

cellulose schon sehr verschiedene Körper be-  
legt worden sind, so muss darauf aufmerksam  
gemacht werden, dass hier die durch Ein-  
wirkung 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 Nitirungsstufen dürfte damit in  
Zusammenhang stehen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium  
des Polytechnikums.

### Bemerkungen zur Frage nach dem Ge- halte 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 Butter-  
sorten an flüchtigen Fettsäuren“ muss für  
jeden Nahrungsmittelchemiker von besonderer  
Bedeutung sein, weil die Arbeiten der nieder-  
ländischen 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 durchge-  
führten Arbeiten über den Gehalt der Butter  
an flüchtigen Fettsäuren dringend, die Be-  
deutung 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 Über-  
wachung des Nahrungsmittelmarktes betrau-  
ten 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 Be-  
stimmung 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 Genussmitteln“ des Reichs-

Gesundheitsamtes darauf aufmerksam, dass  
der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen  
Fettsäuren von mancherlei Umständen ab-  
hängig, und bei der Beurtheilung der Rein-  
heit der Butter grosse Vorsicht erforderlich  
ist<sup>2)</sup>. Namentlich wo in Bezirken mit klein-  
bäuerlichen Verhältnissen eine fragliche But-  
ter 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 cem sinken<sup>3)</sup>. Im Anschluss an diese  
Ausführungen wird dann empfohlen, die Ent-  
scheidung über die Reinheit einer Butter  
durch die Vornahme der Stallprobe herbei-  
zuführen. Das „Schweizerische Lebensmittel-  
buch“ 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 Butter-  
fettes innerhalb viel weiterer Grenzen schwan-  
ken, als nach den von ihm genannten Ergeb-  
nissen des schweizerischen Controll-Materials  
anzunehmen ist, und hält es in verdächtigen  
Fällen die Vornahme der Stallprobe für an-  
gezeigt. 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 aufmerk-  
sam, 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 Beson-  
deren bestätigen kann. In praxi ist es aber  
in sehr vielen Fällen garnicht möglich, eine  
Stallprobe zu erhalten, weil sich die Her-  
kunft 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 nach-  
zukommen, da eben der Glaube an die un-  
bedingte Zuverlässigkeit der R.-M.-Z. ein  
weitverbreiteter und feststehender war und  
noch ist.

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

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

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

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

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

<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. titiren muss!

Wenn nun das von Herrn Reicher angeführte, umfangreiche Zahlenmaterial für jeden Unbefangenen in Bezug auf die Thatsache 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 einwandfrei 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 fernerem 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 Rasseeigenthümlichkeiten 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 Kriterien 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-Modificationen 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 Molecüls 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 thatsächlich 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 Baumwollsamöln und dem Verhalten einiger amerikanischen 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 Baumwollsamölkuchen 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 durchgeführten und fortlaufend 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, ausschliesslich 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 beanstandet 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 reducirte 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 tiefroth 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 Guttman-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 Guttman-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 genügend Kenntniss aller Valentiner'schen Anlagen, aber ich weiss z. B., dass man in den österreichischen Staatswerken den Valentiner-Apparat nur zur Denitrirung 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 Guttman.