

Endlich erschien im Jahre 1896 eine Arbeit von R. Burgaß über die „Anwendung des Nitroso- $\beta$ -naphtols in der anorganischen Analyse“<sup>20)</sup>, aus welcher insbesondere hervorgeht, daß sich Kupfer, Eisen und Kobalt unter geeigneten Versuchsbedingungen durch Fällung mit Nitrosonaphtol von Antimon und Arsen trennen lassen; ferner stört nach Burgaß die Anwesenheit von Phosphorsäure bei der Fällung des Kupfers durch Nitrosonaphtol nicht<sup>21)</sup>, wohl aber sind Wolframsäure und Molybdänsäure bei der Fällung des Eisens, Kobalts und Kupfers hinderlich<sup>22)</sup>, und ferner fallen Silber<sup>23)</sup>, Zinn und Wismut zum Teil mit.

Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich zur Genüge, daß Nitrosonaphtol in zahlreichen Fällen zu Trennungen bei der quantitativen Analyse mit Vorteil Verwendung finden kann, abgesehen von der Benutzung zum qualitativen Nachweis von Kobalt, von dem sich auch die geringsten Spuren durch Nitrosonaphtol leicht erkennen lassen<sup>21)</sup>, Mengen, die durch Kaliumnitrit nicht mehr nachweisbar sind.

Immerhin ist aber die Reihe der durch Nitrosonaphtol ausführbaren Trennungen noch nicht erschöpft; bei Gelegenheit gedenke ich z. B. eingehendere Versuche über die Trennung des Eisens von Thorium und anderen selteneren Elementen durchzuführen; auf Grund

c) H. Kofahl, Über einige Methoden zur Bestimmung und Trennung von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt.

Inaug. Dissertation, Berlin 1890.

d) R. Fischer, Beiträge zur Trennung von Nickel und Kobalt: Inaug. Dissertation Berlin 1888: Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1888, 453.

e) Krauß, Z. anal. Chem. 1890, 241: Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Über die Trennung des Eisenoxyds und der Tonerde vgl. ferner die später erschienene Arbeit von Dr. F. r. Scheidling, Chem.-Ztg. 1897, 143.

<sup>20)</sup> Diese Z. 1896, 596—601; Inaugural-Dissertation, Rostock 1896.

<sup>21)</sup> Wie schon früher vom Verf. gefunden, ist Phosphorsäure bei der Fällung des Kobalts nicht hinderlich, wohl aber fällt mit dem Eisenverschlag stets mehr oder weniger Phosphorsäure aus: unter geeigneten Versuchsbedingungen läßt sich die Phosphorsäure sogar quantitativ abscheiden (vergl. darüber diese Z. 1893, 264 ff.).

<sup>22)</sup> Im Gegensatz dazu geben Atkinson und Smith (a. a. O.) an, daß Wolframate und Molybdate durch Nitrosonaphtol nicht gefällt werden.

<sup>23)</sup> Über die teilweise Fällbarkeit des Silbers durch Nitrosonaphtol vgl. auch die Angabe des Verf. Berl. Berichte 20, 286.

<sup>24)</sup> Vgl. M. Ilinski, Chem.-Ztg. 19, 1421; Claßen, ausgewählte Methoden d. analyt. Chem. I, 425, 433.

von einigen orientierenden Vorversuchen scheint mir die Trennung der beiden genannten Elemente durch Nitrosonaphtol keine Schwierigkeiten zu bereiten.

Aus den in den Abschnitten III und IV gemachten Angaben seien — als auch für die Trennung des Eisens von anderen Elementen als Zirkon event. in Betracht kommend — die folgenden Punkte noch einmal hervorgehoben:

- a) Das Eisen fällt bei Anwesenheit von Oxalsäure durch Nitrosonaphtol nur dann quantitativ aus, wenn man mit Salzsäure stark ansäuert und heiß fällt. Bezuglich der Einzelheiten sei auf die Angaben im Abschnitt III verwiesen.
- b) Wie aus den Versuchen im Abschnitte IV und aus den Angaben in der oben erwähnten Arbeit von R. Burgaß (a. a. O.) hervorgeht, stört dagegen die Anwesenheit freier Weinsäure, oder von Tartraten die quantitative Fällung des Eisens nicht<sup>25)</sup>.
- c) Beabsichtigt man nach der Fällung von Eisen, Kobalt oder Kupfer durch Nitrosonaphtol die im Filtrat befindlichen weiteren Stoffe (z. B. Aluminium, Chrom usw.) zu bestimmen, so dürfte es häufig angebracht sein, vorher die in Lösung befindlichen organischen Substanzen durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat möglichst zu entfernen (vergl. darüber die Angaben im Abschnitt III unter 5).

Charlottenburg, März 1904.

## Fortschritte und Bewegungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 und 1903.

Von Dr. G. FENDLER.

(Fortsetzung von S. 650.)

### Eier.

Über die Zusammensetzung und Bestandteile des Hühneres haben Carpiaux<sup>59)</sup> und Laves<sup>60)</sup> berichtet. Zur Konservierung werden nach D. R. P. 129326 die Eier durch Eintauchen in eingedickte Sulfitzellulosesauge mit einem schützenden Überzug versehen, der vor dem Gebrauch sich leicht durch Wasser wieder entfernen läßt. — Nach D. R. P. 129304 werden die Eier mit einer aus etwa 1 T. Magnesia und 10 T. Leinöl bestehenden Mischung bestrichen. — Nach D. R. P. 122388 benetzt man die Eier-

<sup>59)</sup> Bei Anwesenheit von Antimon und Arsen führt Burgaß (a. a. O.) die Fällung des Kupfers, Eisens und Kobalts mit Nitrosonaphtol unter Zusatz von Weinsäure aus.

<sup>60)</sup> Desgl. 1903, II, 58.

<sup>61)</sup> Pharm. Ztg. 48, 814.

schalen vor dem Einlegen in eine Konservierungsflüssigkeit mit Paraffinöl, was zweckmäßig derart geschieht, daß man die Eier durch eine auf der Konservierungsflüssigkeit schwimmende Schicht Paraffinöl fallen läßt. — H. Svoboda<sup>61)</sup> hat Eier, die drei Monate in Holzasche gelegen hatten, und deren Inhalt bei erhaltener Durchsichtigkeit völlig fest und erstarrt war, einer Aschenanalyse unterzogen, auf Grund deren Ergebnis anzunehmen ist, daß beim Aufbewahren der Eier in Holzasche vor allem  $K_2CO_3$  und  $K_2SO_4$  durch die Eischale in das Eiinnere diffundieren. — Bertrand<sup>62)</sup> hatte aus den Resultaten früherer Untersuchungen den Schluß gezogen, daß das Arsen nicht in gewissen Organen lokalisiert, sondern wie C, S und P ein elementarer Bestandteil der lebenden Zelle sei, sich also in allen Geweben finde. Wenn diese Schlußfolgerung richtig ist, muß der Organismus in allen Entwicklungsperioden Arsen enthalten, sowohl im ausgewachsenen wie im embryonalen Zustande. Tatsächlich fand Verf. in Vogeleiern ebenfalls Arsen, und zwar in allen Teilen derselben. Hühnereier enthalten durchschnittlich  $\frac{1}{2} \text{ mg}$  As, ebenso Gänseieier, Enteneier nur  $\frac{1}{5} \text{ mg}$ .

Nach Welmans<sup>63)</sup> sind außer den im ganzen Zustande konservierten Eiern folgende Eikonserven im Handel: Eigelb flüssig (meist aus Russland und China importiert), in Teigform und trocken in Krümelform, sowie Eigelb und Eiweiß gemischt und getrocknet in Krümelform. Verf. hält für die Beurteilung nötig: die Prüfung des Geruches und Geschmackes, die Ermittlung von Feuchtigkeit, Ätherextrakt, die Menge der wasserlöslichen Stoffe und des Gehaltes an Mineralbestandteilen und Chloriden. Zur Ausführung dieser Bestimmungen gibt Verf. ausführlich Anweisung. Das Lakto-Eipulver des Handels ist ein aus sterilisierter Magermilch bereitetes und durch einen Azofarbstoff gelb gefärbtes Kaseinpräparat.

#### Milch und Käse.

Über Fortschritt der Wissenschaft und der Technik auf dem Gebiete der Erzeugung und Verarbeitung der Milch berichteten Weigmann, Lauterwald und Grube<sup>64)</sup>. — Shermann<sup>65)</sup> hat eine große Anzahl von Milchproben untersucht, um festzustellen: erstens welche Schwankungen die Zusammensetzung der Milch im Verlaufe des Jahres zeigt, und zweitens ob mit dem Fettgehalt der Gehalt an anderen Bestandteilen schwankt, und welcher Bestandteil die Schwankungen an fettfreier Trockensubstanz hauptsächlich veranlaßt. Aus den zahlenmäßig belegten Resultaten ergibt sich, daß gleich dem Fettgehalt der Gehalt an Eiweißstoffen mit der Jahreszeit variiert, und zwar im Herbst und Winter größer ist als

im Frühling und Sommer, während der Gehalt an Milchzucker das ganze Jahr hindurch nahezu konstant bleibt. Im allgemeinen ist fettreiche Milch auch reich an Eiweißstoffen. Die Resultate stehen im Einklang mit den Folgerungen Richmonds, daß Mangel an fettfreier Trockensubstanz hauptsächlich durch geringen Milchzuckergehalt bewirkt wird, während bei einem 9% übersteigenden Gehalt an fettfreier Trockensubstanz hauptsächlich Eiweiß im Überschuß vorhanden ist. Bei allen untersuchten Proben entsprach das Verhältnis zwischen Eiweiß- und Aschengehalt der von Richmond aufgestellten Formel: Asche =  $0,36 + 0,11$  Eiweiß; besser ist die Übereinstimmung bei Asche =  $0,38 + \frac{1}{10}$  Eiweiß. — Bezüglich des Fettgehaltes der Kuhmilch haben Vanderplancken und Vandervelde<sup>66)</sup> ermittelt, daß dieselbe im allgemeinen zwischen Dezember und Ende Februar seinen Höhepunkt erreicht. — Bordas und Raczkowsky<sup>67)</sup> haben beobachtet, daß der Lecithingehalt der Milch beim Erhitzen der letzteren nicht unbeträchtlich abnimmt, am wenigsten beim Erhitzen im Wasserbade auf 95°, weshalb die Pasteurisierung der Milch nur im Wasserbade vorgenommen werden sollte. — Rosemann<sup>68)</sup> schließt auf Grund durch Berechnung aus der Gefrierpunktserniedrigung mit NaCl versetzter Milch erhaltener Zahlen, daß das Kasein in der Milch nicht gelöst, sondern gequollen vorhanden ist. — Fasscetti<sup>69)</sup> hat zur Aufklärung der bekannten Tatsache, daß aus der durch Zentrifugieren gewonnenen Magermilch nur schwierig Käse zu bereiten ist, und daß das Reifen solcher Käse langsam vor sich geht, die einzelnen beim Zentrifugieren der Vollmilch zu erhaltenden Anteile untersucht. Verf. ist dabei zu dem Ergebnis gelangt, daß Eiweißstoffe und Mineralstoffe nur in geringen Mengen in den Schlamm übergehen. Diese Substanzen sind mithin nicht die Ursache der genannten Erscheinung. Vielmehr ist diese in der Wegnahme der organisierten und der löslichen Fermente zu suchen. Die letzteren werden zum Teil beim Zentrifugieren mechanisch mit in den Schlamm gerissen. Um also die normalen Gärungsbedingungen in der Magermilch zu erneuern, muß man vor allen Dingen darauf sehen, ihr die weggenommenen Fermente wiederzugeben. — Utz<sup>70)</sup> hat die früheren Angaben anderer Forscher bestätigt gefunden, daß sich beim Kochen der Milch Schwefelwasserstoff bildet. — Neumann-Wender<sup>71)</sup> hält das aus der Milch gewonnene und bisher als Galaktase bezeichnete Ferment nicht für einen einheitlichen Körper, es bestelle vielmehr aus mehreren vergesellschaftet vorkommenden Enzymen, welche sich in verschiedener Weise äußern und bei verschiedenen Tempera-

<sup>61)</sup> Österr. Chem.-Ztg. 5, 483—484. Chem. Centralbl. 1902, II, 1478.

<sup>62)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I, 1314, 1903, II, 731.

<sup>63)</sup> Pharm. Ztg. 48, 665.

<sup>64)</sup> Chem.-Ztg. 1903. Nr. 33.

<sup>65)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I, 783.

<sup>66)</sup> Desgl. 1903, I, 1037.

<sup>67)</sup> Desgl. 1903, I, 533.

<sup>68)</sup> Münchn. med. Wochenschr. 50, 183—184.

<sup>69)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genüßm. 1902, 776.

<sup>70)</sup> Milch-Ztg. 32, 354—355.

<sup>71)</sup> Österr. Chem.-Ztg. 1901, 3; Chem. Centralbl. 1903, I, 532.

turen ihre Wirksamkeit einbüßen. Diese Enzyme sind: Das Milchtrypsin oder Galaktase; sie besitzt proteolytische Eigenschaften, wirkt auf Kasein lösend und wird bei 76° unwirksam. Die Milchkatalase besitzt die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, sie verliert bei 80° ihre Wirksamkeit. Diese Milchperoxydase, eine Anaeroxydase, vermag Sauerstoff aus Peroxyden abzuspalten und auf oxydierbare Körper überzuführen. Sie wirkt oxydierend und gibt mit Guajaktinktur Blaufärbung. Sie wird erst bei 83° unwirksam. — Sion und Laptes<sup>72)</sup> gelang es durch Einspritzen der Milch verschiedener Tiere in den Peritonealraum, aus Kaninchen für die verwendeten Milcharten spezifische Sera zu erhalten. Diese fallen sowohl das Kasein, wie das aus durch Säuren von Kasein befreiter Milch durch Alkali fällbare Albumin, wie einen dritten im Serum der von Kasein und Albumin befreiten Milch befindlichen Proteinkörper. Auch in Käse und Butter konnten durch dies Verfahren Beimengungen festgestellt werden. Es gelang, noch 2½% Schafmilch in Kuhmilch nachzuweisen. — Nach Uhlenhut<sup>73)</sup> gelingt die Laktoserumreaktion mit roher, gekochter und selbst in solcher Milch, die auf 114° erhitzt ist. — Weitzel<sup>74)</sup> hat durch seine Versuche über die Labgerinnung der Milch unter dem Einfluß an Borpräparaten und anderen chemischen Stoffen folgende Ergebnisse erhalten: 1. Borax hindert schon in geringen Konzentrationen (0,01—0,04%) die Labgerinnung erheblich und macht sie bei Zusätzen, die praktisch in Frage kommen können (0,1%) unmöglich. In demselben Sinne wirken die übrigen Salze von alkalischer Reaktion. 2. Salze, die der Milch die gelösten Kalksalze entziehen, wirken schon an sich hemmend auf die Verkäsung. Kommt ihnen außerdem alkalische Reaktion zu, so macht sich auch der Einfluß der Hydroxyl-Ionen geltend. 3. Die Neutralsalze wirken im allgemeinen hemmend. Einige (Natrium- und Lithiumchlorid) zeigen neben dem hemmenden Einfluß größerer Konzentrationen, bei Verwendung geringerer Zusätze auch eine schwach fördernde Wirkung. Magnesiumsulfat gibt nach beiden Seiten erhebliche Ausschläge. 4. Die Säuren wirken in geringen Mengen fördernd. Von allen untersuchten Säuren wirkte neben der Kohlensäure die Borsäure am schwächsten. Ebenso wie die Säuren wirken auch die sauren Salze. 5. Formaldehyd übt einen so starken schädigenden Einfluß auf die Labgerinnung aus, daß er wohl als direktes Gift für das Labenzym angesprochen werden muß. Saccharin wirkt in geringen Mengen nicht erheblich, in starken Lösungen dagegen stark hemmend. Zucker, bis zu 2% zugesetzt, ist belanglos für die Verkäsung. — Nach Grimaldi<sup>75)</sup> findet sich in italienischen Molkereiprodukten vielfach freie Schwefelsäure, die wahr-

scheinlich wegen ihrer energischen, vollständigen, das Lab übertreffenden Koagulationswirkung auf die Milch derselben zugesetzt wird. — Nach D. R. P. 123585 wird die Milch zur Beseitigung des Kochgeschmackes während oder nach dem Erhitzen mit feinstgekörnter, aber dennoch staubfreier Kohle innig verrührt und darauf durch Absitzenlassen und Zentrifugieren von der Kohle befreit. — Nach Rosam<sup>76)</sup> ist die Angabe, daß 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> genügen, um Milch zu konservieren, nicht richtig, da auch Fälle bekannt sind, wo die Milch selbst bei 2% Zusatz nicht steril war. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist für die völlige Sterilisierung der Milch nur dann geeignet, wenn die Milch zuerst einer 30—45 Minuten lang andauender Erwärmung auf 65—75° ausgesetzt worden war. — Tjaden, Koske und Hertel<sup>77)</sup> haben festgestellt, daß die sogenannte momentane Erhitzung der Milch selbst auf 98° (Temperatur des Aufwallens) nicht immer genügt, um die in der Milch vorhandenen Tuberkelbazillen abzutöten. Für die weiter unten erwähnten Apparate genügt die Erhitzung der Milch im kontinuierlichen Betrieb auf 90°, um hinreichende Sicherheit zu geben, daß die in der Milch vor der Erhitzung etwa vorhandenen Krankheitserreger unschädlich gemacht werden. Bei rascher Erhitzung auf 90° unter fortwährender starker Bewegung und bei sofortiger tiefer Abkühlung werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Milch nicht in dem Maße verändert, daß eine weitere Ausnutzung in nennenswerter Weise erschwert ist. Die Technik ist zurzeit imstande, für den kontinuierlichen Betrieb Milcherhitzer herzustellen, welche bei geringen Betriebskosten den von seiten der Hygiene im allgemeinen zu stellenden Anforderungen genügen. Die an einen Erhitzungsapparat zu stellenden Anforderungen sind folgende: 1. hinreichende Leistungsfähigkeit, 2. gleichmäßiges Arbeiten, 3. möglichst geringe Änderung der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Milch, 4. Verbrauch von wenig Dampf, 5. leichte Reinigung, 6. nicht zu hoher Preis. Geprüft wurden der Bergedorfer Erhitzer, ein von der Firma Ahlborn in Hildesheim hergestellter Regenerativerhitzer, ferner der von der Maschinenfabrik Lefeldt und Lentsch in Schöningen konstruierte Erhitzer „Mors“ und der Kleemannsche Hochdruckerhitzer. — Camescasse<sup>78)</sup> teilt mit, daß bei ausschließlicher Ernährung mit sterilisierter Milch zwar die Diarrhöen, welche sonst bei künstlicher Ernährung aufzutreten pflegen, vermieden werden, daß aber die Nahrung oft nur mangelhaft, in seltenen Fällen gar nicht ausgenutzt wird, so daß die Kinder bei anscheinend regelrechter Ernährung verhungern. Verf. erklärt diese Erscheinungen durch die Zerstörung der für die Assimilation nötigen Fermente bei der Sterilisation. Bei gemischter Nahrung bewährt sich die sterilisierte Milch vorzüglich in

<sup>72)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 999.

<sup>73)</sup> Münch. med. Wochenschr. 50, 184.

<sup>74)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 682—683.

<sup>75)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I, 102.

<sup>76)</sup> Desgl. 1902, II, 394.

<sup>77)</sup> Arb. Kais. Gesundheitsamt 18, 219—354. Chem. Centralbl. 1902, I, 132—133.

<sup>78)</sup> Chem.-Ztg. 26 Rep. 178.

den Fällen, wo die Muttermilch nicht ausreicht; es werden dann eben die notwendigen Fermente durch die Muttermilch geliefert. — F. Borda und von Raczkowsky<sup>79)</sup> haben die Wirkung des Gefrierens auf Milch studiert. Bei früheren Versuchen hat der eine der Verf. beobachtet, daß beim Gefrieren von Lösungen der verschiedensten Substanzen die letzteren sowohl als auch die Schwebestoffe sich gegen die Mitte und den Boden der gefrorenen Masse hin konzentrieren. So enthielten z. B. der Kern und der untere Teil eines aus schmutzigem Seinewasser gebildeten Eisblocks die sämtlichen löslichen und unlöslichen Verunreinigungen, während die völlig durchsichtigen äußeren Teile aus reinem Wasser bestanden. Ein anderes Verhalten zeigt die Milch. Aus den nachstehenden prozentigen Zahlen ist die Wirkung ersichtlich, die eine Temperatur von — 10° während 48 Stunden auf 2 l Milch ausgeübt hatte:

	Trocken- substanz	Fett	Milch- zucker	Asche	
Vor d. Gefrieren	13,97	4,80	3,72	4,60	0,83 %
Nach d. Gefrieren	Äußer. Teil	6,53	1,54	1,73	2,81 0,46 %
	Oberer Teil	32,21	21,68	6,40	3,52 0,61 %
	Kern	26,75	1,58	12,43	10,64 2,10 %
	Unter. Teil	41,53	0,79	19,31	18,65 2,78 %

Die Verf. führen das von anderen Flüssigkeiten abweichende Verhalten der Milch auf den Umstand zurück, daß die Eiskristalle durch geringe Mengen Fett und Eiweißstoffe verhindert werden, miteinander zu verschmelzen. — Buttenberg<sup>80)</sup> berichtete über homogenisierte Milch. Es ist dies eine Milch, in welcher durch mechanische Behandlung die Fettkügelchen derart fein verteilt sind, daß ein Aufrahmen der (pasteurisierten) Milch auch bei monatelanger Aufbewahrung vermieden wird. Zur Ausführung des Verfahrens bedient sich Gaulin der Hitze und der mechanischen Bewegung, wozu als dritter Faktor sich hoher Druck gesellt. Das Zerkleinern der Milchkügelchen in feinste Teilchen wird dadurch erzielt, daß die auf 85° vorgewärmte Milch unter einem Druck von 250 Atmosphären nach dem Durchgang durch sehr feine Kanäle sich zwischen zwei federnden, fest aufeinander geprefsten Flächen hindurchdrängen muß.

Als Konservierungsmittel der Milch für analytische Zwecke empfiehlt C. Beyer<sup>81)</sup> den Formaldehyd als am zweckmäßigsten. Bei Anwendung von 5—10 Tropfen Formol-Merck auf 200—300 ccm Milch und täglicher vorsichtiger Durchmischung der geschlossenen Flasche hält sich die Milch monatelang überraschend frisch. Im Gegensatz zu Gerber und Wieske hat Verf. bei der von ihm verwendeten Menge Formaldehyd eine Beeinträchtigung der Ergebnisse der Gerberschen Fettbestimmung nicht beobachtet. — Zur Erkennung erhitzt gewesener Milch benutzen du Roi und Köhler<sup>82)</sup> nach dem Vorgange von Storch

das Verhalten roher und erhitzter Milch gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; statt des p-Phenyldiamins verwenden sie eine 2—3 g in 100 ccm enthaltende Jodkaliumstärkelösung. Wird die zu untersuchende Milch mit 2% Wasserstoffperoxydlösung (mit einem Gehalt von 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), und ein Teil dieses Gemisches dann mit der gleichen Menge Jodkaliumstärkelösung versetzt, so tritt nur bei roher Milch sofort starke Blaufärbung ein. Mittels dieses Verfahrens ließen sich noch 2% roher in gekochter Milch nachweisen. Die Reaktion macht sich auch in Milch bemerkbar, die für analytische Zwecke mit Chromat oder Formaldehyd konserviert war. Saure Milch muß neutralisiert werden. Die Reaktion bleibt aus bei Milch, die eine Erhitzungstemperatur von über 80° erreicht hatte. — Storch<sup>83)</sup> bemerkte, daß er auch diese Reaktion schon früher beschrieben hat. Bei der Verwendung der Jodkaliumstärkelösung, die sich sehr gut an die Stelle des p-Phenyldiamins setzen läßt, müssen gewisse Kautelen berücksichtigt werden. Da wässrige Jodkaliumlösung, besonders bei Gegenwart von Stärke geneigt ist, während des Stehens Jod abzuscheiden, so muß das Reagens vor seiner Anwendung durch vorsichtigen Zusatz von Natriumhyposulfitlösung entfärbt werden. Dieser Umstand kann in der Hand des Laien zu Unzuträglichkeiten führen, weshalb dem p-Phenyldiamin der Vorzug zu geben ist. — E. W. Weber<sup>84)</sup> gibt eine von ihm ausgearbeitete Modifikation der Arnoldschen Guajakprobe zur Unterscheidung roher und gekochter Milch an, auf die hier nur verwiesen werden soll. — Utz<sup>85)</sup> schlägt für den gleichen Zweck das „Ursol D“ der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation vor. Gibt man in ein Reagensglas 2 ccm Milch,  $\frac{1}{2}$  ccm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischung (3 ccm 30%-iges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 97 Wasser) und einige Tropfen Ursollösung (0,1 g in 30 ccm Alkohol absol.), so tritt nach kräftigem Umschütteln bei roher Milch sofort Blaufärbung ein, nicht aber bei gekochter Milch. Kleinere Mengen Formaldehyd, wie sie für Milch in Betracht kommen, oder Kaliumdichromat stören die Reaktion nicht. Da sich die Ursollösung nicht lange hält, empfiehlt Verf., Tabletten aus Ursol und Milchzucker vorrätig zu halten. — Nach einer späteren Mitteilung desselben Verfassers<sup>86)</sup> wird die Reaktion noch dadurch vereinfacht, daß das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Ammoniumpersulfat in Tablettenform ersetzt wird. Man läßt je eine Tablette Ursol und Ammoniumpersulfat in einem Reagensglas in einigen Tropfen Wasser zerfallen. (Tritt hierbei Blaufärbung ein, so ist zuviel Persulfat zugänglich). Sodann wird die Milch zugegeben und umgeschüttelt. Ursol D hat sich übrigens als unreines p-Phenyldiamin erwiesen. — Nach Schardinger<sup>87)</sup> entfärbt frische, nicht aber gekochte Milch eine Methylenblau-Formalinlösung (5 ccm gesättigter alkoholischer Methylen-

<sup>79)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 222.

<sup>80)</sup> Desgl. 1903, 964.

<sup>81)</sup> Chem.-Ztg. 27, 704—705.

<sup>82)</sup> Milch-Ztg. 31, 17—18; Chem. Centralbl. 1902, I, 536.

<sup>83)</sup> Desgl. 31, 81—82.

<sup>84)</sup> Desgl. 31, 657—659.

<sup>85)</sup> Chem.-Ztg. 26, 1121—1122.

<sup>86)</sup> Chem.-Ztg. 27, 300—301.

<sup>87)</sup> Z. Unters. Nahr.-u. Genußm. 5, 1113—1121.

blaulösung + 5 ccm Formalin + 190 ccm Wasser) in etwa zehn Minuten. — Saul<sup>88)</sup> hat im o-Methylaminophenolsulfat ein sehr empfindliches Reagens auf rohe Milch gefunden, welches noch 1% dieser in gekochter Milch anzeigt. Zu 10 ccm Milch gibt man 1 ccm der frisch bereiteten wässerigen Lösung (1%) und einen Tropfen ca. 3%-ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Die rote Farbe verschwindet in 1/2 Minute, wenn rohe Milch in der Probe vorhanden war. Verd. Säuren, Borax, Formaldehyd, Soda, Natriumbicarbonat stören die Reaktion nicht, wohl aber Laugen. Arnold und Mentzel<sup>89)</sup> benutzen zum Nachweis roher Milch p-Diäthyl-p-phenylen diamin, welches in roher Milch nach Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine prachtvolle Rotfärbung veranlaßt, die allmählich in violett übergeht. — Zur raschen Erkennung der Milch kranker Tiere bestimmt Ripper<sup>90)</sup> den Brechungs-exponenten des Milchserums. Derselbe schwankt bei gesunden Kühen in sehr engen Grenzen, und zwar bei 15° von 1,3430—1,3442. Rasse, Futter, Laktationsperiode sind darauf ohne Einfluß. In 96 Fällen von Milch tuberkuloser Kühe hatte das Serum dagegen einen Brechungs-exponenten von 1,3410—1,3427, in 15 Fällen fiebiger Kühe 1,3415—1,3425, in 3 Fällen von Maul- und Kluauenseuche 1,3418—1,3420. Diese Erniedrigung ist so auffallend gleichmäßig, daß Verf. darin ein Mittel sieht, die Milch kranker Kühe herauszufinden. Notwendig zur Erhaltung vergleichbarer Resultate ist die Einhaltung der vom Verf. vorgeschriebenen Bedingungen. Der Rückschluß auf kranke Milch ist nur gestattet, wenn eine stattgehabte Wässerung der Milch ausgeschlossen ist. — Gerber und Wieske<sup>91)</sup> betonen die hohe Bedeutung der Nitratreaktion hinsichtlich der Milchhygiene und Milchverwertung. Nach allen bisher angestellten Beobachtungen finden sich in der frisch und reinlich von der Kuh ermolkenen Milch keine Nitrate vor. Die Gegenwart letzterer beweist, daß mit der Milch nach ihrer Gewinnung irgendwie und irgendwo etwas Ungehöriges vorgegangen ist. Die Nitratreaktion ist also als Zeichen stattgehabter Unregelmäßigkeiten für Molkereibetriebe, Milchhändler und Konsumenten von Bedeutung. Verf. besprechen die verschiedenen Ausführungen der Reaktion und die verschiedenen Möglichkeiten des Hineingelangens von Nitraten in die Milch.

Nach Cornalba<sup>92)</sup>, welcher entsprechende Versuche mit Margarinekäse angestellt hat, ist dieser den anderen Käsesorten an Nährwert und Verdaulichkeit gleichwertig, weshalb Verf. für die Verbreitung desselben in Italien eintritt.

#### Butter, Speisefette und Öle.

Green<sup>93)</sup> und Siegmund<sup>94)</sup> hatten beob-

achtet, daß beim Verreiben ölhaltiger Pflanzensamen mit Wasser freie Fettsäuren entstehen, aus welchem Umstande sie auf das Vorhandensein fettpaltender Fermente in den Samen schlossen. Connstein, Hoyer und Wartenberg<sup>95)</sup> haben nun die Angabe Greens, daß die Reaktion fast oder völlig zum Stillstand kommt, sobald größere Mengen freier Säuren gebildet sind, widerlegt und sind auf Grund ihrer Versuche zur Ausarbeitung eines neuen, technisch brauchbaren Verfahrens gelangt. Sie verwenden zur Fettspaltung Ricinussamen, welche am besten geschält und entölt angewandt werden; mithin bilden die sonst völlig wertlosen Ricinuspresfkuchen das brauchbarste Material. Dieselben dürfen jedoch keiner Erhitzung unterworfen gewesen sein. Für den glatten Verlauf der Reaktion ist die Anwesenheit der dreifachen theoretisch erforderlichen Wassermenge erforderlich. Gewisse Mengen freier Säure leiten die Reaktion mit großer Intensität ein, und dieselbe verläuft schon in relativ kurzer Zeit nahezu quantitativ. Fette, welche Glyceride niederer Fettsäuren enthalten, sind schwer spaltbar als andere. Besonders schwer spaltbar ist mithin das Butterfett. Bei mäßig gesteigerter Temperatur wirkt das Ferment der Ricinussamen besser als bei niedrigerer; das Optimum muß für jedes Fett ermittelt werden; eine höhere Temperatur als 50° wirkt schädlich. Wichtig für den guten Verlauf der Spaltung ist eine haltbare Emulsion des Fettes mit dem angesäuerten Wasser; man verreibt daher das Fett (bis zu 100 T. auf 1 T. Samen) mit den Samen möglichst innig und mischt dann erst die verdünnte Säure hinzu. Schädigend wirken auf das Ferment Alkohol, Alkali, Seife, Formaldehyd, Sublimat. Das Verfahren bedeutet, falls es sich wirklich in praxi bewährt, große Vorteile für die Stearin- und Seifenfabrikation. Zur Verseifung der Fettsäuren kann man an Stelle der teuren Alkalihydroxyde die billigeren Carbonate verwenden. Kostspielige Apparatur ist nicht erforderlich. Bei Verwendung fester Fette sind die entstandenen Fettsäuren kristallinisch, und kann durch kaltes Pressen leicht die Ölsäure abgeschieden werden. Die festen Säuren sind ohne weitere Reinigung blendend weiß, auch die Ölsäure ist sehr hell, enthält allerdings eventuell noch die unverseift gebliebenen flüssigen Ester der niederen Fettsäuren beigemischt. — Behrendt<sup>96)</sup> bestätigt, daß die Fettspaltung mit Ricinussamen am besten in saurer Lösung verläuft, dagegen ergeben Versuche mit Abrus precatorius (Semen Jesquirit) eine Steigerung in der Spaltung, wenn man die anfangs entstehenden Säuren mit Natronlauge neutralisiert.

**Butter.** Bekanntmachung des Reichskanzlers, betr. den Fett- und Wassergehalt der Butter. Vom 1. März 1902, erlassen auf Grund des § 11 des Gesetzes über den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln:

<sup>88)</sup> Pharmaceutical J. [4] 16, 617—618.—Chem. Centralbl. 1903, I, 1367.

<sup>89)</sup> Z. Unters. Nahr.-u. Genußm., 1903, 548—549.

<sup>90)</sup> Milch-Ztg. 32, 610—611.

<sup>91)</sup> Milch-Ztg. 31, 82—84.—Chem. Centralbl. 1902, I, 676.

<sup>92)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I, 348—349.

<sup>93)</sup> Proc. royal Soc. 48, 370.

<sup>94)</sup> Wiener Monatshefte 11, 272.

<sup>95)</sup> Berl. Berichte 35, 3988—4006.

<sup>96)</sup> Berl. Berichte 36, 1142—1145.

„Butter, welche in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichtsteile Fett, oder im ungesalzenen Zustande mehr als 18 Gewichtsteile, im gesalzenen Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält, darf vom 1. Juli 1902 ab gewerbsmäßig nicht verkauft und feilgehalten werden.“

Die Theorien der Butterbildung bespricht F. Hesse<sup>97)</sup> kritisch und weist auf eine Arbeit von Siedel<sup>98)</sup> hin, in der auf Grund eingehender Versuche folgende Ansicht über die Butterbildung entwickelt wird: Durch den Schlag und Stoß nähern sich die kleinen Fetttröpfchen und schließen sich zu größeren Häufchen zusammen. Durch das Schlagen wird die physikalische Beschaffenheit der Milch geändert, die Oberflächenspannung geringer und die Milch zähflüssiger; die zu Häufchen vereinigten Fetttröpfchen können deshalb dem Schlage schwer ausweichen und vereinigen sich leichter zu größeren Tropfen, die, wenn eine bestimmte Größe erreicht ist, fest werden. Die festgewordenen Tropfen rufen vermöge ihrer besonderen Anziehungskraft auf die übrigen Milchbestandteile eine Veränderung der Flüssigkeit hervor. Verf. betont, daß diese Anschauung Siedels, die dieser durch viele Versuche gestützt hat, viele Erscheinungen beim Buttern besser zu erklären vermag, als die bisherigen Auffassungen des Vorganges. — Nach D. R. P. 127 692 wird Butter dadurch hergestellt, daß Rahm in Schichten auf aufsaugungsfähiges Papier (Löschpapier) aufgetragen wird. Das Papier saugt die nicht fettigen Bestandteile des Rahms auf und läßt die Butter auf der Oberfläche zurück. — Die sogenannte „Prozeß- oder aufgefrochte Butter wird nach Crampston<sup>99)</sup> in den Vereinigten Staaten in großen Quantitäten aus unverkäuflicher Butter hergestellt, und zwar in dem Umfange, daß ihre Menge fast die Hälfte der Gesamtproduktion an Margarine erreicht. Das Verfahren ist folgendes: Das Ausgangsmaterial wird geschmolzen; von dem geschmolzenen Fett werden Salzwasser und Quark, eventuell durch einen Separator, abgezogen. Das geschmolzene Fett wird mit Luft „geblasen“, um schlechten Geruch zu beseitigen, mit frischer Milch, die nach den üblichen Meiereimethoden mit Bakterienkulturen geimpft worden ist, emulgiert, und das Gemisch von neuem gebuttert. Die besten Qualitäten dieser „Prozeßbutter“ kommen den geringen Sorten Meiereibutter gleich. Der hauptsächlichste Nachteil besteht darin, daß der durch den Schmelzprozeß bedingte Verlust an kerniger Beschaffenheit auch durch Kühlung in Eiswasser nur teilweise ausgeglichen werden kann. Wie aus der Darstellungsweise hervorgeht, können wesentliche chemische Unterschiede in der Zusammensetzung nicht bestehen. Man er-

kennt nach Leach<sup>100)</sup> aufgearbeitete Butter, indem man in einem großen Löffel eine etwa haselnussgroße Probe über einer kleinen Bunsenflamme unter Umrühren schmilzt; natürliche Butter kocht dabei ruhig unter beträchtlicher Schaumbildung und ergibt nach dem Erhitzen ein verhältnismäßig klares Fett, während aufgearbeitete Butter dabei wie Margarine stark spritzt ohne Schaumbildung, und nach der Entfernung vom Feuer zeigen sich gewöhnlich Kaseinmassen in dem geschmolzenen Fett. Bei der Schmelzprobe verhält sie sich wie Margarine. Auch das Polarisationsmikroskop kann zur Unterscheidung dienen, indem natürliche Butter ohne kristallinische Struktur ist. — Nach Henzold<sup>101)</sup> verleiht eisenoxydhaltiges Kochsalz der Butter nach wenigen Tagen einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack. Es geht daraus hervor, daß beim Vorkommen, bzw. zur Verbesserung dieses Butterfehlers das verwendete Salz auf einen eventuellen Eisenoxydgehalt zu prüfen ist.

Über das Ranzigwerden der Butter hat Orla Jensen<sup>102)</sup> umfassende Studien angestellt. Die Zersetzung der Fette zerfallen nach unseren jetzigen Kenntnissen in zwei Hauptgruppen, nämlich in Oxydations- und hydrolytische Prozesse. Die Tatsache, daß eine Butter, welcher man eine genügende Menge eines Antiseptiks zugesetzt hat, unter gewöhnlichen Verhältnissen aufbewahrt nicht ranzig wird, liefert den Beweis, daß die Luft, deren Einwirkung die Antiseptika nicht aufhalten können, allein das Ranzigwerden der Butter nicht verursachen kann. Das Ranzigwerden der Butter kommt vielmehr durch die gleichzeitige Einwirkung der Luft und anderer Faktoren, welche durch Antiseptika in ihrer Wirkung geschwächt werden, also Mikroorganismen oder Enzymen zu stande. Ob die Luft beim Ranzigwerden eine direkte oder nur indirekte Rolle spielt, d. h. ob die Butter dabei wirklich oxydiert wird, oder ob die Luft eine notwendige Bedingung für die Entwicklung der an diesem Prozeß beteiligten Mikroben ist, suchte Verf. experimentell festzustellen. Die Hauptresultate seiner umfangreichen Arbeit stellt Verf. in folgenden Sätzen zusammen: Die Luft spielt eine direkte Rolle beim Verderben der Butter nur, wenn diese dem Sonnenlicht oder einer höheren Temperatur ausgesetzt ist. Die Butter wird dann oxydiert und bekommt dadurch einen sehr unangenehmen Geschmack und Geruch, aber sie wird nicht ranzig. Ranzig wird die Butter nur durch Einwirkung gewisser Organismen; da diese luftbedürftig sind, schreitet das Ranzigwerden der Butter von außen nach innen, ganz wie das Reifen der Weichkäse vor. Für das Konservieren der Butter ist es somit angezeigt, sie hermetisch zu verpacken oder ihr eine so geringe Ober-

<sup>97)</sup> Milch-Ztg. 31, 737—738. Chem. Centralbl. 1903, I, 186.

<sup>98)</sup> Hildesheimer Molkereitzg. 1902, Nr. 28, 29, 30.

<sup>99)</sup> J. Am. Chem. Soc. 25, 358—366. Chem. Centralbl. 1903, I, 1237—1238.

<sup>100)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 909.

<sup>101)</sup> Milch-Ztg. 1902, 822—823.

<sup>102)</sup> Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenkunde II, 8, 11—16, 42—46, 74—80, 107—114, 140—144, 171—174, 211—216, 248—252, 278—281, 309—312, 342—346, 367—369, 406—409.

fläche wie möglich zu geben, d. h. sie in großen Stücken (z. B. in den sog. Dritteln) aufzuwahren. Soll die Butter zum Zwecke des Kleinverkaufs in kleinere Stücke geformt werden, so ist die Würfelform wegen ihrer relativ geringen Oberfläche den üblichen flachen Formen vorzuziehen. Die Mikroorganismen, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen das Ranzigwerden der Butter hervorrufen, sind Oidium lactis, Cladosporium butyri, Bacillus fluorescens liquefaciens und zuweilen auch Bacillus prodigiosus. Alle spalten sie das Butterfett. Die flüchtigen Säuren werden anfangs durch die Bakterien und später durch das Zusammenwirken der zwei Schimmelpilze gebildet; dadurch entstehen auch die Buttersäureester. Mittels Kochsalz kann man die Bildung von flüchtigen Fettsäuren und mittels Milchzucker die Esterbildung hintanhalten. Ob man durch die vereinigte Wirkung dieser beiden Substanzen das Ranzigwerden ganz vermeiden könnte, wäre noch zu untersuchen. Um eine haltbare Butter herzustellen, muß man dieselbe so wenig wie möglich mit Wasser in Berührung bringen. Durch das Ansäuern des Rahms vermindert man die Gefahr, die eine Wasserinfektion mit sich bringt, in hohem Maße, doch muß man zu diesem Zweck Reinkulturen von Milchsäurefermenten verwenden, denn mit unreinen Säureerweckern wird die Gefahr einer starken Schimmelinfektion heraufbeschworen. Durch Pasteurisieren des Rahms bei 85° zerstört man alle für die Haltbarkeit der Butter schädlichen Organismen; kühlt man aber nachher den Rahm ab, indem man ihn in dünner Schicht über den Kühlapparat bei unbehindertem Luftzutritt herabrinnen läßt, und bewahrt man ihn in offenen Gefäßen längere Zeit auf, so setzt man ihm einer Luftinfektion aus; wäscht man ferner die Butter mit ungekochtem Wasser, so läuft man wieder die Gefahr einer Wasserinfektion. Das Pasteurisieren kann somit unter ungünstigen Verhältnissen ganz illusorisch gemacht werden. Will man mit Sicherheit arbeiten, so wird es notwendig sein, den pasteurisierten Rahm in geschlossenen, von sterilisierter (filtrierter) Luft durchströmten Kühlnern abzukühlen, die Rahmtonne immer gut zugedeckt zu halten und die Butter nur mit ausgekochtem Wasser in Berührung zu bringen. Zuletzt ist noch die dem Verpackungsmaterial anhaftende Infektionsgefahr in Erinnerung zu bringen, ein Thema, welches in der Arbeit von R. Gripenberg<sup>103)</sup> gründliche Behandlung gefunden hat.

W. Serbénski<sup>104)</sup> hat 18 Proben der Ljow-schen Butter auf die Anwesenheit von Tuberkelbazillen untersucht. In einer Probe wurden virulente Tuberkelbazillen gefunden. Verf. wünscht, daß der Zwang der Tuberkelinjektion der Kühe und des Pasteurisierens des Rahms eingeführt wird.

Sjollema<sup>105)</sup> hat den Einfluß der Fütterung auf die Zusammensetzung des Milch-

fettes studiert und ermittelt, daß der Zucker einen hervorragenden Einfluß auf die Zunahme der flüchtigen Säure eines Milchfettes ausübt.

Mit der Frage, ob bei einer Fütterung der Kühne mit Baumwollsamenmehl die von den Kühen gewonnene Butter die Halphensche Reaktion gibt, beschäftigten sich unabhängig voneinander Sjollema und Tulleken<sup>106)</sup> und Swaving<sup>107)</sup>. Beide sind zu dem gleichen, bejahenden Resultat gekommen. Erstere fanden, daß die Butter von Kühen, welche täglich 3,5 kg Baumwollsamenmehl erhielten, die Halphensche Reaktion sehr stark gab. Die spektroskopische Prüfung zeigte, daß die bei der Halphenschen Reaktion auftretenden Farbstoffe dieselben sind für Baumwollsamenöl und für Butter, welche bei der Fütterung mit Baumwollsamenmehl erhalten wird. Letzterer kommt gleichfalls zu dem Schluß, daß der bei der Halphenschen Reaktion wirksame Bestandteil des Baumwollsamenöls bei der Fütterung mit Baumwollsamenmehl in das Butterfett unverändert übergeht. Dieser Übergang findet innerhalb 24 Stunden statt, und zwar gehen Mengen dieses Bestandteils in das Butterfett über, welche künstlichen Butterfettmischungen mit bis zu 5% Baumwollsamenöl entsprechen. Hiermit sind die Ergebnisse der Arbeiten einer ganzen Anzahl von anderen Autoren bestätigt worden.

Nicht so klar, wie bei der Baumwollsamenfütterung liegen bisher die Verhältnisse bei der Fütterung mit Sesamkuchen. Einer ganzen Reihe von Forschern, welche den Übergang des die Sesamölreaktionen veranlassenden Körpers in das Butterfett bewiesen zu haben glauben, stehen noch mehr andere gegenüber, welche die Möglichkeit dieses Übergangs verneinen. Zu den letzteren gesellt sich jetzt noch Swaving<sup>108)</sup>, dessen Versuche zu dem Ergebnis führten, daß der wirksame Stoff des Sesamöles, welcher die Baudouinsche bzw. die Soltisinsche Reaktion hervorruft, bei der Fütterung mit Sesamkuchen nicht in das Butterfett übergeht. Verf. führt ferner aus, es ließe sich nicht leugnen, daß bisweilen bei obengenannten Reaktionen Farbenerscheinungen eintreten, welche zu Täuschungen Veranlassung geben können; nach seinen Erfahrungen aber treten die charakteristischen Farbenreaktionen auf Sesamöl auch bei den kleinsten Zusätzen dieses Öls zu reinem Butterfett so deutlich und so schnell hervor, daß eigentlich bei einiger Übung Irrtümer ausgeschlossen erscheinen.

Ed Baier<sup>109)</sup> schließt aus den Refraktometerzahlen von 10487 in den Jahren 1895 bis 1900 von ihm untersuchten Butterproben des Berliner Butterhandels, daß die Refraktometerzahlen der Winterbutter viel geringeren Schwankungen ausgesetzt sind als die der Sommerbutter, 57% lagen bei 45 (bei 35°), 26% bei 44, nur 5% über 46,9. Von der Sommerbutter

<sup>106)</sup> Desgl. 1902, 914—916.

<sup>107)</sup> Desgl. 1903, 97—107.

<sup>108)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 914—916.

<sup>109)</sup> Desgl. 1902, 1145—1150.

<sup>103)</sup> Milch-Ztg. 28, 40—42.

<sup>104)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 120.

<sup>105)</sup> Desgl. 1903, 337.

kamen 93% auf 46—48, 7% auf 44—45, die Zahl 43 kam überhaupt nicht in Frage. Statt der bisher gültigen einen mittleren Refraktometerzahl 47 bei 35° sollte man daher besser zwei Grenzzahlen anwenden, und zwar eine niedrigere von 51,2 bei 25°, oder 45,7 bei 35°, oder 43,0 bei 40° in den Monaten November bis Mai und eine höhere von 53,2 bei 25°, oder 47,7 bei 35°, oder 45,0 bei 40° Juni bis Oktober. Auf dieser Grundlage hat die Firma Carl Zeiß, Jena, ein neues Spezialrefraktometer hergestellt.

Deguide, Graftiau und Hardy<sup>110)</sup> haben Versuche angestellt, eine Methode zur Trennung fremder Fette von Butter auszuarbeiten, welche auf der Beobachtung von Deguide begründet ist, daß sich Butter in entrahmter Milch bei 37½° leicht emulgieren läßt, was bei der Margarine und anderen Fetten nicht der Fall ist. Verf. verröhren 5—10 g Butter in einem Becherglase im Wasserbad mit frischer Magermilch von 37—38°, und sobald die Verteilung erfolgt ist, kühlen sie auf 34° ab und gießen sofort durch ein Kahlsches Metallgazefilter Nr. 100. Das Verfahren hat angeblich schon sehr bemerkenswerte Ergebnisse geliefert.

Am Schlusse einer längeren Abhandlung über den Nachweis von Margarine in Butter mittels des Phytosterinacetatprobe gibt Bömer<sup>111)</sup> folgende Leitsätze: Man bestimmt von dem zu untersuchenden Butterfett die Reichert-Meisslsche Zahl (event. auch daneben die Köttendorfersche Zahl) und prüft dasselbe außerdem mittels der Furfurolprobe auf Sesamöl, mittels der Halphenschen Reaktion auf Baumwollsamöl und mittels der Welmanschen Reaktion auf sonstige Pflanzenöle. Liegt die Reichert-Meisslsche Zahl unter 27, oder fällt — auch bei höherer Reichert-Meisslscher Zahl — eine der vorgenannten drei Pflanzenreaktionen positiv aus, so unterwirft man 50—100 g des Fettes der Phytosterinacetatprobe<sup>112)</sup>. Fällt diese Probe positiv aus, d. h. beträgt der korrigierte Schmelzpunkt der letzten Kristallisation 117° und darüber, so ist dem Butterfett bestimmt Pflanzenfett, oder solche enthaltende Margarine zugesetzt. Liegt bei der Phytosterinacetatprobe der korrigierte Schmelzpunkt der letzten Fraktion zwischen 116 und 117°, so ist ein Zusatz von Pflanzenfetten oder solche enthaltender Margarine anzunehmen, und zwar um so eher, wenn gleichzeitig eine der Pflanzenreaktionen auf Pflanzenfette positiv ausgefallen war. Fällt dagegen die Phytosterinacetatprobe völlig negativ aus, so ist 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-Meisslsche Zahlen (etwa solche von 10—15 und darunter) zeigt.

<sup>110)</sup> Chem. Centralbl. 1903, I, 256.

<sup>111)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1018.

<sup>112)</sup> Siehe hierzu Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1898, 95; 1899, 48; 1901, 1095 und 1902, 459.

(Fortsetzung folgt.)

## Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums.

Von ENGELBERT KETTLER.

(Eingeg. d. 15. 2. 1904.)

Meist ist es üblich, das Calcium als Oxalat mit oxalsaurem Ammonium zu fällen und den Niederschlag über einem Gebläse zu glühen, wobei das Calciumoxalat zunächst in Carbonat übergeht, welches bei weiterem starken Glühen die Kohlensäure vollständig verliert und schließlich als reines Calciumoxyd zurückbleibt, das als solches gewogen wird.

Ich hatte oft Gelegenheit, Kalksteinanalysen auszuführen, und da mir nur Spiritusbunsenbrenner zur Verfügung standen, die nicht die erforderliche Temperatur geben, wie sie ein Leuchtgasgebläse liefert, um den oxalsauren Kalk vollständig in Calciumoxyd überzuführen, so versuchte ich, das Gemisch von Calciumcarbonat und Calciumoxyd, welches bei nicht ausreichendem Glühen des Oxalats erhalten wird, durch Anfeuchten mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Calciumsulfat überzuführen und ihn in dieser Form zur Wägung zu bringen. Beim Abrauchen der Schwefelsäure mußte sehr vorsichtig ans Werk gegangen werden, da die entweichenden Schwefelsäuredämpfe leicht kleine Teilchen des Tiegelinhals mitschrissen, wodurch nicht unbedeutende Verluste entstanden. War nun beim sorgfältigsten Arbeiten diese Operation glücklich gelungen, so konnte des öfteren doch nicht verhindert werden, daß beim Erkalten infolge des ungleichmäßigen Zusammenziehens des Inhalts und des Platintiegels Teilchen von Calciumsulfat sich von den Tiegelwandungen löslösten und herausspritzten.

Um allen diesen Übelständen aus dem Wege zu gehen, wandte ich folgende Methode an, die in den mir bekannten analytischen Lehrbüchern nur wenig Beachtung findet, meinen Untersuchungen nach aber zu sehr befriedigenden Resultaten führte, und möchte daher den Fachgenossen, die mit Spiritus-Bunsenbrennern zu arbeiten gezwungen sind, diese Arbeitsweise empfehlen.

Die von Eisenoxyd und Tonerde befreite ammoniakalische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, worauf das Calcium siedend heiß mit einer Lösung von oxalsaurem Ammonium als Calciumoxalat gefällt wird. Der Niederschlag wird auf einem aschefreien Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und dann mit dem Filter im Platintiegel so lange verascht, bis das Filter gänzlich verbrannt ist. Der erkaltete Tiegel wird sodann samt Inhalt in einem Becherglase mit wenig verdünnter Salzsäure übergossen, indem man durch ein überdecktes Uhrglas ein Verspritzen des Inhalts verhindert. Ein größerer Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden, da das Calciumsulfat darin löslich ist. Ebenso wirken die Ammoniumsalze. Ist das Gemisch von CaO und CaCO<sub>3</sub> in der Säure gelöst, so nimmt man den Tiegel mittels einer mit angesetzten Elfenbeinspitzen versehenen Pinzette heraus und spritzt ihn sorgfältig mit destilliertem Wasser ab und ver-