

cellulose schon sehr verschiedene Körper belegt worden sind, so muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass hier die durch Einwirkung verdünnter Säuregemische (die eine nitrirende Wirkung nicht mehr ausüben) auf Cellulose erhaltenen Producte gemeint sind. Diese sind je nach der Dauer der Einwirkung oder der dabei eingehaltenen Temperatur ganz oder theilweise löslich in verdünnten Alkalien. Die mittels Schwefelsäure aus einer solchen Lösung erhaltene Fällung giebt, wie bereits bemerkt, mit Jod eine dunkel grünbraune Färbung. Die Braunfärbung der niedrigeren Nitrirungsstufen dürfte damit in Zusammenhang stehen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

### Bemerkungen zur Frage nach dem Gehalte der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren.

Von Dr. R. Racine, Kreis-Chemiker, Gelsenkirchen.

Die interessante Abhandlung des Herrn Dr. Reicher in Heft 6 dieser Zeitschrift über den „Gehalt der niederländischen Butterarten an flüchtigen Fettsäuren“ muss für jeden Nahrungsmittelchemiker von besonderer Bedeutung sein, weil die Arbeiten der niederländischen Chemiker über die Reicher-Meissl'sche Zahl der Butter bisher in weiteren Kreisen wenig bekannt geworden zu sein scheinen und nicht die Beachtung gefunden haben, welche sie beanspruchen dürfen. Jedenfalls mahnen die von Herrn Reicher angeführten Zahlenreihen in den umfangreichen und systematisch durchgeführten Arbeiten über den Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren dringend, die Bedeutung der R.-M.-Z. für die Beurtheilung der Unverfälschtheit einer Butter nicht zu überschätzen und ihr nur einen bedingten Werth zuzuerkennen, so unangenehm diese Thatsache auch für den mit der Überwachung des Nahrungsmittelmarktes betrauten Chemiker sein mag, denn bisher wurde und wird vielfach, nicht nur in Deutschland<sup>1)</sup>, wie Herr Reicher in seiner Arbeit zeigt, der Ansicht gehuldigt, dass man in der Bestimmung der R.-M.-Z. ein untrügliches Mittel zum Nachweise der Butterfälschung in der Hand habe.

Allerdings macht der Entwurf für die „Einheitliche Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmiteln“ des Reichs-

<sup>1)</sup> So ist am 31. Oct. 1900 in Belgien eine Kgl. Verordnung erlassen worden, nach welcher die Butter mindestens 25 R.-M.-Z. titriren muss!

Gesundheitsamtes darauf aufmerksam, dass der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren von mancherlei Umständen abhängig, und bei der Beurtheilung der Reinheit der Butter grosse Vorsicht erforderlich ist<sup>2)</sup>. Namentlich wo in Bezirken mit kleinerbäuerlichen Verhältnissen eine fragliche Butter nur von einer oder zwei Kühen stammt, oder wo ein abnormes, einseitiges Futter auch in grösseren Stallungen verabreicht wird, kann die R.-M.-Z. bedeutend unter 24 ccm sinken<sup>3)</sup>. Im Anschluss an diese Ausführungen wird dann empfohlen, die Entscheidung über die Reinheit einer Butter durch die Vornahme der Stallprobe herbeizuführen. Das „Schweizerische Lebensmittelbuch“ verlangt von der Butter eine R.-M.-Z. von 26,64—33,68<sup>4)</sup>, weist aber ebenfalls weiterhin darauf hin, dass sowohl diese Zahl als auch die andern Constanten des Butterfettes innerhalb viel weiterer Grenzen schwanken, als nach den von ihm genannten Ergebnissen des schweizerischen Controll-Materials anzunehmen ist, und hält es in verdächtigen Fällen die Vornahme der Stallprobe für angezeigt. Von anderen neueren Werken über Nahrungsmittelchemie machen, abgesehen von den ausführlichen Angaben König's<sup>5)</sup>, soweit mir bekannt, nur Dr. Bujard und Dr. Baier in der neuen Auflage ihres „Hilfsbuch für den Nahrungsmittelchemiker“ darauf aufmerksam, dass die R.-M.-Z. selbst bei reinem Butterfett ausserordentlich schwanken und zwar zwischen 20 und 36, und dass auf alle Fälle bei der Beurtheilung der gefundenen Zahl, sofern sie nicht unter 20 fällt, grosse Vorsicht zu üben sei<sup>6)</sup>. Auch diese Autoren empfehlen in Zweifelsfällen die Entnahme der Stallprobe und geben als niedrigste Zahlen für Norddeutschland Schwankungen zwischen 20 und 24 an, was ich aus meiner Praxis für Münsterländer Butter im Besonderen bestätigen kann. In praxi ist es aber in sehr vielen Fällen garnicht möglich, eine Stallprobe zu erhalten, weil sich die Herkunft der Butter des Handels, die der Chemiker oft erst aus dritter und vierter Hand erhält, nicht mehr nachweisen lässt; auch schien es sich schon deshalb für den Experten zu erübrigen, jener Forderung nachzukommen, da eben der Glaube an die unbedingte Zuverlässigkeit der R.-M.-Z. ein weitverbreiteter und feststehender war und noch ist.

<sup>2)</sup> I. c. Seite 96.

<sup>3)</sup> I. c. Seite 97.

<sup>4)</sup> I. c. Seite 22.

<sup>5)</sup> König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 1891. S. 389 ff.

<sup>6)</sup> I. c. Seite 146.

Wenn nun das von Herrn Reicher angeführte, umfangreiche Zahlenmaterial für jeden Unbefangenen in Bezug auf die That-sache der bei reiner Butter vorkommenden niedrigen R.-M.-Z. selbst beweisend sein muss, so scheint mir die Richtigkeit der Erklärung für die anormal niedrigen Zahlen doch nicht einwandsfrei aus denselben hervorzugehen. van Rijn und anscheinend auch Herr Reicher finden den Grund im Weidegang der holländischen Kühe; wenn das richtig wäre, müsste sich auch anderwärts, wo die Kühe gleichfalls oft lange auf der Weide sind, wie in vielen Gegenden Nord- und Süddeutschlands, die Erscheinung der niedrigen R.-M.-Z. im Anschluss an den Weidegang gezeigt haben. Ferner sollte man erwarten, dass sich der Einfluss der Weide auf den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren, wie im ferneren gezeigt werden wird, sehr bald nach Beginn der Weide bemerkbar machen müsste; aus den von Reicher auf Seite 128 d. Zeitschr. angeführten Zahlen ist jedoch ersichtlich, dass z. B. im Jahre 1895 die R.-M.-Z. sich von Januar bis Juni auf einem relativ hohen Stande erhält und im letzteren Monat sogar ihre höchste Höhe im ganzen Jahre erreicht, um bis zum Schluss desselben zu fallen. Vom Januar 1896 steigt sie langsam bis zum März an, ist während des ganzen Sommers hoch, erreicht im Juli und August ihren höchsten Stand und bleibt auch im September noch hoch (28,9); sie fällt dann bis zum März 1897, steigt bis zum Mai, um dann nach einigen Schwankungen im September zu sinken und bis zum Jahreschluss niedrig zu bleiben. Im Jahre 1898 finden sich hohe Zahlen nur im November und December; das Optimum fällt im Jahre 1899 in die Monate Juni und December; ebenso fällt 1900 die höchste Zahl in den Juni. Wenn der Weidegang die niedrigen Zahlen verschuldete, so müsste nach der Einstellung der Kühe die Zahl steigen, sich während der Stallfütterung im Winter annähernd gleich hoch halten, um mit dem Eintritt der Weide ziemlich gleichmässig bis zum Minimum etwa im Oktober oder November zu sinken. In Wirklichkeit ist eine solche Regelmässigkeit durchaus nicht zu constatiren und nur einigermassen je ein Optimum für den Winter und den Sommer zu sehen, die sich in den verschiedenen Jahren jedoch gegen einander zeitlich verschieben.

Mir scheint demnach die Begründung der Erscheinung durch den Weidegang der Kühe nicht stichhaltig zu sein; ich muss aber gestehen, dass ich eine plausible Erklärung

der Sache noch nicht zu geben weiss, wenn sie nicht mit klimatischen Verhältnissen und Rasseneigenthümlichkeiten oder doch mit der Art des Futters zusammenhängt. Ich möchte das zunächst aus Analogieen schliessen. Seinerzeit glaubte man auch, in der Hübl'schen Jodzahl und in der Verseifungszahl Criterien für die Reinheit des Butterfettes gefunden zu haben. Von Dr. Klien in Königsberg<sup>7)</sup> wurde dann darauf hingewiesen, dass die Natur des Fettes der Futterstoffe diese Constanten des Milchfettes beträchtlich beeinflusse, eine Angabe, welche zuerst auf den entschiedensten Widerspruch stiess. Mein damaliger Chef, Prof. Dr. Heinrich von der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Rostock, liess die erwähnte Behauptung durch methodisch durchgeführte Fütterungsversuche i. J. 1891 nachprüfen; das von den Versuchs-Kühen erzielte Milchfett wurde fortlaufend auf seine Verseifungs- und Jodzahl untersucht und diese Controlle während eines langen Zeitraums und unter verschiedenen Fütterungs-Modifikationen durchgeführt, eine Arbeit, an der ich mich s. Z. betheiligen konnte. Leider wurden die Ergebnisse dieser weit ausholenden und umfangreichen Arbeit erst mehrere Jahre später veröffentlicht<sup>8)</sup>, als die Werthlosigkeit der genannten Zahlen für die Beurtheilung der Butter auch schon von anderer Seite anerkannt worden war, und der Einfluss des Futterfettes auf diese Constanten des Milchfettes wohl nirgends mehr geleugnet wurde. Aus den Untersuchungen geht mit aller Sicherheit hervor, dass, wenn das Fett des Futters auch nicht als solches unverändert in die Milch übergeht, so doch der Abbau des Moleküls des Nahrungsfettes während seiner Wanderung durch den Organismus des Thieres nicht so weit geht, dass nicht wesentliche Eigenschaften des Nahrungsfettes, die sich in den Constanten, wie Jodzahl und Verseifungszahl, chemisch festlegen lassen, erhalten blieben und sich im Fett der Milch wiederfänden, bez. die eigenen Constanten des letzteren wesentlich beeinflussten. Prof. Heinrich fasst das Ergebniss der Untersuchung über „die Beziehungen zwischen dem Nahrungsfett und dem Fett der Milch in folgenden Worten zusammen<sup>9)</sup>: „Die Versuche bestätigen zunächst bezüglich der Verseifungszahl die früheren Ergebnisse: die

<sup>7)</sup> Tageblatt der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Heidelberg 1889. Seite 709.

<sup>8)</sup> Zweiter Bericht über die Wirksamkeit der landw. Vers.-Station zu Rostock von Prof. Heinrich. 1894. Seite 344—358.

<sup>9)</sup> l. c. Seite 358.

Verseifungszahl wird durch die Cocoskuchenfütterung erhöht, sie fällt bei der Erdnusskuchenfütterung, mehr noch durch Rapskuchenfütterung, entsprechend der Verseifungszahl, welche die Fettarten der genannten Futterstoffe besitzen. Aber ganz in der Weise, wie die verschiedenen Fette der verwendeten Futterstoffe eine hohe (Rapskuchen, Erdnusskuchen) oder niedrige (Cocoskuchen) Jodzahl haben, so beeinflussen sie, an die Kühe verfüttert, das in der Milch befindliche Butterfett. Nach Raps- und Erdnusskuchen erhöht sich die Jodzahl der Butter, nach Cocoskuchen vermindert sich die Jodzahl. Es muss also auch aus diesen Zahlen gefolgert werden, dass tatsächlich Nahrungsfett direkt in das Milchfett übergeht.“

Dieser Einfluss des Futterfettes auf das Milchfett macht sich nicht nur allgemein durch die Änderung der Constanten in der gekennzeichneten Richtung geltend, sondern äussert sich auch sehr prompt nach Darreichung des betreffenden Futters, sodass man sagen kann, das Milchfett reagirt durch entsprechende Abweichungen in seinen Constanten sehr scharf auf das Fett des Nahrungsmittels. Neuerdings ist man sogar geneigt, wie P. Soltsien in seinen „Bemerkungen zur Halphen'schen Reaction auf Baumwollsamenöl und dem Verhalten einiger amerikanischer Schmelzsorten zu derselben“ ausführt<sup>10)</sup>, die bei manchen amerikanischen Schmelzsorten, welche man der genannten Reaction unterzieht, eintretende Rosafärbung auf die Fütterung der Schweine mit Baumwollsamenkuchen zurückzuführen<sup>11)</sup>.

Wenn der Einfluss des Nahrungsfettes nur ein so tief gehender auf die genannten Constanten des Milchfettes ist, so liegt doch der Analogieschluss sehr nahe, dass auch der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in hohem Maasse durch die Fütterung bedingt wird. In dieser Richtung haben Vieth schon im Jahre 1889<sup>12)</sup> und Schrodt und Henzold 1991 Untersuchungen angestellt. Diese Forscher kamen zu dem Resultat, dass bei Einhaltung einer gewissen Futtermischung nur ein Einfluss des Lactationsstadiums auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren deutlich hervortrete, während A. Mayer<sup>13)</sup> später den Einfluss der Fütterung nicht minder betonte. H. Weigmann und O. Henzold haben dann von

Neuem Versuche über diese Frage angestellt, deren Resultate sich dahin zusammenfassen lassen, dass ein Einfluss der Art des Futters auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren besteht, dass dieser Einfluss sich schon sehr bald und in schroffer Weise bemerkbar macht, wenn die Menge der flüchtigen Fettsäuren durch die Art des Futters erniedrigt, langsamer sich zeigt, wenn sie erhöht wird, und dass endlich neben Einfluss des Futters selbst auch in einzelnen Fällen sich ein solcher des Futterwechsels geltend macht<sup>14)</sup>.

Ich möchte deshalb glauben, dass auch bei der holländischen Butter die niedrige Meissl'sche Zahl in erster Linie durch die Fütterung bedingt ist; welche Fütterung im Einzelnen in den von Dr. Kirchner und mir untersuchten Fällen, wo es sich um Butterproben aus einer Mischmilch von einer grossen Anzahl von Kühen verschiedener Landwirthe handelt, und bei den von van Rijn angestellten Versuchen die geringe Menge der flüchtigen Fettsäuren hervorruft, das zu entscheiden, würde die Aufgabe einer methodisch durchgeföhrten und fortläufigen chemisch controllirten Untersuchung an Ort und Stelle sein. Die Beeinflussung einer grossen Anzahl Kühe und die periodischen Schwankungen deuten jedenfalls darauf hin, dass die Ursache eine allgemeine sein muss, deren Wirkung sich weithin erstreckt. Nöthig sind derartige Untersuchungen sicherlich, um die Frage nach dem Grunde für den geringen Gehalt der niederländischen und mancher norddeutschen Buttersorten an flüchtigen Fettsäuren endgültig zu entscheiden.

So schmerzlich es auch für den Nahrungsmittelchemiker sein mag, so ist doch van Rijn im Wesentlichen zuzustimmen, wenn er auf Grund seiner Arbeiten zu dem Schluss kommt, „dass man (wenigstens zur Zeit!) nicht das Recht hat, ausschlieslich auf Grund der chemischen und physikalischen Untersuchung einer Butterprobe ein bestimmtes Urtheil über ihr Verfälschtsein abzugeben,“ sofern es sich nicht um gänzlich abweichende und anormale Werthe und um Zusatz von Pflanzenölen handelt.

Jedenfalls können Dr. Kirchner und ich das Verdienst in Anspruch nehmen, die Frage nach der Bedeutung der R.-M.-Z. für die Beurtheilung und Prüfung der Butter auf Reinheit wieder angeregt und daran erinnert zu haben, dass diese Prüfungsmethode nicht einseitig überschätzt werden darf, sondern dass man sie als das ansehe, was sie wirklich ist und worin ihr Werth liegt:

<sup>10)</sup> Zeitschrift f. öffentl. Chemie 1901, S. 27.

<sup>11)</sup> Die kürzlich von Soltsien veröffentlichte Arbeit bestätigt diese Annahme; vergl. Zeitschrift f. öffentl. Chemie, Jahrg. 1901, Heft 8, S. 140ff.

<sup>12)</sup> Milch-Zeitung 1889, S. 541.

<sup>13)</sup> Landw. Versuchsstationen 41, 15.

<sup>14)</sup> Milch-Zeitung 1900, 29, 737.

ein wichtiges, jedoch nicht alleiniges und absolutes Criterium für die Butterprüfung zu sein. Wenn der Expert das im Auge behält, so werden bedauerliche Missgriffe vermieden werden, wie ein solcher wieder in jüngster Zeit in D. vorgekommen ist, wo gerade der Herr, auf dessen Molkerei in Holland sich Dr. Kirchner im Herbst v. J. zum Studium der Butterfrage längere Zeit aufhielt, wegen Verfälschung von Butter, die auf Grund niedriger R.-M.-Z. als verfälscht beanstanden worden war, kurzer Hand verhaftet und eingesperrt wurde. Es ist dieser Fall wieder ein Beweis dafür, wie Recht Dr. Bujard und Dr. Baier haben, wenn sie in ihrem Hilfsbuch Seite 146 sagen: „Im Allgemeinen empfiehlt es sich, wo regelmässige Butteruntersuchungen gemacht werden und nicht jeder einzelne Fall (durch Stallprobe etc.) verfolgt werden kann, die Grenzzahl für die R.-M.-Z. lieber so niedrig als möglich zu setzen, und lieber einmal eine verdächtige Probe entschlüpfen zu lassen, als einen Unschuldigen einer Verfälschung zu verdächtigen bezw. dessen Waare als verfälscht zu beanstanden“.

#### Rhodankalium als Indicator bei der Reduction von Eisenoxyd- zu Eisenoxydulverbindungen.

Von Dr. A. Ebeling, Hannover.

In allen Anleitungen zur Maassanalyse findet sich bei Besprechung der titrimetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen die Angabe, dass man nach Zusatz von Zink und Schwefelsäure und Erhitzen im Ventilkölbchen nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung einen Tropfen der Lösung mit Rhodankalium auf etwa noch nicht reducirt Oxydsalze prüft.

Diese Prüfungsmethode ist nicht angenehm, und durch das ev. mehrmalige Öffnen des Kolbens und Eindringen von Luft-Sauerstoff wird die Reduction erschwert und das Resultat unter Umständen ungenau.

Um auf einfache Weise zu controlliren, ob die Reduction eine vollständige ist, setzt man von Anfang an 1 oder 2 Tropfen Rhodankaliumlösung (1 : 10) der Eisenlösung zu, wodurch sich dieselbe schon tiefrot färbt, und lässt nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Zink die Reaction eintreten. Je nach dem Fortschritt der Reduction färbt sich die Flüssigkeit heller, bis sie nach vollständiger Reduction der Eisenoxydsalze farblos wird. Man kann jetzt nach Abkühlung der Flüssigkeit mit voller Sicher-

heit mit Kaliumpermanganatlösung titriren, und sind die Resultate, welche ich bei ca. 100 Bestimmungen controllirt habe, vorzüglich stimmende.

#### Die Salpetersäure-Apparate von Guttmann-Rohrmann und Dr. F. Valentiner.

Wie ich erwartete, haben die Herren Valentiner & Schwarz eine sachliche Erwiderung auf meine Studie nicht gegeben, weil die von mir angeführten Thatsachen nicht bestritten werden konnten und aus diesen nur ein Schluss möglich war. Ich habe es allerdings unterlassen, auf die grosse Verbreitung des Guttmann-Rohrmann'schen Systems hinzuweisen — welche weit grösser ist, als die des Valentiner'schen —, weil dergleichen in einer wissenschaftlichen Untersuchung keinen Beweis bildet. Ich habe nicht genügende Kenntniss aller Valentiner'schen Anlagen, aber ich weiss z. B., dass man in den österreichischen Staatswerken den Valentiner-Apparat nur zur Denitirung verwendet, die Salpetersäure aber mit einem dem meinigen ganz ähnlichen Apparate erzeugt, und dass die englische Staatsfabrik mit einer von mir errichteten grossen Anlage seit Jahren in höchst zufriedenstellender Weise arbeitet und weiter arbeiten wird.

Man wird mir ferner sicherlich Recht geben, dass ich nur die von Valentiner direct oder indirect veröffentlichten Resultate zum Vergleiche heranzog, sonst hätte man mir ja den Vorwurf machen können, dass ich nur nach dem Hörensagen urtheile, wenn ich z. B. erwähnte, dass man das Valentiner-Verfahren in einer Fabrik wieder aufgab, in einer zweiten nicht zufrieden ist, in den anderen meine Kritik bestätigt u. s. w. Jetzt möchte man freilich die öffentlichen Demonstrationen in Plagwitz als eine blosse „Probedestillation“ hinstellen; seinerzeit aber wurde durch Inserate dazu eingeladen, die Schaustellung dauerte mehrere Tage, und die Resultate wurden überallhin bekannt gegeben. Eine solche öffentliche Vorführung unter der Leitung des Erfinders wird doch nur veranstaltet, wenn man das Maximum der Leistung zeigen will.

Ich habe auch nicht vorausgesehen, dass die Herren Valentiner & Schwarz mir vorwerfen würden, ich hätte für meine Resultate keine Quellenangabe gemacht. Ich dachte dies unterlassen zu können, weil ja der Chemiker ihres Vertreters und Miterfinders Gelegenheit nahm, in meiner Begleitung jene Regierungsfabrik zu besichtigen, deren Jahresresultat ich veröffentlichte, und sich von der vollständigen Richtigkeit meiner Angaben zu seinem unverhehlten Erstaunen überzeugte.

Schliesslich wünsche ich zu betonen, dass die Herren Valentiner & Schwarz keine Ursache haben können, mir den Vorwurf zu machen, ich hätte die Thatsachen ganz für meine Zwecke zurechtgelegt. Ich habe sie einfach nebeneinandergestellt, und Jedermann konnte beurtheilen, ob meine „vergleichende Studie“ richtig war.

Oscar Guttmann.