin, Premier jus und auch Neutral lard, welche nur sehr wenig Cholesterin enthalten, immerhin die Hauptmenge des Margarinefettes ausmachen.

Nach der Phytosterin- und Phytosterinacetat-Probe enthalten alle 10 Proben ganz beträchtliche Mengen von Pflanzenfetten und zwar soviel, dass einerseits die Krystallform grösstentheils die des Phytosterins ist und andererseits der Schmelzpunkt des Essigsäureesters bereits bei der dritten Krystallisation schon so hoch ist, wie ihn manche reinen Phytosterin-Essigsäureester zeigen. Es wird daher auch möglich sein, mittels der Phytosterinacetat-Probe Margarine in Butter nachzuweisen.

Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei Margarine.

No	Herkunft und Zeit der Herstellung	Sorte	Ange- wen- dete Sub- stanz	Roh- chole- sterin	Phytosterin-Probe (Kryst. = Krystall- form, Schmp. = Schmelzpunkt der Alkohole)	Phytosterinacetat-Probe						Höchster Schmelz- punkt (korrig.) g
						Schmelzpunkte (korrig.) der						
						drit- ten	vier- ten	fünf- ten	sechs- ten	sie- ben- ten		
						Krystallisation						
1	M. in B. (1897)	beste	—	—	Kryst. 3a, 3b, 3c, 3g	—	—	—	—	—	—	
2		schlech- teste	—	—	Kryst. 3c, 3g	—	—	—	—	—	—	
3	Holländi- sche But- ter-Comp., A. u. Cie (1897)	beste	76	0,2992	{ Kryst. 3a, 3d, 5a Schmp. 142,2° }	126,7	127,2	127,9	127,9	128,3	128,3	
4		schlech- teste	92	0,2970	{ Kryst. 3a, 3d Schmp. 136,0° }	124,6	126,0	126,4	126,8	127,7	127,7	
5	B. in E. (1901)	I.	50	0,2540	{ Phytosterin- Formen 3a, 3d, 3e }	128,3	128,0	129,1	—	—	129,1	
6		II.	50	0,2670		128,0	129,2	130,2	131,1	—	131,1	
7		III.	50	0,2740		127,2	128,5	—	—	—	128,5	
8		IV.	50	0,3130		127,2	128,5	129,1	—	—	129,1	
9	Holländi- sche Marga- rine (1901)	bessere	100	0,2950	{ Phytosterin- Formen 3a, 3d, 3e }	128,9	128,9	129,1	130,5	—	130,5	
10		mittlere	100	—		126,8	128,5	—	—	—	128,5	

2. Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei selbstbereiteten Mischungen von Butter mit Margarine.

Im vorhergehenden Abschnitte ist nachgewiesen worden, dass alle untersuchten Margarine-Proben beträchtliche Mengen von Pflanzenfetten enthielten. Es fragt sich nun, bis zu welcher unteren Grenze wird derartige Margarine mittels der Phytosterinacetat-Probe in Butter nachweisbar sein? In Schweinefett können, wie ich im vergangenen Jahre gezeigt habe¹⁾, noch sehr geringe Mengen z. B. 1% Baumwollsaamenöl oder 1% Erdnussöl mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die untere Grenze der Nachweisbarkeit von pflanzlichen Ölen bzw. solche enthaltenden Mischungen in thierischen Fetten mittels der Phytosterinacetat-Probe hängt von folgenden Umständen ab:

1. von dem Cholesteringehalte des thierischen Fettes; je höher derselbe ist, desto schwieriger gestaltet sich der Nachweis von Pflanzenfetten,
2. von dem Gehalte des Pflanzenfettes bzw. des solches enthaltenden Fettgemisches an Phytosterin; je höher der Phytosterin-Gehalt, desto leichter ist der Nachweis von Pflanzenfetten,

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 1070.

3. von der Höhe des Schmelzpunktes des Phytosterinacetates des betreffenden Pflanzenfettes; je höher derselbe ist, desto leichter ist der Nachweis von Pflanzenfett.

Sehen wir uns mit Bezug auf diese drei Punkte die Butter und Margarine an, so ergibt sich Folgendes:

1. Die Butter enthält nach den oben (S. 1025) angegebenen Zahlen 0,23—0,41 ‰, also verhältnissmässig viel Cholesterin¹⁾.
2. Die Margarine soll in Deutschland mindestens 10 ‰ Pflanzenfett (Sesamöl) enthalten; sie enthält aber je nach der Güte und Jahreszeit weit mehr, nämlich etwa 15—40 ‰.
3. Was die Höhe des Schmelzpunktes der Phytosterinacetate²⁾ betrifft, so werden in dieser Hinsicht die Sesamöl enthaltenden Margarine-Proben leichter nachweisbar sein, als die nur Erdnussöl oder Baumwollsaamenöl enthaltenden Proben.

Es wird daher unter Berücksichtigung vorstehender Punkte bei Anwendung von nicht über 100 g Fett³⁾ von vornherein nicht als möglich bezeichnet werden können, etwa 1, 2 oder 3 ‰ Margarine in Butter nachzuweisen, man wird sich vielmehr damit begnügen müssen, wenn sich 10 ‰ und mehr mit Bestimmtheit nachweisen lassen. Für die meisten Fälle dürfte auch eine derartige Schärfe des Nachweises hinreichend sein.

Um nun den Einfluss eines Zusatzes von Margarine auf den Ausfall der Phytosterinacetat-Probe bei Butter genauer kennen zu lernen, haben wir zunächst uns selbst Mischungen von Butter mit Margarine bzw. Pflanzenfett dargestellt. Würde die zugesetzte Margarine nur die 10 ‰ Sesamöl enthalten, so würde bei einem Zusatz von 10, 20 und 30 ‰ Margarine die Butter nur 1, 2 und 3 ‰ Sesamöl enthalten. Da es schwer sein dürfte, bei uns im Handel Margarine, welche ausser den 10 ‰ Sesamöl kein Pflanzenfett enthält, anzutreffen und ausserdem der Nachweis, ob und wieviel Pflanzenfett neben dem Sesamöl vorhanden ist, kaum mit Bestimmtheit erbracht werden kann, so haben wir zunächst Mischungen von Butter mit 1, 2 und 3 ‰ Sesamöl untersucht. Die hierfür verwendete Butter war die in der Tabelle auf S. 1025 unter No. 1 aufgeführte Probe.

¹⁾ Die angegebenen Cholesterinmengen stellen nicht den Gesamt-Gehalt an Cholesterin dar, sondern nur die bei 3—4-maligem Ausschütteln nach dem früher (Diese Zeitschrift 1898, 1, 38) beschriebenen Verfahren gewonnenen Mengen. A. Kirsten (Diese Zeitschrift 1902, 5, 833) fand in 21 Butterproben einen Gesamt-Gehalt an Cholesterin von 0,35—0,51 ‰.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift 1901, 4, 888. Die dort angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigirt.

³⁾ Würde man grössere Mengen Fett anwenden, so würden selbstverständlich auch noch weit weniger als 10 ‰ Margarine mit Sicherheit nachweisbar sein, allein das Verfahren würde dadurch in der Praxis undurchführbar werden.

Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei Mischungen von Butter mit 1, 2 und 3 % Sesamöl.

Nähere Bezeichnung	Angewendete Substanz	Phytosterin-Probe	Phytosterinacetat-Probe				
			Schmelzpunkt (korrig.) der				Höchster Schmelz- punkt (korrig.)
			drit- ten	vier- ten	fünf- ten	sechs- ten	
Reine Butter	100	Nur Formen des Cho- lesterin; Phytosterin daher nicht nachweis- bar	114,3	114,3	114,1	114,9	114,9
Dieselbe Butter mit % Sesamöl {	1 %		115,6	116,3	116,9	117,4	117,4
	2 "		116,6	117,3	117,9	118,6	118,6
	3 "		117,3	119,1	120,4	121,2	121,2

Wenngleich wir bei unzweifelhaft reinen thierischen Fetten — einschl. des Butterfettes — den korrigirten Schmelzpunkt des Essigsäureesters des Cholesterins niemals über 115,3 % gefunden haben, so habe ich doch bei Mittheilung der Phytosterinacetat-Probe seiner Zeit vorgeschlagen, einen Zusatz von Pflanzenfett in einem thierischen Fette erst dann mit Bestimmtheit als erwiesen zu betrachten, wenn der höchste korrigirte Schmelzpunkt 117° und darüber beträgt; dagegen, wenn der Ester bei 116° noch nicht vollständig geschmolzen ist, einen Zusatz von Pflanzenfett anzunehmen.

Wenn wir an diesen Grenzen festhalten, so ist also bereits 1 % Sesamöl in Butter mit Bestimmtheit nachzuweisen; des Weiteren sehen wir, dass natürlich bei grösseren Zusätzen von Sesamöl der Schmelzpunkt der zugesetzten Menge entsprechend höher liegt.

Nach diesen Befunden war anzunehmen, dass auch 10 % deutsche, vorschriftmässig hergestellte Margarine in Butter mit Bestimmtheit nachweisbar sein würden, zumal sich hierbei der Nachweis des Phytosterins bezw. Pflanzenfettes noch insofern günstiger gestaltet, als das in der Margarine enthaltene thierische Fett (Oleomargarin, Neutral lard), wie bereits erwähnt wurde, weniger Cholesterin enthält, als die gleiche Menge Butter.

Nach diesen Ergebnissen und Erwägungen konnten wir dazu übergehen, selbst hergestellte Mischungen von Butter mit Margarine zu untersuchen. Wir haben hierbei durchweg nur Mischungen mit 10, 20 und 30 % Margarine untersucht, weil einerseits geringere Zusätze — ganz abgesehen davon, dass sie in Wirklichkeit wohl nur selten vorkommen dürften — wahrscheinlich nicht immer bestimmt nachweisbar sein werden und andererseits der Nachweis über 30 % betragender Zusätze mittels der Phytosterinacetat-Probe überhaupt Schwierigkeiten nicht bieten dürfte.

Zu den Versuchen dienten die in der Tabelle auf S. 1025 mit No. 1 bis 5 bezeichneten Butter-Proben und die Margarine-Proben No. 6, 8, 9 und 10 der Tabelle S. 1027, sowie vier Proben deutscher Handelsmargarine (A, B, C, D),

welche von verschiedenen Stellen uns zur Untersuchung zuzingen und die den gesetzlichen Anforderungen entsprachen.

Die Ergebnisse dieser Versuche, bei denen stets 100 g Fett angewendet wurden, waren folgende:

**Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei selbst bereiteten
Mischungen von Butter und Margarine.**

No.	Gehalt der Butter an Margarine	Rei- chert- Meissl'sche Zahl ¹⁾	Roh- chole- sterin ‰	Phytosterin- Probe. Es war Phytosterin	Phytosterinacetat-Probe					
					Schmelzpunkt (korrig.) der					Höcster Schmelz- punkt (korrig.)
					drit- ten	vier- ten	fünf- ten	sechs- ten	sie- ben- ten	
					Krystallisation					
	I. Butter No. 1.									
1	Deutsche Margarine { 10 %	25,1	0,3325	nicht nachweisbar	116,1	116,3	116,4	117,1	117,3	117,3
2	No. 6 { 20 „	22,4	0,3345		115,6	117,6	118,6	119,1	120,6	120,6
3	Desgl. { 10 „	25,1	0,3115		116,3	118,4	117,1	117,1	117,7	117,7
4	No. 8 { 20 „	22,4	0,3300		116,3	118,1	118,1	118,5	121,8 ²⁾	121,8
5	Holländische Margarine No. 9 { 10 „	25,1	—	nachweisbar ²⁾	116,6	116,5	117,1	117,5	117,9	117,9
6	{ 20 „	22,4	—		117,7	118,8	119,7	121,6	123,7	123,7
7	Desgl. { 10 „	25,1	—		116,5	117,2	120,2	—	—	120,2
8	No. 10 { 20 „	22,4	—		118,5	119,7	120,6	121,0	122,8 ²⁾	122,8
	II. Butter No. 2.									
9	Handels-Margarine A { 10 %	27,8	0,3330	nicht nachweisbar	117,7	118,3	120,4	121,4	122,2	122,2
10	{ 20 „	24,8	0,3230		119,1	121,3	123,2	123,6	124,8	124,8
	III. Butter No. 3.									
11	Handels-Margarine B { 10 %	27,3	0,3769	nicht nachweisbar	—	118,5	120,0	122,0	—	122,0
12	{ 20 „	24,4	0,3898	nachweisbar ²⁾	—	123,4	126,6	127,0	128,7	128,7
	IV. Butter No. 4.									
13	Handels-Margarine C { 10 %	28,0	0,3411	nicht nachweisbar	116,7	117,3	117,7	119,1	121,0	121,0
14	{ 20 „	25,0	0,3274	nachweisbar ²⁾	118,1	121,0	122,2	124,6	125,8	125,8
	V. Butter No. 5.									
15	Handels-Margarine D { 10 %	29,0	0,3100	nicht nachweisbar	117,7	118,1	119,1	119,3	121,0	121,0
16	{ 20 „	25,9	0,3092	nachweisbar ²⁾	122,0	123,0	123,4	123,6	125,2	125,2

¹⁾ Die Reichert-Meissl'schen Zahlen sind nicht in jeder einzelnen Mischung bestimmt, sondern aus der für die Butter gefundenen Zahl und der für die Margarine-Proben angenommenen Zahl 1,0 nach dem Mischungsverhältniss berechnet.

²⁾ Es zeigten sich die für Gemisch von viel Cholesterin mit wenig Phytosterin charakteristischen Nadeln 5a, ferner die Formen 5b und 5c, letztere z. Th. neben Cholesterin-Krystallen.

³⁾ Bei der Zurückverseifung der von dieser Schmelzpunkt-Bestimmung übrig gebliebenen Reste von Phytosterinacetat wurden bei diesen Proben die charakteristischen Krystall-Nadeln 5a der Gemische von Cholesterin und Phytosterin erhalten.

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle ergibt sich, dass in der Butter bereits 10% der zu den Versuchen verwendeten 8 verschiedenen Margarine-Sorten nachweisbar waren¹⁾. Diese Mischungen zeigten bei der Phytosterinacetat-Probe Schmelzpunkte von 117,3—122,2°. Die Mischungen mit 20% zeigten die Schmelzpunkte 120,6—128,7°; diese letzteren Schmelzpunkte lagen also bereits 3,6—11,7° höher, als der für den bestimmten Nachweis verlangte Schmelzpunkt (117°) und 5,3—13,4° höher, als der für aus reinem Butterfett hergestelltes Cholesterinacetat von uns gefundene höchste Schmelzpunkt (115,3°). Aus der Krystallform des Cholesterins bzw. des Cholesterin-Phytosterin-Gemisches war nur bei den Proben No. 8, 12, 14 und 16 der Gehalt an Phytosterin bzw. an Margarine bestimmt nachweisbar.

Bevor wir den Nachweis des Phytosterins als einen Beweis für die Beimischung von Margarine bzw. Pflanzenfett für die Praxis der Butter-Kontrolle als verwendbar betrachten konnten, war zunächst noch die Frage zu erörtern, ob etwa die Menge der Pflanzenöle, welche durch Zusatz der üblichen Butterfarbe, die vielfach in Pflanzenölen gelöst angewendet wird, in die Butter gelangen können, durch die Phytosterinacetat-Probe nachgewiesen werden können.

Nach der uns von sachkundiger Seite gewordenen Auskunft beträgt die Farbstoffmenge, welche in den westfälischen Molkereien, die sehr schwach färben, verwendet wird, 2—4 g auf 100 l Rahm. Da letzterer 15—25% Fett zu enthalten pflegt, so würde sich hiernach die Menge des Pflanzenöles, welche durch den Farbstoff-Zusatz in die Butter gelangen könnte — falls sämtliche Farbe in die Butter überginge — rund 0,01—0,03% betragen. Ein derartiger Zusatz

¹⁾ Etwas schwieriger würde sich allerdings der Nachweis von Margarine in Butter mittels der Phytosterinacetat-Probe unter gewissen Umständen gestalten, — d. h. es würden nicht immer 10% derselben nachgewiesen werden können, — wenn ein von Julius Sprinz in Breslau genommenes Patent (D.R.P. No. 127 376 vom 20. Juli 1900) über „Herstellung von Margarine, welche beim Braten das der Naturbutter eigenthümliche Brataroma entwickelt“ eine grössere Bedeutung gewinnen würde, was allerdings vor der Hand sehr zu bezweifeln sein dürfte.

Das Verfahren (Vergl. Zeitschr. angew. Chem. 1902, 15, 137) ist dadurch gekennzeichnet, dass die zur Margarinfabrikation dienende Milch einen Zusatz von Cholesterin bzw. Cholesterinestern erhält. Das Verfahren hat nach der Patentbeschreibung den Zweck, durch Zusatz von Cholesterin zur süssen Milch eine Cholesterinesterbildung zu bewirken und so der Kunstbutter den Bratengeruch zu verleihen. Cholesterin wird in 4—5-fachen Mengen eines Gemisches von 2 Thln. Aether und 3 Thln. Alkohol gelöst und diese Lösung wird unter Umrühren der süssen Milch hinzugefügt, wobei sich Cholesterin sehr fein vertheilt ausscheidet. Darauf wird die Milch mit einem Säureerreger versetzt und der Einwirkung desselben überlassen. Hierbei vereinigen sich die in statu nascendi befindlichen Säuren mit dem fein vertheilten Cholesterin zu den betreffenden Estern (?), welcher Vorgang in 5—6 Stunden vollendet ist. Mit der so behandelten Milch wird nach dem gebräuchlichen Verfahren Kunstbutter hergestellt, wobei Cholesterin und seine Estern von dem Fette gelöst werden. Der Cholesterinzusatz wird derartig bemessen, dass zur Herstellung von je 1 kg Margarine der zu verarbeitenden Milch 1 g Cholesterin zugesetzt wird.

wird natürlich mittels der Phytosterinacetat-Probe bei Anwendung von nicht über 100 g Fett ¹⁾ niemals nachweisbar sein. Exportbutter dagegen wird in der Regel weit stärker als die westfälische Butter gefärbt.

Nach den uns von zwei anderen Seiten gewordenen Mittheilungen sollen die Farbstoffmengen, welche sich natürlich nach der Färbungskraft der betreffenden Farbe richten, wesentlich grösser sein, nämlich bis zu 200 g auf 100 kg Butterfett = 0,2 % betragen. Wir erhielten von der einen dieser letzteren Auskunftstellen, welche 0,2 % Farbe zusetzt, eine Probe der dort verwendeten Butterfarbe und setzten davon 0,2 % einer reinen ungefärbten Winterbutter (No. 1 der Tabelle S. 1025) zu. Die so gefärbte Butter, die einen bei Weitem stärkeren Farbenton aufwies, als man ihn sonst bei gefärbter Butter bezw. Grasbutter beobachtet, unterwarfen wir der Phytosterinacetat-Probe.

Die hierbei erhaltenen Schmelzpunkte (korrig.) waren im Vergleich mit denen der ungefärbten Butter folgende:

	Dritte Krystallisation	Vierte Krystallisation	Fünfte Krystallisation	Sechste Krystallisation	Siebente Krystallisation
Ungefärbt	114,3	114,3	114,1	114,9	—
Mit 0,2 % Farbzusatz	113,9	114,6	114,6	114,9	114,8°

Hiernach dürfte die Gefahr, dass eine in der üblichen Weise gefärbte, sonst reine Butter bei der Phytosterinacetat-Probe als mit Margarine bezw. Pflanzenfett versetzt angesprochen werden könnte, bei der von uns vorgeschlagenen Arbeitsweise ¹⁾ ausgeschlossen sein, zumal im Allgemeinen die zugesetzte Farbstoffmenge wohl kaum 0,2 % betragen wird.

3. Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei Butterproben des Handels.

Im Anschlusse an die vorstehenden Ergebnisse der Phytosterinacetat-Probe bei von uns selbst hergestellten Mischungen von Butter mit Margarine seien im Nachfolgenden die Befunde mitgetheilt, die bei der Untersuchung uns von Fachgenossen zur Anstellung der Phytosterinacetat-Probe übersandter Butterproben des Handels erhalten wurden. Die Ergebnisse waren folgende:

a) Butter-Proben, in denen Phytosterin bezw. Margarine bestimmt nachweisbar war.

No.	Nähere Bezeichnung	Reichert- Meissl'sche Zahl (R.M.-Z.), Verseifungs- zahl (V.-Z.) etc.	Phytosterin- Probe	Phytosterinacetat-Probe						
				Schmelzpunkt (korrig.) der					Höchst- Schmelz- punkt (korrig.)	
				drit- ten	vier- ten	fünf- ten	sech- sten	sie- ben- ten		
										Krystallisation
1	Holländische Butter (Dr. F. in H.) 1897	I	R.M.-Z.: 18,5 V.-Z.: 205,0 Refr. (40°): 48,8	Phyt. vorhanden Misch.-Kryst. 5a	119,5	121,0	122,5	126,0	127,4	127,4
2		II	Refr. (40°): 48,5	Phyt. vorhanden Misch.-Kryst. 5a u. Phyt.-Kryst. 3d	122,4	124,0	126,5	126,5	126,8	128,0

¹⁾ Vergl. Anmerkung ²⁾ S. 1028.

No.	Nähere Bezeichnung		Reichert- Meissl'sche Zahl (R.M.-Z.), Verseifungs- zahl (V.-Z.) etc.	Phytosterin- Probe	Phytosterinacetat-Probe					
					Schmelzpunkt (korrig.) der					Höchst Schmelz- punkt (korrig.)
					drit- ten	vier- ten	fünf- ten	sech- ten	sie- ben- ten	
3	{ Holländische Butter (Dr. F. in H.) 1897	III	Refr. (40°): 49,0	Phyt. vorhanden Misch.-Kryst. 5a u. Phyt.-Kryst. 3c	122,7	124,8	125,0	126,8	129,0	129,0
4					Von Dr. N. in M.-G. 1898	R.M.-Z.: 16,1	Phyt. vorhanden Misch.-Kryst. 5a	—	—	—
5	Von Dr. K. in V. 1902		R.M.-Z.: 18—19 ¹⁾	Phyt. nicht nach- weisbar	116,8	116,9	117,3	117,7	119,5	119,5
6	{ Butter der Fa- brique de Beurre Crème „Wilhel- mina“ in Venrai (Holland) (Dr. St. in B.-R.) 1902	I	R.M.-Z.: 18,1 V.-Z.: 218,4 Refr. (40°): 44,4	Phyt. nicht be- stimmt nachweisbar	116,9	117,6	117,8	119,6	—	119,6
7		II	R.M.-Z.: 16,8 V.-Z.: 214,5 Refr.: +0,8	Phyt. nicht nach- weisbar	115,5	115,7	118,1	—	—	118,1
8	{ Deutsche Butter (Dr. B. in R.) 1901	I	R.M.-Z.: 8,6 Furfurol-R.: stark	Phyt. vorhanden Phyt.-Kryst. 3a u. d	127,6	128,0	—	—	—	128,0
9		II	R.M.-Z.: 19,6 Furfurol-R.: stark	Phyt. vorhanden Misch.-Kryst. 5a	122,1	122,8	123,4	—	—	123,4
10	Vers.-Stat. H. 1902		R.M.-Z.: 25,0 V.-Z.: 216,0 Furfurol-R.: schwach	Phyt. nicht nach- weisbar	116,8	117,6	117,9	117,9	120,2	121,0 ²⁾

b) Butter-Proben, in denen Phytosterin nicht oder nicht bestimmt nachweisbar war.

1	Von Dr. Sj. in Gr. (Holland) 1901	I	R.M.-Z.: 20,7 Refr. (25°): 55,3 Halph.-B.: schwach	Phytosterin nicht nachweisbar	115,4	115,6	115,6	115,6	—	115,6
2		II	R.M.-Z.: 22,3 Ref. (25°): 55,0 Halph.-B.: negativ	desgl.	114,6	114,6	114,9	115,1	115,1	115,1
3	Von Dr. Sw. in G. (Holland) 1901		—	desgl.	114,8	113,6	113,9	114,9	114,6	114,9
4	Von Dr. v. R. in M. (Holland) 1901		—	desgl.	114,8	114,8	114,6	114,9	—	114,9
5	Holländische Butter von Dr. St. in B.-R. 1902		R.M.-Z.: 22,2 V.-Z.: 215,0	desgl.	125,5	112,9	113,9	114,7	114,6	114,6

¹⁾ Das Butterfett zeigte schwache Weilmans'sche und Halphen'sche Reaktion, dagegen keine positive Furfurol-Reaktion.

²⁾ Schmelzpunkt der 8. Krystallisation.

Aus den bei den selbst hergestellten Gemischen sowie bei den vorstehenden Butterproben des Handels erhaltenen Ergebnissen dürfte hervorgehen, dass die Phytosterinacetat-Probe sehr geeignet ist, um in Butter, vor allem in solcher, welche aus dem Auslande eingeführt wird, mit Sicherheit den Nachweis von Pflanzenfett bzw. solches enthaltender Margarine zu erbringen. Es gelingt mittels der Phytosterinacetat-Probe in gewissen Butterproben Verfälschungen mit Bestimmtheit nachzuweisen, die nach den bisher üblichen Verfahren nicht sicher nachgewiesen werden können.

Selbstverständlich lässt sich ein Zusatz von Margarine, welche kein Pflanzenfett enthält, oder ein Zusatz von sonstigen thierischen Fetten (Neutral lard) zur Butter mittels der Phytosterinacetat-Probe nicht nachweisen und müssen in derartigen Fällen andere Mittel und Wege eingeschlagen werden, um zu einem zuverlässigen Ergebnisse zu gelangen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Phytosterinacetat-Probe genau in der früher¹⁾ angegebenen Weise ausgeführt wurde, ferner dass die Schmelzpunkte mit dem verkürzten Normal-Thermometer von Graebe-Anschütz bestimmt und korrigirte Schmelzpunkte sind.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen glaube ich für die Butterkontrolle bezüglich des Untersuchungsganges und der Beurtheilung folgende Leitsätze der Beachtung empfehlen zu dürfen:

1. Man bestimmt von dem zu untersuchenden Butterfett die Reichert-Meissl'sche Zahl (eventl. auch daneben die Köttstorfer'sche Zahl) und prüft dasselbe ausserdem mittels der Furfurol-Reaktion auf Sesamöl, mittels der Halphen'schen Reaktion auf Baumwollsamöl und mittels der Welmans'schen Reaktion auf sonstige Pflanzenöle.
3. Liegt die Reichert-Meissl'sche Zahl unter 27 oder fällt — auch bei höherer Reichert-Meissl'scher Zahl — eine der vorgenannten drei Farben-Reaktionen positiv aus, so unterwirft man 50—100 g des Fettes der Phytosterinacetat-Probe.
4. Fällt die Phytosterinacetat-Probe positiv aus, d. h., beträgt der korrigirte Schmelzpunkt der letzten Krystallisation 117° oder darüber, so sind dem Butterfette bestimmt Pflanzenfette bzw. solche enthaltende Margarine zugesetzt.
5. Liegt bei der Phytosterinacetat-Probe der korrigirte Schmelzpunkt der letzten Krystallisation zwischen 116 und 117°, so ist ein Zusatz von Pflanzenfetten bzw. solche enthaltender Margarine anzunehmen, und zwar um so eher, wenn gleichzeitig eine der Farben-Reaktionen auf Pflanzenfette positiv ausgefallen war.
6. Fällt dagegen die Phytosterinacetat-Probe vollständig negativ aus, so ist

¹⁾ Diese Zeitschrift 1901, 4, 1070.

durch die chemische Analyse bis jetzt ein Nachweis von Margarine und sonstigen fremden Fetten in Butter nicht mit vollkommener Sicherheit zu erbringen, es sei denn, dass das Butterfett ganz auffallend niedrige Reichert-Meissl'sche Zahlen (etwa solche von 10–15 und darunter) zeigte.

Diskussion.

Prof. Partheil fragt, ob die Butter No. 9 nicht etwa amerikanisches Schmalz enthalten könne.

Dr. Bömer erklärt dies für ausgeschlossen, da sie aus einer von Dr. B. Sjöllema in Groningen bei Weidegang selbst ermolkenen Milch stamme und im Laboratorium aus der Milch gekirnt sei.

Prof. Partheil hält das Verfahren für zweifellos in vielen Fällen anwendbar, es müsse aber versagen, wenn mit Thierfett gefälscht wird. Im Butterfett soll kein Vertreter der Leinölsäurereihe enthalten sein; in holländischer Butter sollen sich dagegen solche finden. Ihre Abscheidung mit Hilfe der Blei- und Baryumsalze nach Farnsteiner sei nicht möglich, wohl aber mit Hilfe der Lithiumsalze. In der Seife lassen sich Palmitin- und Stearinsäure mit Lithiumacetat quantitativ fällen; aus dem Filtrat können die Bleisalze der ungesättigten Säuren mit Benzol nach Farnsteiner gewonnen werden. Es lasse sich hierauf ein Verfahren zur Bestimmung der ungesättigten Säuren gründen. Die Baryumsalze der Leinölsäurereihe sind in wasserhaltigem Aether löslich. Er bittet die Frage zu prüfen.

Dr. Bömer bemerkt, dass er ausdrücklich darauf hingewiesen habe, dass sein Verfahren selbstverständlich beim Vorliegen von Fälschungen nur mit Thierfett versage. Die Säuren der Leinölsäurereihe gingen jedenfalls in die Milch mit über; hierauf deute auch die noch kürzlich von Behrend und Wolfs beobachtete Erscheinung, dass Butter mit höherem Schmelzpunkt höhere Jodzahlen aufweise, als solche mit niedrigerem Schmelzpunkt.

Prof. Partheil stellt fest, dass er ja an Dr. Bömer's Schlusswort angeknüpft habe und nur einen Weg habe angeben wollen, der bei mit Thierfetten verfälschter Butter vielleicht zum Ziele führen könne. Aus Schmelzpunkt und Jodzahl einer Butter könne nicht auf die Zusammensetzung des Butterfettes geschlossen werden.

Der Vorsitzende bittet Prof. Partheil das entsprechende Untersuchungsmaterial liefern zu wollen.

Zum Nachweis des Fluors in Pflanzentheilen.

Von

W. Fresenius.

M. H.! Zu der kurzen Mittheilung über den Nachweis von Fluor in Pflanzentheilen hat mich nicht der Umstand veranlasst, dass ich etwa ein neues analytisches Verfahren oder auch nur eine besondere Anwendungsweise zur Kenntniss zu bringen habe, sondern es sind mehr die besonderen Umstände des Untersuchungsgegenstandes, die vielleicht einiges Interesse bieten könnten.

Ende letzten Winters kam der Besitzer eines Grundstücks, welches unmittelbar neben einer Flusssäure-Fabrik liegt, zu mir und theilte mit, dass ein auf seinem Grundstück befindlicher Apfelbaum, der früher völlig gesund gewesen sei, seit Betrieb der Fabrik allmählich im Laufe mehrerer Jahre abgestorben sei.

Nunmehr sei auch der letzte Ast, der im vorigen Jahre noch einige Blätter gehabt habe, ganz abgestorben. Sicher seien die Flusssäuredämpfe die Ursache, ich solle doch das Holz des Baumes untersuchen.