

auch bei Tricalciumphosphat ein. Es beruht dies auf dem ungünstigen Verhältniss des Lösungsmittels zur zu lösenden Substanz.

Die von Gerlach und Passon (Chemzg. 1896 No. 11) gemachte Wahrnehmung, die auch Passon (d. Z. 1896, 677) bestätigt, dass bei Weglassung der von Wagner empfohlenen Menge citronensauren Ammoniaks die gleichen Resultate erzielt werden, ist auch mir längst bekannt, und kann ich auch den Grund dieses Verhaltens auf Grund obiger mit Tricalciumphosphat erhaltener Daten angeben.

Wir sehen beim Tricalciumphosphat — und wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, zeigt Tricalciumphosphat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die  $P_2O_5$  mancher Thomaschlacke —, dass mit steigender Concentration die in Lösung gehende Menge nicht proportional zunimmt, weder bei Anwendung der Säure noch bei der des Salzes. Wir sehen auch, dass die Zunahme der gelösten Menge bei Säure über 1,4 Proc. schon gering, und dass die lösende Kraft des Salzes, mit der Säure verglichen, überhaupt sehr klein ist. Um nun zu berechnen, wieviel eine 4,6 proc. Salzlösung bei Gegenwart von 1,4 Proc. Säure löst, wollen wir folgende Gleichungen aufstellen, welche aus den oben mit Tricalciumphosphat erhaltenen Zahlen abgeleitet sind.

Die ersten 4,6 Proc. der freien Citronensäure würden geben aus 100 cc der Lösung	1,0 g $Mg_2P_2O_7$
Dieselbe Menge über 1,4 Proc. freier Citronensäure angewandt würde eine Zunahme zeigen von nur etwa	0,5
Die ersten 4,6 g citronensaures Ammoniak würden geben	0,09
Dieselbe Menge über 1,4 Proc. freier Citronensäure angewandt, also etwa	0,045

Würden zu dieser Berechnung nicht die mit der freien Säure, sondern die mit der Salzlösung erhaltenen Zahlen Verwendung finden, so würde die Zunahme sogar nur höchstens 0,02 anzusetzen sein. Da nun 1,4 Proc. Citronensäure etwa 0,7 g  $Mg_2P_2O_7$  aus 100 cc Lösung ergeben, so ist die Zunahme von 0,045 bez. 0,02 gleich 6 bez. 2 Proc. auf die erhaltene Menge  $Mg_2P_2O_7$  berechnet. Es würde somit eine Differenz erst in der an dritter Stelle stehenden Zahl eintreten, was wohl bei einer Phosphorsäurebestimmung in Thomasschlacken nicht nachzuweisen wäre. Die obige Berechnung, welche sich auf die Annahme stützt, dass bei Gegenwart einer gewissen Menge freier Säure die lösende Kraft des Salzes ebenso abnimmt, wie die einer eventuell zugesetz-

ten Menge freier Säure, ist nothwendig, da hierauf directe Versuche nicht gemacht werden können. Ich glaube aber, dass diese Annahme voll berechtigt ist, da beim Tricalciumphosphat das ähnliche Verhalten der Säure und der Salzlösung nachgewiesen wurde.

Ich glaube hiermit auf alle von Passon aufgestellten Fragen geantwortet zu haben, und zwar auf Grund experimenteller Resultate, die den ganzen Verlauf des Lösungsprocesses beleuchten.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit, die ich in noch manch anderer Richtung fortzusetzen beabsichtige, wurde im chem. Laboratorium des kgl. ung. Ministeriums für Ackerbau ausgeführt.

### Zur Charakterisirung des aus Käsesorten isolirten Fettes zum Zwecke des Nachweises von Margarinkäsen.

Von

Dr. von Raumer.

Mittheilungen der Kgl. Untersuchungsanstalt  
Erlangen.

Bei dem gegenwärtig immer heftiger entbrennenden Concurrenzkampfe des grössten theils aus importirten Fetten hergestellten Margarins sowie der Margarinfabrikate gegen die im Inlande erzeugten Milchfabrikate wie Butter, Butterschmalz und Milchkäse, fällt dem Nahrungsmittelchemiker die Aufgabe zu, die inländische Production wenigstens vor unreeller Concurrenz möglichst zu schützen. Wenn der Nachweis von Margarinbutter und Butterfett, wenigstens bei groben Fälschungen, in den meisten Fällen ein leichter ist, so ist doch bis jetzt noch wenig über einen solchen Nachweis im Käse gearbeitet worden.

Das Butterfett selber leidet, wie Fleischmann in seinem Lehrbuche der Milchwirthschaft angibt, bei der Reifung der Käsesorten keine Veränderung. Fleischmann schreibt (das. S. 200): „Das Fett wird allem Anschein nach von den Zersetzungen in der reifenden Käsemasse nur wenig berührt; keinesfalls in dem Maasse, dass die Producte der Fettzersetzung einen merklichen Einfluss auf die charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Käsesorten ausüben können.“ Es würde also genügen, das Fett der Käse zu extrahiren und dann, wie das reine Butterfett, nach Meissl und Köttstorfer zu prüfen, wenn nicht, wie bekannt, bei der Käsereifung aus anderen sich zersetzenden Stoffen, wie Milchzucker, Eiweiss u. s. w. eine oft nicht unbedeutende Menge flüch-

tiger Fettsäuren sich bildeten. Aus den folgenden Versuchen wird sich ergeben, zu welch abweichenden Resultaten die directe Verwendung des mit Äther aus dem Käse extrahirten Fettes führen kann.

Die Fettbestimmung bei der Analyse der Käsesorten wird nach Übereinkommen einfach durch Extraction des zerkleinerten und eventuell getrockneten Käses mit Äther ausgeführt.

Nach Abdestilliren des Äthers wird das Fett bei 100 bis 105° getrocknet und gewogen (Fleischmann S. 248). Dass auf diese Weise nicht nur Fett, sondern auch eine beträchtliche Menge anderer Stoffe extrahirt wird, ist bekannt. Es wurde daher auch die Bezeichnung Rohfett oder Ätherextract für dieses Product vorgeschlagen.

Bisher wurde dieses Rohfett vielfach direct zur Untersuchung auf seine Reinheit oder Zusatz von Margarin verwendet (B. Fischer, Jahresber. des chem. Unters.-Amtes Breslau 1894 bis 1895).

O. Henzold (Milchztg. 1895, 45) schlug nun ein Verfahren zur Gewinnung des reinen Fettes aus Käse vor, das darin besteht, dass man den zerkleinerten Käse in Kalilauge bei etwa 22° löst, wobei sich das Käsefett auf der Oberfläche abscheidet. Dieses Verfahren gibt ja allerdings das reine Fett, wenn vorsichtig gearbeitet wird, dass keine Zersetzung eintritt. Jedoch die grossen Mengen Kalilauge, die hierbei in Anwendung gebracht werden müssen (50 g Ätzkali in 700 Wasser für 300 g Käse), sowie der Umstand, dass das Fett sich von der dicken Eiweisslösung oft nur schwer völlig trennt und an die Oberfläche steigt, sind oft hinderlich bei Anwendung dieses Verfahrens, abgesehen davon, dass eine theilweise Zersetzung der Fette durch die Einwirkung der Kalilauge nicht ganz ausgeschlossen erscheint.

Wir verarbeiteten anfangs ebenfalls direct das mit Äther aus den Käsen extrahirte Fett, erkannten jedoch bald, dass hierbei völlig unbrauchbare Resultate erhalten werden.

Arbeitet man nur mit dem Abbé'schen Refractometer, so stimmen die für harte Fettkäse erhaltenen Zahlen im Allgemeinen mit den für Butterfett festgesetzten Zahlen überein. Hat man jedoch Weichkäse, so gehen die Refractometerskalatheile weit unter die normalen Grenzen. Nimmt man mit Wollny an, dass reines Butterfett bei 25° einen Brechungsindex zwischen 1,4590 und 1,4620 entsprechend der Refractometerskala zwischen 49,5 und 54,0 zeigt, so haben wir bei der Untersuchung von 46

Käseproben mit dem Refractometer in fünf Fällen Zahlen gefunden, die unter die niedrigste Zahl 49,5 weit heruntergehen. Diese Zahlen bewegen sich bei völlig gutem normal gereiften Backsteinkäse bis 45,0, bei einem überreifen, verdorbenen Käse wurde sogar die Refractometerzahl 31,05 gefunden. Alle diese niedrigen Zahlen wurden ausschliesslich für Weichkäse gefunden.

Zieht man nun in Betracht, dass die Refractometerzahl für Margarin zwischen 58,6 und 66,4 Skalentheile liegt, so ist sofort ersichtlich, dass durch die abnorme Erniedrigung der bei Weichkäsen beobachteten Refractometerzahlen das Vorhandensein von Margarin völlig verdeckt werden kann.

Untersucht man nun den Ätherextract nach Reichert-Meissl, so erhält man ebenfalls in vielen Fällen unzuverlässige Zahlen.

Die Mengen der nach Reichert-Meissl gefundenen flüchtigen Fettsäuren waren meist bedeutend höher als bei reinem Butterfett, was darauf zurückzuführen war, dass die zugleich aus den Käsen extrahirten freien flüchtigen Fettsäuren beim Trocknen des Ätherextractes sich nicht völlig verjagen lassen. Es gibt eine ganze Reihe von flüchtigen Fettsäuren, die zwar mit Wasserdämpfen übergehen, jedoch in dem trockenen Fett zurückgehalten werden. Es wurden daher aus sogen. Emmenthaler Käsen Fette erhalten, welche R.-Meissl'sche Zahlen zwischen 34 und 37,5, aus Backsteinkäsen bis 40,3 zeigten, wie aus Tabelle No. I hervorgeht. Dieser Gehalt an flüchtigen Säuren ist auf die Entstehung freier flüchtiger Fettsäuren bei der Reifung der Käse aus Milchzucker und Eiweissstoffen, sowie eine theilweise Zersetzung des Milchfettes zurückzuführen.

Wenn nun auch eine nicht geringe Menge dieser Säuren als Amidosäuren, wie Amidocaprinsäure = Leucin, Amidopropionsäure = Alanin, Amidohydroparacumarsäure = Tyrosin u. s. w. vorhanden ist, welche hier ihrer besonderen Eigenschaften wegen nicht in Betracht kommen (Unlöslichkeit in Äther, Nichtspaltbarkeit durch Kochen mit Alkalien und neutrale Reaction), so sind doch auch freie flüchtige Fettsäuren, wie Buttersäure, Valeriansäure, Caprinsäure, sowie deren Amide und Ammoniaksalze in verschieden grosser Menge vorhanden.

Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass besonders milde Hartkäse weniger von diesen freien Säuren enthielten, jedoch auch nicht frei davon sind, und dass es besonders auf den geringeren oder höheren Reifungsgrad

und den damit steigenden pikanteren Geschmack ankommt, ob solche Säuren in grösserer Menge vorhanden sind, sowie auf die Art des Trocknens der extrahirten Fette, je nachdem mehr oder weniger der vorhandenen flüchtigen freien Fettsäuren hierdurch verjagt wurden.

Die Weichkäse, die meist einen höheren Reifungsgrad zeigen, haben aber einen sehr hohen Gehalt an solchen freien flüchtigen Fettsäuren, der selbst durch sehr langes Trocknen im Wasserbade unter Einblasen von Luft und im Trockenschrank nicht entfernt werden kann. Es steigen, wie oben erwähnt, die Meissl'schen Zahlen bei Weichkäsen bis 40,3 und darüber.

Am interessantesten war hierbei zu beobachten, wie mit zunehmender Reifung und Zersetzung solcher Weichkäse die Meissl'schen Zahlen bis ins Unglaubliche sich steigern können.

Eine Probe überreifen Backsteinkäses, welche von dem Verkäufer als unverkäufl. zur Untersuchung eingesandt wurde, wurde zerkleinert im Exsiccator unter der Luftpumpe getrocknet und im Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Äther extrahirt. Nach 3 Stunden wurde, nach Fleischmann's Vorschrift, die Extraction unterbrochen, der Käse völlig zerrieben, von Neuem getrocknet und dann völlig extrahirt.

Beide Extracte wurden gesondert gewogen und verarbeitet. Die erste Extractmenge zeigte eine Meissl'sche Zahl von 75, die zweite von 46. Es war somit anfangs der grössere Theil der flüchtigen Fettsäuren extrahirt worden.

Wenn nun auch dieser Käse als bereits ungeniessbar bezeichnet werden musste, so ist doch ersichtlich, wie mit dem Alter und der zunehmenden Reife die freien flüchtigen Fettsäuren zu steigen vermögen. Tabelle No. VI.

Ein zweiter Stein von diesem Backsteinkäse, der noch von guter Beschaffenheit war, ergab eine Meissl'sche Zahl von 34,6, während ein dritter Stein, der bereits am weitesten zersetzt war, eine Refractometerzahl von 31,05 bei 25°, eine Meissl'sche Zahl von 158,4, sowie eine Köttstorfer'sche Zahl von 328,7 zeigte. Letzteres Fett bestand der grösseren Menge nach nur aus freien Fettsäuren, wie sich bei der directen Titrirung des Fettes mit  $\frac{1}{2}$  N.-K. herausstellte.

Es könnte nun bei Untersuchung eines hochreifen Margarinkäses ebenfalls vorkommen, dass das Resultat der Untersuchung völlig unbrauchbar wird bei directer Verwendung des Ätherextractes aus dem

Käse, zumal da ein Margarinkäse, der aus Magermilch gewonnen wird, immer noch etwas des ursprünglichen Milchfettes enthält.

Ich habe daher zur Reingewinnung des Milchfettes aus Milchkäsen folgendes Verfahren eingeschlagen, das zugleich zur quantitativen Bestimmung des eigentlichen Fettes verwendet werden kann.

40 g Weichkäse werden in kleine Scheiben zerschnitten und in einer Reibschale unter allmählichem Wasserzusatz zu einem homogenen Brei zerrieben, der, nachdem genug Wasser zugesetzt ist, in ein Becherglas gespült wird. Man rührt nun unter Zusatz von etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  l Wasser die Masse an und lässt sie unter wiederholtem Umrühren einige Stunden stehen.

Hartkäse zerreibt man auf einem Reibeisen, wiegt 40 g ab und behandelt sie wie oben die Weichkäse.

Zu der milchigen Emulsion gibt man nach einigen Stunden unter Umrühren tropfenweise 25 cc einer Kupfervitriollösung (von der Fehling'schen separaten Kupferlösung). Nach 10 Minuten setzt sich der Kupfer-Eiweissniederschlag ab. Man giesst nun die überstehende Flüssigkeit, die durch Kupferüberschuss noch blau gefärbt sein muss, durch ein grosses Faltenfilter, decantirt den Niederschlag im Becherglase noch einige Male mit Wasser und gibt denselben schliesslich völlig auf das Filter.

Sollte beim ersten Aufgiessen die Flüssigkeit nicht ganz klar das Filter passiren, so giesst man dieselbe nochmals zurück. Es darf das Filter beim jedesmaligen Decantiren erst dann wieder aufgegossen werden, wenn der erste Aufguss völlig abgelaufen ist. Das Filtriren geht sehr rasch und glatt von statten. Man wäscht im Allgemeinen so lange nach, bis das Filtrat  $1\frac{1}{2}$  bis 2 l beträgt.

Den gut abgetropften Niederschlag bringt man sammt Filter auf ein grosses Uhrglas und trägt denselben mittels Spatel in einen Glascylinder von etwa 500 cc Inhalt ein. Soll eine quantitative Fettbestimmung erfolgen, so zerreisst man zum Schluss das Filter und bringt dasselbe ebenfalls in den Cylinder.

Der Niederschlag wird alsdann mit genau 200 cc Petroläther (Siedepunkt 30 bis 50°) übergossen, der Cylinder mit einem gut schliessenden angefeuchteten Kork verschlossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach etwa zwei Stunden bei wiederholtem Durchschütteln lässt man absitzen, etwas Aufstossen des Cylinders vermindert das Volum des Niederschlages, und nimmt, wenn sich der Petroläther völlig geklärt hat, 100 cc

mittels Pipette heraus, bringt sie in ein gewogenes Kölbchen, destillirt den Petroläther ab, trocknet und wiegt. Die so gewonnenen Fettmengen stimmen unter sich zur Genüge überein und beträgt ihre Menge immer einige Procente weniger als das direct aus dem Käse mit Äther extrahirte Fett.

Prüft man nun die so gewonnenen Fette mittels der R.-Meissl'schen Zahl, so erhält man Werthe, die bei Weichkäsen immer, bei Hartkäsen meist weit niedriger sind als die Zahlen der direct gewonnenen Fette und welche mit den Zahlen des reinen Butterfettes bei Milchkäsen im Allgemeinen übereinstimmen.

Die in den Tabellen unter II und III aufgeführten Zahlen zeigen die Werthe, welche aus dem durch das erwähnte Verfahren hergestellten Fette erhalten, wurden und daneben die für das direct mit Äther extrahirte Fett gefundenen Zahlen.

Die Zahlen aus dem direct extrahirten Fette eines Emmenthaler Käses sowie des Margarinkäses stimmen mit den aus den Kupferniederschlägen gewonnenen Zahlen überein. Leider konnte ich einen Margarin-Weichkäse nicht erhalten und musste meine Untersuchung auf den einen Margarin-Hartkäse beschränken.

Der betreffende Margarinkäse zeigt einen angenehm milden Geschmack und gleicht völlig den am Niederrhein, in Köln und Bonn vielfach consumirten Holländer Käse, Gouda-Käse, der Ähnlichkeit mit dem Edamer Käse hat, nur etwas härter und trockener ist.

Die grössten Abweichungen von den normalen Butterfettzahlen zeigte das aus überreifem Backsteinkäse gewonnene Fett. Tab. VI. Das aus einem Stein extrahirte Fett zeigte I. Extraction 75 Meissl, II. Extraction 46 Meissl, während das nach meiner Methode aus demselben Stein extrahirte Fett nur die Meissl'sche Zahl 19,8 zeigte.

Aus letzterer niedrigen Zahl ist ersichtlich, dass die Zersetzung des betreffenden Käses bereits soweit fortgeschritten war, dass das Fett selbst einen theilweisen Zerfall erlitt, was bei den anderen Hartkäsen und Weichkäsen nicht der Fall war.

Ein zweiter Stein aus derselben Käse- sendung war von besserer Beschaffenheit und zeigte das Fett desselben die Meissl'sche Zahl 34,6, während ein dritter Stein, der zwar völlig compacte Beschaffenheit noch zeigte, aber etwas violett-röthlich im Innern gefärbt war, die ganz abnorm hohe Meissl'sche Zahl von 158,4 lieferte<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Destillate waren sämmtlich frei von Schwefelsäure, Chlor (aus dem Kochsalzgehalt der Käse etwa herrührend) und Kohlensäure.

Während das Refractometer von No. I normale Zahl von 49,6 bei 25° hatte, lieferte No. III eine Refractometerzahl von 31,0. Die Köttstorfer Zahl betrug 328,7.

Beim Titriren mit  $\frac{1}{2}$  N.-K. zeigte sich das Fett grösstentheils aus freien Fettsäuren bestehend. Während 1 g Fett zur Verseifung 5,86 cc N.-K. verbrauchte, waren zur directen Titrirung der Säure 5,54 cc N.-K. nöthig, so dass nur eine 0,3 cc N.-K. entsprechende Menge Triglyceride in einem g enthalten waren.

Dass durch freie flüchtige Fettsäuren die Refractometerzahlen bedeutend vermindert werden, wurde durch folgenden qualitativen Versuch constatirt. Ein Nierenstollenfett, welches die Refractometerzahl 55,1 bei 25° zeigte, wurde mit einigen Tropfen Buttersäure versetzt. Es gab hierauf die Refractometerzahl 47,5, welche durch weitere Zusätze von etwas Valeriansäure auf 44,0 erniedrigt wurde, durch Capronsäure aber bis auf 35,5 herunterging, sich also ganz der für das Fett des zersetzten Backsteinkäses gefundenen Zahl näherte.

Von den zuerst untersuchten Emmenthaler Käsen, Tabelle I, hatte ich leider keine Probe mehr zur Untersuchung nach meinem Verfahren, bin aber fest überzeugt, dass auch hier die Meissl'schen Zahlen des nach demselben gewonnenen Fettes normal sein würden.

Das aus dem Kupferniederschlage extrahirte Fett unterscheidet sich von dem direct aus dem Käse gewonnenen auffallend durch den völlig mangelnden Käsegeruch, während die direct extrahirten Fette sowohl aus den pikanten Emmenthaler Käsen, als besonders aus den Weichkäsen je nach der fortgeschrittenen Reifung einen penetranten Käsegeruch, ja z. Th. einen geradezu widerlichen Gestank zeigen. Die aus dem Kupferniederschlag gewonnenen Fette haben den Butterfettgeruch, und unterscheidet sich auch der Geruch ihres Destillates nicht von dem reinen Butterfettes, während die Destillate des direct extrahirten Fettes so widerlich riechen, dass beim Destilliren mehrerer Proben hintereinander die Laboratoriumsluft geradezu verpestet wird.

Um nun zu zeigen, welche Mengen freier flüchtiger Fettsäuren aus dem Käse in die kupferhaltigen wässerigen Filtrate übergehen, wurde das Filtrat von 40 g Backsteinkäse wie folgt behandelt.

Das Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt und etwa zu 100 cc eingedampft. Die so eingeengte Lösung wurde in einen Scheidetrichter gegeben, mit Äther übergossen und mit Schwefelsäure angesäuert.

Eine directe Verwendung der kupferhaltigen wässerigen Filtrate zur Abdestillation der flüchtigen Fettsäuren ist wegen des Kochsalzgehaltes derselben nicht möglich. Nachdem zweimal mit Äther ausgeschüttelt war, wurden die ätherischen Lösungen vereinigt, mit alkoholischer Kalilauge übersättigt, der Äther verjagt und der Rückstand nach Verjagung des Alkohols nach Meissl's Vorschritt mit  $H_2SO_4$  versetzt und die flüchtigen Säuren überdestillirt. Dieses von 40 g Käse erhaltene Destillat verbrauchte 24,6 cc  $\frac{1}{10}$  N.-K. Der Käse hatte 9,9 Proc. Fett. Es entsprach somit das Destillat 3,98 Fett und würde für 5 g Fett, wenn alle freien flüchtigen Fettsäuren mit extrahirt würden, die Meissl'sche Zahl um 30,9 erhöht worden sein. Die Meissl'sche Zahl des nach meinem Verfahren extrahirten Fettes betrug 32,5 und würde mit den in der wässerigen Lösung vorhandenen flüchtigen Fettsäuren 63,4 betragen.

Wenn nun in den direct extrahirten Fetten diese Zahl nur 37,2 betrug, so ist das darauf zurückzuführen, dass bei dem Abdestilliren des Äthers und dem dreistündigen Trocknen der grösste Theil dieser freien flüchtigen Säuren verjagt wurde.

Jedoch hängt, wie erwähnt, das Mehr oder Minder nur von der Dauer des Trocknens der Fette ab.

Für die wässrige kupferhaltige Lösung eines anderen Käses wurde die Meissl'sche Zahl 18,7 erhalten. Das Filtrat stammte von 40 g eines Käses, der 3,5 Proc. Fett enthielt; es berechnet sich die Menge der flüchtigen Fettsäuren in wässriger Lösung somit für 5 g Fett auf 26,7 Meissl. Das Fett, nach meiner Methode gewonnen, hatte die Meissl'sche Zahl 28,9. Es würde sich für 5 g des extrahirten Fettes somit die Meissl'sche Zahl 55,6 berechnen.

Der Gehalt an freien Fettsäuren, Säuregrad, der nach meinem Verfahren gewonnenen Käsefette ist ein sehr niedriger und betrug in drei Fällen 3,9 bis 3,0 und 3,3, in einem Falle 6,0 (cc N.-K. für 100 Fett).

Die Versuche, nach diesem Verfahren quantitativ den Gehalt der Käse an wirklichem Fett zu bestimmen, können noch nicht als abgeschlossen gelten, da die Zahl derselben zu gering ist.

Wenn auch in dem Falle, in welchem das Fett in zwei Kupferniederschlägen nebeneinander mit Petroläther ausgeschüttelt wurde, übereinstimmende Zahlen erhalten wurden, so ist doch die Abweichung von den Ätherextracten aus dem Käse direct eine so schwankende, dass ein Schluss daraus noch nicht gezogen werden soll.

Die directen Zahlen aus dem Margarinkäse und aus dem Kupferniederschlage stimmen am meisten überein und mag das an der harten wenig gereiften Art des Käses selbst liegen, der wenig lösliche Zersetzungsproducte enthält. Die Meissl'schen Zahlen nach beiden Methoden aus dem Margarinkäse stimmen überein. Das Fett des Margarinkäses charakterisirt sich der Hauptsache nach als Margarin mit wenig Butterfett, aus der Magermilch stammend.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass eine Verwendung des direct mit Äther aus dem Käse extrahirten Fettes zur Constatirung seiner Identität mit Milchfett nicht zulässig ist, da sowohl die Refractometerzahlen als auch die Meissl'schen und Köttstorfer-Zahlen durch die im Käse vorhandenen freien Fettsäuren beeinflusst werden.

Das ursprünglich im Käse enthaltene Butterfett erleidet bei zunehmender Reife bis Überreife besonders in Weichkäsen eine theilweise Zersetzung, so dass schliesslich fast nur mehr freie Fettsäuren in dem überreifen Käse vorhanden sind, die grössten-theils mit Wasserdämpfen sich verflüchtigen.

Tabelle I.

Fette direct aus den Käsen mit Äther extrahirt.

Emmenthaler Käse	Destillation 5 g Fett verbrauchten nach Reichert-Meissl cc $\frac{1}{10}$ Kali
No. 1	34,7
No. 2	35,2
No. 3	37,5
No. 4	34,1
No. 5	35,5
No. 6 Backsteinkäse	40,3
No. 7	35,2

Refractometer 52,0 bei 25°.

Tabelle II.

Backsteinkäse.

Fett direct extrahirt	cc $\frac{1}{10}$ K	Fett aus dem Kupferniederschlage extrahirt cc $\frac{1}{10}$ K
I. Nach Reichert-Meissl	36,4	28,9
II.	37,2	32,6
III.	37,2	32,7—32,5—32,6 <sup>2)</sup>
IV. (überreif)		
I. Theil d. Extract.	75,3	
II. - - -	46,6	19,8

Tabelle III.

Emmenthaler Käse (sehr milde Sorte).

Fett direct mit Äther extrahirt	Fett aus dem Kupferniederschlage extrahirt mit Petroläther
Meissl'sche Zahl a) 33,9 <sup>3)</sup>	30,2 <sup>4)</sup>
- b) 30,14	30,2 <sup>4)</sup>
(Köttstorfer 234,7)	(Köttstorfer 233,9)

<sup>2)</sup> Aus drei verschiedenen Kupferniederschlägen.

<sup>3)</sup> 50 cc des Ätherextractes wurden vor dem Verjagen des Äthers bei a) neutralisirt, so dass freie flüchtige Fettsäuren beim Trocknen nicht entweichen konnten. Die gleiche Menge Ätherextract

Tabelle IV.

Quantitative Bestimmung des Fettes.

Direct aus dem Käse extrahirt	Aus dem Kupf'erniederschläge extrahirt <sup>5)</sup>
I. Backsteinkäse	
11,25 Proc. Fett	a) 9,95 Proc. Fett
	b) 9,90 - - -
II. Emmenthaler Käse:	
30,80 Proc. Fett	a) 26,89 - - -
	b) 26,74 - - -

Tabelle V.

Margarinekäse.

Fett direct aus dem Käse extrahirt	Aus dem Kupf'erniederschläge extrahirt
Procentgehalt	10,36 Proc. 9,80 Proc.
Refractometer	58,5 bei 25° 58,7 bei 25°
Meissl'sche Zahl	4,4 4,4
Köttstorfer	197,3

Tabelle VI.

Überreifer Backsteinkäse.

	Stein I I. Extr.	Stein II II. Extr.	Stein III
Procentgehalt	4,70 Proc. Fett	—	—
Refractometer	—	49,6	31,05
Meissl-			
Reichert	75,3	46,6	34,6
Köttstorfer	—	—	328,7

## Ergänzung

zur Bestimmung der citratlöslichen  
Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Von

M. Passon.

Mittheilung von der Versuchsstation Posen.

In meiner letzten Arbeit, welche ich in dieser Zeitschrift 1896 Heft 22 veröffentlicht und in der ich nachgewiesen habe, dass man mittels freier Citronensäure jedesmal die Wagner'schen Werthe erhalten kann, wenn man nur immer auf 5 Gewichtstheile Thomasmehl 7 Gewichtstheile krystallisirter Citronensäure in 0,5 l gelöst 30 Minuten im Rotirapparat einwirken lässt, bemerkte ich zum Schluss: „So will ich auch nicht unerwähnt lassen, weil es mir theoretisch von Wichtigkeit scheint, dass 1,4 Proc. Citronensäure aus 10 g Thomasmehl erheblich weniger Phosphorsäure löst, wie aus 5 g, und auch bei anderen Concentrationen der Citronensäure trifft der Fall zu, dass aus der dop-

b) wurde direct nach Verjagen des Athers gewogen.

<sup>4)</sup> Aus zwei verschiedenen Kupf'erniederschlägen extrahirt.

<sup>5)</sup> Durch Ausschütteln mit einem bestimmten Volumen Petroläther und Abpipettiren eines Theils der Lösung.

<sup>6)</sup> Die Petrolätherlösungen wurden aus je 2 verschiedenen Kupf'erniederschlägen a) und b) erhalten.

pelten Menge Thomasmehl weniger gelöst wird. Ich bin damit beschäftigt, diese merkwürdige Erscheinung theoretisch aufzuklären, und werde, falls meine Vermuthungen zutreffen, s. Z. darüber weiter berichten.“

Daraufhin wurde ich von mehreren Seiten darauf aufmerksam gemacht, dass die erwähnte Thatsache, die ich als merkwürdig bezeichnet habe, sich wohl ungezwungen aus der Basicität der Thomasmehle erklären liesse, denn es schiene doch offenbar, dass die Citronensäure erst vom freien Kalk gebunden würde, und nur der freibleibende Rest lösend auf das Kalkphosphat wirken könnte, und dass alsdann eben von der doppelten Menge Thomasmehl viel mehr Citronensäure durch Bindung mit dem freien Kalk von der Auflösung des Phosphates ferngehalten würde. Allerdings schien dieser Gedanke sehr plausibel und drängte sich auch mir sofort übermächtig auf, denn es hiesse ja scheinbar den Wald vor Bäumen nicht sehen, wollte man die möglichen Wirkungen des freien Kalkes hierbei übersehen; allein schon als ich vorerwähnte Zeilen schrieb, habe ich diese Annahme als irrig erkannt, denn gewisse quantitative Forderungen, die man auf Grund dieser Annahme zu stellen berechtigt war, bestätigten sich nicht. Denn zum mindesten musste als Kriterium für die Richtigkeit dieser Annahme die Forderung gestellt werden, dass 1,4 Proc. Citronensäure aus 10 g Thomasmehl verhältnissmässig mehr Kalk und weniger Phosphorsäure auflöst wie aus 5 g, dies traf nicht zu; denn es wurden in absoluter Menge von beiden Bestandtheilen ziemlich gleichmässig mehr nach procentualer Berechnung weniger gelöst, und nur die Procentualverhältnisse schwebten mir damals vor; die von mir als merkwürdig bezeichnete Thatsache war also ein Trugschluss. Es wurde ein Thomasmehl der Untersuchung unterworfen, welches enthielt:

20,75 Proc. Ges.-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
55,20 Ges.-Ca O, davon 3,9 Proc. als
7,10 Ges.-Si O <sub>2</sub> Ätzkalk.

Es löste 1,4 Proc. aus diesem Thomasmehl auf a) aus 5 g; b) aus 10 g. Umgerechnet auf absolute Mengen

a) 0,7655 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b) 0,9280 g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2,1540 Ca O	2,8400 Ca O
0,2730 Si O <sub>2</sub>	0,3470 Si O <sub>2</sub>

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass wie ganz natürlich, aus mehr Thomasmehl grössere Mengen der einzelnen Bestandtheile und zwar von allen ziemlich gleichmässig mehr gelöst wurden. Man sieht auch kein besonders starkes Hervortreten einer besonders grösseren Kalklöslichkeit im Verhältniss zu der des Phosphats und Silicats.