

ihre Nährstoffe in Zellen mit starken Hüllen (Cellulose) eingeschlossen sind und der Einwirkung der Verdauungssäfte widerstehen; außerdem übt die Cellulose einen Reiz auf die Darmwandung aus und bewirkt dadurch eine raschere Entleerung des Darmes, sodaß schon wegen der kürzeren Zeitdauer der Einwirkung der Säfte keine vollständige Ausnutzung möglich ist.

Auch die Salze der animalischen und vegetabilischen Nahrungsmittel haben verschiedenartige Zusammensetzung. Bei den animalischen Nahrungsmitteln herrschen die Natronsalze, bei den vegetabilischen die Kalisalze vor.

I. Animalische Nahrungsmittel.

1. Das Fleisch.

Literatur: C. Ph. Falk: Das Fleisch, Marburg 1880. — R. Ostertag: Handb. der Fleischschau, Stuttgart 1899. — Ad. Schmidt-Mühlheim: Handb. der Fleischkunde, Leipzig 1884. — Ad. Schmidt-Mühlheim: Der Verkehr mit Fleisch u. Fleischwaren und das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879.

Das Fleisch als Nahrungsmittel, wie es vorzugsweise von den landwirtschaftlichen Nutztieren und den Fischen, zum geringeren Teile auch von anderen Tieren (Wild, Geflügel) gewonnen wird, besteht der Hauptmasse nach aus dem quergestreiften Muskelgewebe, dem jedoch stets mehr oder weniger Knochen, Sehnen, Fettgewebe etc. anhängen.

Das Verhältnis von Muskelgewebe, Knochen und Fett im käuflichen Fleisch ist nach Friedel¹ folgendes: Auf 100 Teile Fleisch kommen im Mittel 8.4 T. Knochen, 8.6 T. Fett und 83.0 T. reines Muskelfleisch.

Wird das käufliche Fleisch von den Knochen und dem sichtbaren Fett möglichst — eine vollständige Trennung gelingt nie — befreit, so resultiert fast reines Muskelfleisch, dessen Zusammensetzung nach Voit¹ eine nahezu konstante ist. Es enthält:

Wasser	75.8%
Trockensubstanz	24.2 „
Eiweiß und leimgebende Stoffe	20.0%
Fette	1.0 „
Asche und Extraktivstoffe	3.2 „

Chemische Bestandteile des Muskelfleisches. Den Wassergehalt des sorgfältig von Fett und Sehnen befreiten Fleisches verschiedener Schlachttiere fand P. Petersen² zwischen 71.93% (Schweinefleisch) und 79.29% (Kalbfleisch); 20 verschiedene Bestimmungen ergaben einen mittleren Wassergehalt von 76.2%. — Der Wassergehalt des

¹ v. Voit, Unters. d. Kost in einigen öffentlichen Anstalten 23. — ² Ztschr. f. Biol. 1871. 7, 166.

frischen Fischfleisches ist größeren Schwankungen unterworfen. A. Almen¹ fand im frischen Fleische des Flußaals 52.78%, A. Payen und C. D. Woods² im Fleische der Seesunge 86.14% Wasser. — Embryonales Fleisch kann bis zu 98% Wasser enthalten.

An stickstoffhaltigen Substanzen finden sich im Muskelfleisch

a) von Proteinstoffen: Muskelfaser mit 13—18% Myosin, dann Muskelalbumin, Serumalbumin, Globuline, Blutfarbstoff und Nukleine, Spuren von Enzymen, ferner 2—5% leimgebendes oder Bindegewebe (Elastin, Collagen);

b) die nicht eiweißartigen Bestandteile des Fleisches: Antipepton oder Fleischsäure, Kreatin (0.07—0.32%), in geringerer Menge Kreatinin, Hypoxanthin (Sarkin), Xanthin, Karnin. Spurenweise sind im Muskelfleische nachgewiesen: Harnstoff, Harnsäure,³ Taurin, Leucin, Inosinsäure.

Nach P. Petersen⁴ liegt der N-Gehalt bei dem frischen Muskelfleische unserer gewöhnlichen Schlachtthiere zwischen 3.03 und 3.64%, bei wasserfreiem Fleische zwischen 11.88 und 15.07%. Für die einzelnen Fleischsorten ergaben sich folgende Mittelzahlen:

Rindfleisch	3.29% N
Schweinefleisch	3.25 „
Hammelfleisch	3.15 „
Kalbfleisch	3.18 „
Pferdefleisch	3.48 ..

Das Fischfleisch enthält im frischen Zustande 1.1—3.5%, im wasserfreien Zustande 4.46—15.19% Stickstoff.

Von stickstofffreien Substanzen sind im Muskelfleische gefunden: Glykogen (besonders reichlich im Pferdefleische und im embryonalen Kalbfleische), aus dem Glykogen gebildeter Zucker, ferner Inosit $C_6H_6(OH)_6$ = Hexahydrohexaoxybenzol (kein Kohlehydrat), die rechtsdrehende Fleisch- oder Paramilchsäure (Äthylidenmilchsäure = $CH_3.CH(OH).COOH$) und die Äthylmilchsäure = $CH_2(OH).CH_2.COOH$, ferner Spuren von flüchtigen Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure).

Das sog. reine Muskelfleisch enthält stets noch Fett (0.5—4%); dieses nicht oder wenig sichtbare Fett, welches ebenso zusammengesetzt ist, wie das sichtbare Fett, kann, da den Fetten der verschiedenen Tiere in Bezug auf Aussehen, Konsistenz, Schmelz- und Erstarrungspunkt etc. verschiedene Eigenschaften zukommen, zur Feststellung der Herkunft des Fleisches dienen.

Die Mineralbestandteile des Muskelfleisches, deren Menge 0.8 bis 1.8% des ursprünglichen, 3.2—7.5% des wasserfreien Fleisches beträgt, bestehen vorwiegend aus Kaliumphosphat, weniger Calcium- und Magnesiumphosphat und Chlornatrium.

¹ Analyse d. Fleisches einiger Fische. Upsala 1877; siehe auch A. Balland, Compt. rend. 1898. 126, 1728. — ² Compt. rend. 39, 318. — ³ Harnstoff findet sich in größerer Menge im Fleische der Selachier (Rochen und Haie), Harnsäure im Fleische der Alligatoren. — ⁴ l. c.

Von Gasen enthält das Muskelfleisch größere Mengen Kohlensäure neben geringen Mengen Stickstoff.

Der frische Muskel reagiert amphoter, d. h. er zeigt für rotes Lakmoid eine alkalische (saurer kohlensaurer Natrium, Diphosphat), für Curcuma eine saure Reaktion (Monophosphat). Mit dem Eintritt der Totenstarre (Gerinnung des Myosins) wird die Reaktion sauer, nach allgemeiner Annahme infolge erhöhter Milchsäurebildung; zum Teil wird die saure Reaktion auch auf eine Umsetzung des Diphosphats in Monophosphat durch Milchsäure zurückzuführen sein.

Nach M. Ekunina (Journ. f. pr. Chem. 1880. 21, 478) ist die postmortale saure Reaktion tierischer Gewebe die Folge der sofort nach dem Tode eintretenden Zersetzung durch Spaltpilze. Dabei treten zuerst flüchtige Fettsäuren auf, welche von der beginnenden Zersetzung des Eiweißes herrühren, bald darauf die von Glykogen herstammenden beiden Milchsäuren. Je reicher das Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger hält sich die saure Reaktion, so besonders bei der Leber, Lunge, den Muskeln. Bei Bruttemperatur verschwinden 20—40 Stdn. nach dem Tode die Milchsäuren und statt ihrer tritt Bernsteinsäure auf, bis schließlich bei allen Geweben die saure Reaktion in die alkalische übergeht infolge der nun vorwiegenden Zersetzung des Eiweißes und Bildung von viel Ammoniak.

R. Böhm (Pflügers Arch. 1880. 23, 44 u. 1889. 46, 265) u. B. Demant (Ztschr. physiol. Chem. 1879. 3, 388) haben nachgewiesen, daß die beim Absterben des Muskels auftretende Milchsäure wenigstens nicht allein durch eine Spaltung des Glykogens entstanden sein kann; es sprechen Gründe dafür, daß auch gewisse Eiweißstoffe bei der Milchsäurebildung beteiligt sind.

Nach M. Siegfried (Ztschr. phys. Chem. 1895. 21, 360 u. 1897. 22, 575) ist auch die Phosphorleischsäure als eine weitere Muttersubstanz der Milchsäure anzusehen.

Die Rotfärbung des Muskels, welche auch nach völliger Entfernung des Blutes aus den Kapillaren bestehen bleibt, rührt von Hämoglobin her (W. Kühn¹).

Das käufliche Fleisch. Das Fleisch als Nahrungsmittel, wie es eingangs definiert wurde, zeigt in seiner Zusammensetzung je nach der Konstitution der Schlachttiere, je nach dem Körperteil, dem es entnommen wurde, je nach der Schlachtmethode etc. beträchtliche Unterschiede. In der Regel nimmt der Wasser- und Stickstoffgehalt des Fleisches in dem Maße zu, in welchem der Fettgehalt abnimmt. So enthielt fettes Ochsenfleisch mit 32.49% Wasser 55.11% Fett, mageres Ochsenfleisch mit 74.26% Wasser nur 3.45% Fett.

Die Schlachtabfälle. Dieselben machen einen beträchtlichen Teil (bis zu $\frac{1}{3}$) des Lebendgewichtes der Tiere aus und verdienen hinsichtlich ihres Nährwertes volle Beachtung.

Der Gehalt, der als Schlachtabfälle bezeichneten Organe (Leber, Niere, Milz, Lunge, Herz, Blut) an N-Substanz ist ein ganz bedeutender und kommt demjenigen des Muskelfleisches sehr nahe; derselbe besteht aber zum großen Teile aus leimgebenden Geweben, welche zwar

¹ Virchows Arch. 1865. 33, 79.

nicht das Eiweiß ersetzen, aber doch eiweißersparend wirken. Außerdem enthalten die aufgeführten Organe ziemlich große Mengen Fett. Die drüsigen Organe (Leber, Niere etc.) unterscheiden sich von dem Muskelfleische chemisch hauptsächlich durch den größeren Gehalt an Nukleinstoffen. Das Blut ist durch seinen Gehalt an Blutfarbstoff ausgezeichnet. In den nervösen Organen finden sich in reichlicher Menge Lecithin und Cholesterin, sowie Protagon und seine Derivate, die Cerebroside.

Die Knochen bestehen aus dem leimgebenden Knochenknorpel, anorganischen Salzen (größtenteils Erdphosphaten) und Fett, das (mit etwas Albumin und Salzen) in den Kanälchen enthalten ist. Das in den Röhrenknochen befindliche Knochenmark enthält wenig Wasser (bis 6%) und geringe Mengen Stickstoffsubstanz (bis 5%); die Hauptmasse ist Fett.

Die Knochen werden vorteilhaft zur Bereitung von Suppen (unter Zusatz von etwas Fleisch oder Fleischextrakt und Gewürz) verwendet. Von 100 g frischen Rindsknochen gehen beim Auskochen mit Wasser in Lösung: 7.289 g Trockensubstanz mit 2.837 g N-Substanz, 4.114 g Fett und 0.338 g Salze und sonstige organische Stoffe. 100 g Röhrenknochen eines 6jährigen Ochsen lieferten neben 4.676% Knochenmark noch 1.389 g gelöster Trockensubstanz mit 1.012 g Fett, 0.181 g N-Substanz und 0.196 g Salze und sonstige organische Stoffe.

Veränderungen des Fleisches bei der Zubereitung. Das Fleisch wird vom Menschen nur ausnahmsweise im rohen Zustande gegessen, fast immer wird es erst nach vorausgegangener Zubereitung, Sieden oder Braten genossen. Beim Sieden und Braten des Fleisches wird das Bindegewebe durch die Wärme und Säure in Leim verwandelt, infolgedessen sich die Muskelfasern leichter trennen lassen. Ferner wird das Eiweiß zum Teil koaguliert und ein Teil des Fleischsaftes ausgepreßt.

Die Veränderungen des Fleisches bei der Zubereitung sind nach Liebig¹ die folgenden: Bringt man Fleisch in kaltes Wasser und erwärmt langsam, so geht ein Teil der Salze, das lösliche Eiweiß und andere Extraktivstoffe in das Wasser. Bei 56° gerinnt das in der Flüssigkeit gelöste Eiweiß, bei 70° auch das Hämoglobin; die Flüssigkeit wird klar, während sich ein braunes Gerinnsel abscheidet. Bei weiterem Erhitzen geht das Bindegewebe in Leim über, der teils in Lösung geht; sodann gerinnt auch das Eiweiß und das Hämoglobin des Fleisches. Je länger die Einwirkung des siedenden Wassers dauert, desto zäher und geschmackloser wird das Fleisch, desto besser aber die Fleischbrühe. Es ist jedoch ein Irrtum, zu glauben, daß das derartig „ausgekochte“ Fleisch nicht mehr nahrhaft sei; es enthält noch weitaus den größten Teil seines Eiweißes; nur muß es durch Zufügen von Gewürzen, Salz etc. wieder schmackhafter gemacht werden.

Bringt man das Fleisch dagegen sofort in nicht zu viel siedendes Wasser und erhält dies im Sieden, so gerinnt das Eiweiß an der Ober-

¹ Liebig's Annalen, 62, 253; 146, 136.

fläche des Fleisches und verhindert nun den Austritt des Saftes; man erhält nun ein schmackhaftes Fleisch, aber eine schlechte Suppe.

Beim Braten des Fleisches behält dasselbe sowohl alle seine Nährstoffe, als auch die schmeckenden Substanzen. Dadurch, daß das Fleisch zunächst einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, gerinnt das Eiweiß an der Außenfläche desselben und das Fett schmilzt. Auch das Hämoglobin wird zerstört und das Fleisch bräunt sich. Es hat nun eine mehr oder weniger undurchdringliche Hülle erhalten, welche den Saft zurückhält. Durch Übergießen mit dem ausgeschmolzenen Fett wird die Wasserverdunstung noch weiter eingeschränkt; durch Zersetzung der organischen Bestandteile der Kruste aber entstehen eine Anzahl schmeckender und riechender Stoffe, der charakteristische Bratengeruch. Infolge der Koagulation des Eiweißes an der Oberfläche und des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Fleisches dringt die Hitze nur langsam in den Braten ein, sodaß dieser außen gar, im Innern erst halbgar sein kann. Hat das Innere eine Temperatur von 56° erreicht, so ist auch dieses gar, das Hämoglobin ist aber noch nicht zerlegt; bei 70° wird auch dies zerstört und der Braten ist im Innern nicht mehr blutig. Das gesottene Fleisch hat ca. 40% , das gebratene $19-24\%$ seines Gewichtes verloren.

Das rohe, gehackte oder geschabte Fleisch ist, weil es möglichst von Sehnen, Fett und Bindegewebe befreit wird, ohne Zweifel, besonders wegen der starken Zerkleinerung, leicht verdaulich; allein die Möglichkeit einer Übertragung von Parasiten etc. macht den Genuß rohen Fleisches immerhin bedenklich.

Die beim Kochen des Fleisches mit Wasser erhaltene Fleischbrühe enthält nur geringe Mengen (ca. 2%) fester Substanzen, ihr Nährwert ist daher ziemlich bedeutungslos.¹ Dagegen stellt dieselbe ein ausgezeichnetes Genußmittel dar, welches infolge seines Gehaltes an Salzen die Tätigkeit des Verdauungsapparates anregt und daher besonders für Kranke und Rekonvaleszenten, deren Verdauung gestört ist, hohen Wert besitzt.

Die Schmackhaftigkeit des Fleisches hängt hauptsächlich ab von dem Gehalte desselben an (N-haltigen und N-freien) Extraktivstoffen, die entweder schon als solche präexistieren oder auch erst infolge der Zubereitung entstehen; auch die Art des Fettes übt einen wesentlichen Einfluß aus (Schweinefleisch, Hammelfleisch). Von großem Einfluß ist ferner auf den Wohlgeschmack des Fleisches das Alter und die Rasse der Tiere, das Futter und die Lebensweise. Fleisch von jungen, wohlgenährten Tieren ist zart, während dasjenige alter Tiere infolge des Festwerdens der Muskelfaserwände, des Zurücktretens des Fleischsaftes und der Vermehrung des Bindegewebes zäh und weniger wohlschmeckend wird. Das Fleisch der weiblichen Tiere ist meist zarter, aber nicht so wohlschmeckend als das der männlichen. Das Fleisch von Kälbern, die

¹ Ztschr. f. Biologie 1876. 12, 475.

mit Milch vorzugsweise gemästet wurden, ist wohlschmeckender als das von mit Heu und anderem Futter gemästeten. Fische aus sauberem Flußwasser schmecken besser als solche aus unreinem Sumpfwasser. Selbst das Fleisch von verschiedenen Körperstellen eines Tieres besitzt verschiedenen Geschmack.

Die **Verdaulichkeit** des Fleisches ist eine sehr gute. J. Ranke¹ konnte im Tag im Maximum 2000 g Fleisch verzehren und 1080 g zersetzen; Rubner² nahm 1435 g Fleisch und zerstörte nahezu alles. Nach ihm gehen von verzehrtem gebratenem Rindfleisch folgende prozentige Mengen in Kot ab:

von 1435 g Fleisch	von 1172 g Fleisch
Trockensubstanz 4.7 %	5.6 %
Stickstoff . . . 2.5 „	2.8 „
Asche . . . 15.0 „	21.2 „

J. Uffelman³ erhielt folgende Ausnützungswerte:

für Rehfleisch	97.6 %	des Eiweißes =	98.2 %
„ Fleisch eines alten Rindes	94.7 „	„ „	= 96.7 „
„ fettes Schweinefleisch . .	93.5 „	„ „	= 96.2 „

Die Ausnützungsgröße wechselt nach der Weichheit (infolge der Auslaugung, derber gewordenes Kochfleisch wird nicht so gut ausgenützt) und nach dem Fettreichtum des Fleisches. Je weniger derb und fett ein Fleisch ist, desto besser wird es verdaut.

Das Fischfleisch wird nach Versuchen von W. O. Atwater⁴ nicht schlechter verdaut als anderes Fleisch. Bei einem von ihm angestellten Versuche am Menschen wurden nicht ausgenutzt in Prozenten:

	von Rindfleisch	von Schellfisch
Eiweißsubstanz	2.5	2.0
Fett	5.2	9.0
Salze	21.5	22.5
im ganzen	4.3	4.9

Siehe noch Gg. Lebbin, Über d. Nährwert des Rindfleisches bei den gebräuchlichsten Zubereitungsarten. Aertzl. Sachverständigen-Ztg. 1898. 4, 437. — Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 575.

Veränderungen des Fleisches beim Aufbewahren; Zersetzung des Fleisches. Das Fleisch kann während seiner Aufbewahrung in mannigfacher Weise Veränderungen seiner Beschaffenheit erleiden. Beim Schlachten schon kann dasselbe mit Darminhalt, Galle etc. verunreinigt werden. Es kann fremdartige Geruchsstoffe annehmen, so von Tabakrauch, von Desinfektionsmitteln oder in Kühlkammern verwendeten Imprägnierungsstoffen (Chlor, Karbol, Karbolineum etc.).⁵ Den Fleisch-

¹ Arch. f. Anat. u. Physiol. 1862, 311. — ² Ztschr. f. Biologie 1879. 15, 115. — ³ Handb. d. Hygiene 1889, 182. — ⁴ Ztschr. f. Biologie 1888. N. F. 6, 16; siehe auch: M. Popoff, Ztschr. physiol. Chem. 1890. 14, 524. — ⁵ Vergl. G. Popp, Chem. Ztg. 1896. 20, 809.

waren können schädliche Metalle beigemischt werden (aus Konservenbüchsen, von schlechten Fleischzerkleinerungsmaschinen, unsauber gehaltenen Metallgeräten etc.). Das Fleisch kann bei unzweckmäßiger Aufbewahrung mit Fliegenlarven verunreinigt werden.¹ Beim Aufbewahren in feuchten, schlecht gelüfteten Räumen können sich Mikroorganismen auf dem Fleische ansiedeln: Schimmelpilze, *Bacillus prodigiosus* (Rotfärbung), *Bacillus cyanogenus* (Blaufärbung), Leuchtbakterien, *Photobacterium Pfluegeri* und andere (besonders auf Fischfleisch).

Die für die menschliche Gesundheit gefährlichsten Veränderungen des Fleisches werden aber durch die Fäulnisbakterien bewirkt.

Das Fleisch wird gewöhnlich erst nach der Lösung der Totenstarre verwendet, nachdem es teils durch die Wirkung der entstandenen Säuren (Lösung des Myosingerinnsels), teils, und zwar wohl am häufigsten, infolge beginnender Fäulnis seine ursprüngliche Zähigkeit verloren hat. Wird das Fleisch jedoch noch längere Zeit bei nicht zu niedriger Temperatur und bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt, so treten unter Mitwirkung niederer Organismen weitere Zersetzungen ein. Das Fleisch nimmt einen unangenehmen, ekelhaften Geruch und Geschmack an; die dunkelrote Farbe desselben geht in grau, grünlich und violett über; die derbe Konsistenz verliert sich, Fingereindrücke bleiben längere Zeit bestehen, das lockere Bindegewebe zwischen den Muskeln und Muskelbündeln zerfällt, sodaß das Fleisch auf der Schnittfläche porös erscheint, die Oberfläche wird schmierig (Bakterienauflagerungen), die Reaktion des Fleisches wird alkalisch; unter Umständen (bei sehr weitgehender Zersetzung) lassen sich anorganische Endprodukte des Zerfalls von Eiweißkörpern (Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc.) nachweisen.²

Neben den sehr zahlreichen Produkten der Fäulnis von Eiweißkörpern treten in faulem Fleische, besonders faulen Würsten und Fischen — manchmal sogar in Fleisch, das äußerlich wenig oder gar keine Merkmale eingetretener Zersetzung zeigt — häufig eigentümliche Stoffe auf, Produkte der Lebenstätigkeit von Fäulnisbakterien (vor allem *Bac. proteus* Hauser, *Bac. albus liquefaciens*, *Bact. vulgare*, *Bact. putidum* etc.), die eine ausgesprochene Giftwirkung auf den menschlichen Organismus ausüben und Fäulnisbasen, Fäulnisalkaloide, Ptomaine genannt sind. L. Brieger³ hat eine größere Anzahl wohl charakterisierter

¹ Die Stubenfliege, *Musca domestica*, und die Schmeißfliege, *M. vomitoria*, legen an frische und faulende tierische Stoffe ihre Eier, die in längstens 24 Stdn. auskriechen; die graue Fleischfliege, *Sarcophaga carnaria* setzt an faulende Objekte lebendige Larven, die am ersten Tage 1 mm, am zehnten Tage etwa 10 mm lang sind. — ² Feinschmecker verlangen von dem Fleisch von Wild und Geflügel, daß es einen geringen, aber bereits deutlich durch Geruch und Geschmack erkennbaren Grad von Fäulnis besitze (haut-goût). — ³ Brieger, Untersuchungen über Ptomaine. Berlin, I. und II. Heft 1885, III. Heft 1886. Vergl. Hauser, Über Fäulnisbakterien . . . Leipzig 1885. Meyerhof, Ctrbl. f. Bakter. 1898. 24, 18. 55 u. 148. Levy, Hyg. Rundschau, 1895, 556. Hamburger, das. 1897, 415.

kristallinischer Fäulnisprodukte isoliert, so das Muskarin, Cholin, Kadvlerin, Neurin, Putrescin etc. Diese von ihm nach F. Selmis Vorgang als Ptomaine bezeichneten Stoffe sind aber gewöhnlich in dem faulenden Material nur in sehr geringer Menge vorhanden und nur ein Teil derselben ist giftig; L. Brieger und O. Bocklisch haben erkannt, daß die Giftigkeit dieser Produkte weit hinter derjenigen der ursprünglichen Substanz zurückbleibt. Es ist demnach kaum anzunehmen, daß diese Basen das eigentlich Wirksame bei der Fleischvergiftung darstellen; als praktisch wichtige Giftstoffe müssen vielmehr eiweißähnliche Substanzen angesehen werden, die Toxalbumosen, die amorphen Stoffwechselprodukte der Bakterien, welche in faulenden Stoffen manchmal außerordentlich rasch, sogar schon vor der durch den Geruch erkennbaren Fäulnis auftreten. Brieger nennt jetzt die giftigen basischen Stoffe Toxine, die nicht giftigen Ptomaine. Die stärksten Gifte bilden sich im ersten Stadium der Fäulnis und werden mit dem Fortschreiten derselben rasch wieder zerstört.

Die typische Wurstvergiftung, Botulismus, Allantiasis wird durch einen anaerobischen Spaltpilz, *Bac. botulinus* van Ermengem, erzeugt.¹ Die Erkrankung wird stets bei Würsten mit hohem Wassergehalt, am häufigsten bei Blut- und Leberwürsten, nicht aber bei Trockenwürsten beobachtet.

Zur Verhütung von Wurstvergiftungen ist darauf zu achten, daß nur frisches Fleisch zu Wurst verarbeitet und daß die Wurstmasse nur in gründlich gereinigte Därme gefüllt werde, daß die Verarbeitung von verdächtigem oder gar schon verdorbenem Fleisch, wie es leider oft genug von seiten gewissenloser Metzger geschieht, möglichst verhindert, eventuell energisch gestraft werde. Das Publikum ist vor dem Genuße jeglicher in Zersetzung begriffener oder in Zersetzung übergegangener Fleischware zu warnen, ebenso auch vor dem Genuße stark gewürzter Ware, da Metzger, welche Wurst aus zersetztem Fleisch herstellen, diese, um den üblen Geschmack zu verdecken, stark zu würzen pflegen.

Die Ursache des Grauwerdens, des Verblässens des Blutfarbstoffes der Dauerfleischwürste an den Randpartien ohne erkennbare Abweichung in Geruch und Geschmack ist bis jetzt nicht genügend aufgeklärt.

C. Ph. Falk und H. Oppermann glauben, daß der von A. Serafini regelmäßig in Würsten vorgefundene *Bacillus mesentericus*, der aus den verwendeten, schlecht gereinigten Därmen stammt, die fragliche Farbenveränderung der Dauerfleischwürste verursache, weshalb sie empfehlen, die Därme mit Kaliumpermanganatlösung zu reinigen. Wahrscheinlich wird jedoch das Grauwerden der Würste auch noch durch andere Ursachen (rascher Wechsel in der Temperatur und der Feuchtigkeit der Luft in den Lagerräumen, hoher Wassergehalt der Wurst, zu hohe Temperatur beim Räuchern, mangelnde Reinlichkeit bei der Herstellung) begünstigt.

Vergl. A. Serafini, Arch. f. Hyg. 1891. 13, 173. R. Emmerich, Ber. Abt. d. 10. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Augsburg 1891, 70. C. Ph. Falk

¹ Das Wachstum des *Bac. botulinus* hört auf, wenn das Fleisch 6% Kochsalz enthält; durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 80° C. wird der Bazillus getötet und dessen Toxin unwirksam gemacht.

u. H. Oppermann, Ursache des Grauwerdens der Wurst und Beseitigung derselben. Ztschr. Nahr.-Unters. 1892. **6**, 329. G. Fr. Meyer, Untersuchungen üb. d. Grauwerden der Schlackwurst. Chem. Ztg. 1900. **24**, 3.

Das Wesen der Hackfleischvergiftungen ist nicht aufgeklärt; vielleicht handelt es sich um Zersetzungs Vorgänge bakterieller Art, vielleicht ist auch die Ursache in ungeschickter Verwendung gesundheits-schädlicher Konserviersalze zu suchen.

Auch durch den Genuß fauliger Fische und Krustentiere (Miesmuschel, *Mytilus edulis*), durch Austern etc. sind Vergiftungen verursacht worden (Wilhelmshafen 1885). Gesunde, nicht giftige Muscheln werden giftig, wenn sie in unreines Wasser gesetzt werden; umgekehrt können giftige Muscheln entgiftet werden, wenn man sie eine Zeitlang in ganz reinem, frischem Wasser hält. Der Hauptsitz des Giftes ist die Leber dieser Tiere.

Aus giftigen Muscheln hat L. Brieger¹ das Mytilotoxin isoliert; auch hier sind wohl Toxalbumosen die hauptsächlich giftig wirkende Substanz.

Über Wurst- und Fischgift siehe noch: E. van Ermengem, Ctrbl. Bakt. 1896. **19**, 442 u. **20**, 23; 1897. **21**, 11; Ztschr. f. Hyg. 1897. **26**, 1. — J. J. Suter, Die Fleischvergiftungen in Andelfingen und Kloten. Hyg. Tagesfragen. München 1879, 7. — Senkpiehl, Über Massenerkrankung nach Fleischgenuß. Inaug.-Diss. Berlin 1887. — G. Wesenberg, Beiträge zur Bakter. d. Fleischvergiftung. Ztschr. Hyg. 1898. **28**, 484. — W. Silberschmidt, Beiträge z. Frage der sog. Fleischvergiftung. Ztschr. Hyg. 1899. **30**, 328.

Konservierung des Fleisches; Fleischkonserven.

Das Bestreben, Fleisch durch eine zweckmäßige Behandlung vor Zersetzung zu schützen, ist sehr alt, allein es fehlt immer noch an einer Methode, welche allen Anforderungen genügt, d. h. sich durch Einfachheit und Billigkeit auszeichnet und ein Produkt liefert, dessen Geschmack dem des frischen Fleisches möglichst nahe kommt und auch längere Zeit, ohne Widerwillen zu erregen genossen werden kann.

Die Konservierung des Fleisches kann geschehen:

1. durch **Trocknen**, d. h. Entziehung der den Fäulnisorganismen zu ihrem Wachstum nötigen Feuchtigkeit. Diese Methode wird meist, für sich oder in Verbindung mit anderen, zur Konservierung der Fische benützt. Der Stockfisch ist ein an der Luft getrockneter Schellfisch; er enthält ca. 16% Wasser und ca. 80% Eiweiß. Der Klippfisch ist ein gesalzener und getrockneter Schellfisch. Getrocknetes Fischfleisch wird auch gepulvert und als Fischmehl mit etwa 76% Eiweiß in den Handel gebracht.

Das in Streifen geschnittene und an der Sonne getrocknete Rindfleisch der Indianer Nordamerikas heißt Pemmikan, das gesalzene und dann getrocknete Fleisch der südamerikanischen Indianer Charque. Von letzterem unterscheidet man je nach der mehr oder weniger voll-

¹ l. c. **3**, 76.

kommenen Entfernung der Sehnen verschiedene Qualitäten; das am vollständigsten von Sehnen befreite Fleisch heißt Pato, dann folgt Manta, und das an Sehnen reichste Fleisch heißt Tassajo. Charque dulce ist mit Zucker eingeriebenes, getrocknetes Fleisch. Carne pura ist getrocknetes und gemahlenes Fleisch, das zur besseren Konservierung noch mit Kochsalz versetzt ist. Dies Fleischmehl kommt teils als solches, zum Teil mit Gemüse, Nudeln, Kakao etc. gemischt in den Handel.

Gepulvertes Fleisch (Fleischmehl, Fischmehl) verdirbt leicht durch Zersetzung des anhaftenden Fettes.

2. Durch einfachen Luftabschluß. Die Fleischstücke werden mit geschmolzenem Fett übergossen (Straßburger Gänseleberpasteten, Wildschwein), oder man gibt Fleisch in Büchsen, leitet Kohlensäure oder schweflige Säure ein und verlötet. Sardinen werden in Öl gelegt und in Büchsen luftdicht verschlossen.

3. Durch Anwendung von Kälte. Temperaturen von 0° C. und weniger verhindern die Entwicklung von Mikroorganismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur rasch Fäulnis und Zersetzung des Fleisches herbeiführen.

Die einfachste Form der Anwendung von Kälte, die direkte Lagerung von Fleisch auf Eis, ist nicht, höchstens nur bei Fischen, zu empfehlen, weil das Fleisch auf dem schmelzenden Eise nicht austrocknet, ihm nicht gleichmäßig von allen Seiten Kälte zugeführt wird und weil schließlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß dasselbe von den Verunreinigungen des Natureises, event. auch pathogene Organismen aufnimmt.

Besser sind schon die Eisschränke, in welchen sich das Kühlmaterial (Eis) in besonderen Behältern aus Zink befindet, das Fleisch also nicht mehr mit dem Eis in unmittelbare Berührung kommt; dieselben leiden aber meistens an ungenügender Ventilation. Die Luft dieser Schränke ist feucht, daher auch die Oberfläche des Fleisches feucht bleibt und den mit der wärmeren, wasserreichen Außenluft eintretenden Fäulnisbakterien einen, wenn auch weniger günstigen Boden für ihre Lebenstätigkeit bietet. Immerhin genügen sauber gehaltene Eisschränke den Anforderungen des Haushaltes und kleinerer Betriebe. Für den längeren Transport mit Schiffen oder Eisenbahnen und für längere Aufbewahrung von frischem Fleisch bestehen Vorrichtungen, bei denen neben der niederen Temperatur auch die trocknende Wirkung der Luft zur Geltung kommt. Bei diesen dienen zur Aufnahme des Fleisches Kühlkammern, deren Wände mit schlechten Wärmeleitern (Filz, Pappe, Kork, Häcksel, tote Luft etc.) hergestellt bzw. ausgefüllt sind. In die Räume wird entweder Luft geleitet, die vor ihrem Eintritt durch Eis abgekühlt ist, oder es befindet sich in den Räumen ein System von Röhren, in denen Salzlösungen von -10—20° C. zirkulieren, oder es wird durch sog. Kaltluftmaschinen komprimierte, getrocknete Luft eingeführt, bei deren plötzlicher Ausdehnung eine bedeutende Temperaturniedrigung eintritt (Bell-Colemannsche Refrigeratoren besonders auf transatlantischen Schiffen verwertet). Durch die Zufuhr trockner Luft wird es ermöglicht, daß die Oberfläche des Fleisches austrocknet und unter Beihilfe der niederen Temperatur die Lebenstätigkeit der Fäulnisbakterien völlig hintangehalten wird.

Die Haltbarkeit des aufgetauten Fleisches ist eine geringe, da das kalte Fleisch, sobald es mit wärmerer Luft in Berührung kommt,

sich mit Wasserdampf beschlägt, welcher eine erhöhte Menge fäulnis-
erregender Organismen mit sich führt.

Kühlhäuser sollen in möglichst freier reiner Umgebung gelegen,
mit leichten Zuführungsverhältnissen und geschützten Abladeplätzen
versehen sein. Vor allem ist für ausreichenden, den ganzen Raum
treffenden Luftwechsel Sorge zu tragen. Die anstoßenden Räume dürfen
nicht mit üblen Gerüchen (Schlachthaus, Viehstall) beladen sein. Riechen-
des Baumaterial (mit Teer, Karbolineum getränkte Balken, Isolierstoffe)
sind nicht zu verwenden, da das Fleisch leicht Gerüche von denselben
anzieht und festhält. Der Fußboden muß mit einem wasserdichten,
leicht zu reinigenden Belag versehen, die Wandflächen müssen glatt
undurchlässig und abwaschbar sein. Die Räume müssen hinreichend
mit Licht versehen sein, damit jede Unsauberkeit sofort bemerkt
werden kann.

4. Kochen des Fleisches unter gleichzeitigem Luftabschluß.

Bei dieser Konservierungsmethode werden die Fäulniserreger durch
Erhitzen getötet und der Zutritt neuer Keime durch sofortigen Ver-
schluß der Gefäße verhindert.

Nach Appert (1809) werden die von Knochen und Fett befreiten Fleisch-
stücke unter möglichster Vermeidung größerer Zwischenräume in Weißblech-
büchsen gebracht und die mit einer kleinen Öffnung versehenen Deckel auf-
gelötet; die Gefäße werden nun 2—4 Stunden in ein Dampfbad gestellt, sodaß
das Fleisch auch im Innern auf ca. 100° C. erhitzt wird; sodann werden die
Öffnungen der Deckel sofort verlötet. Nach Angilbert erhitzt man die Büchsen
in einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium bei ca. 110° C., wobei die in
denselben enthaltene Luft durch Wasserdampf ausgetrieben wird. — Diese Methode
findet hauptsächlich in Amerika und Australien Anwendung; die Präparate sind
uns unter der Bezeichnung „Büchsenfleisch, Corned beef“ genügend be-
kannt. Vielfach werden diesen Produkten noch konservierende Salze (Bor-
säure etc.) zugefügt.

Zu Büchsenfleisch wird das Fleisch von nicht gemästetem, oft sehr ab-
gemagertem Vieh verarbeitet. Vergl. Ztschr. f. Milch- u. Fleischhygiene, 1899, 156.

5. Zusatz von fäulniswidrigen Stoffen, welche die Fäulniserreger
töten oder sie wenigstens in ihrer Entwicklung aufhalten, indem sie
die den Organismen notwendigen Nährstoffe in für diese nicht resorbier-
bare Verbindungen überführen.

Das in Haushaltungen, besonders auf dem Lande, am meisten aus-
geübte, hier zu besprechende Konservierungsverfahren ist das **Einsalzen**
und **Einpökeln**. Das Fleisch wird entweder mit Kochsalz (auch unter
Zusatz von Salpeter zur Erhaltung der roten Farbe¹ eingerieben, in
Fässer aufgeschichtet und mit Salz überdeckt (Einsalzen), oder man
gießt die sog. Lake, eine ca. 25proz. Kochsalzlösung, über das in Pökel-

¹ Vergl. K. Kißkalt, Beiträge zur Kenntnis der Ursachen des Rotwerdens
des Fleisches beim Kochen, nebst einigen Versuchen über die Wirkung der
schwefligen Säure auf die Fleischfarbe. Arch. Hyg. 1899. 35, 11. Über d. hier
besprochene Zersetzung des Salpeters vergl. auch Ed. Polenske, Arb. Kais. Ges.
1893. 9, 126.

fässer gelegte Fleisch (Einpökeln). Nach 6—8 Wochen ist das Fleisch durchgepökelt.

Der Fleischsaft löst das Salz auf, wobei eine Wasserentziehung stattfindet; außerdem dringt das geringe desinfizierende Eigenschaften besitzende Kochsalz in das Fleisch ein.

Um größere Fleischstücke in kürzerer Zeit mit der Salzlake zu imprägnieren, wird diese mit sog. Lakespritzen, d. h. Druckpumpen, welche mit einem Gummischlauche versehen sind, der in eine hohle Nadel endigt, in das Fleisch injiziert. Das darauf auch außen noch mit Salz eingeriebene Fleisch wird aufgestapelt; ein Teil der Lake sickert aus; nach 10—12 Tagen ist das Fleisch reif.

J. Morgan (Ende der 60. Jahre) und später Fjelstrup (1897) pressen die Lake durch das Schlagadersystem in den ganzen Körper des eben getöteten Tieres. Dieses wird gereinigt und gewaschen, dann wird der Brustkasten geöffnet und in die linke Herzkammer ein Schnitt gemacht, in diese eine Kanüle eingeführt und durch dieselbe mit einer Druckpumpe solange Lake eingepreßt, bis (nach Verdrängung des Blutes aus den Gefäßen) aus der ebenfalls geöffneten rechten Herzkammer die klare Salzlösung wieder abläuft. Nun werden die großen Blutgefäße unterbunden, das Tier nach dem Abkühlen ausgeschlachtet, das Fleisch mit Salz eingerieben und aufgestapelt. Diese Methode erfordert nur 4—5 Tage.

Von eingesalzenen, gepökelten Fleischwaren sind die bekanntesten das Pökelschweinefleisch, Pökelrindfleisch, Salzheringe, Sardellen.

Durch das Einsalzen oder Einpökeln verliert das Fleisch neben geringen Mengen von Eiweiß besonders Extraktivstoffe und von den Salzen vorzugsweise Kali und Phosphorsäure.¹ Pökelfleisch ist schwer verdaulich; ein längerer Gebrauch desselben kann Verdauungsstörungen nach sich ziehen (übermäßiger Salz- oder Salpetergehalt, etwa aus Nitraten entstandene Nitrite).²

Das Salzen und Pökeln wirkt nicht zerstörend auf etwa im Innern des Fleisches vorhandene pathogene Bakterien.³

Neben dem Salzen und Pökeln wird vielfach noch geübt das Einlegen des Fleisches in Essig mit oder ohne Zusatz von Gewürzen (**Beizen, Marinieren**).

Auch beim Beizen verliert das Fleisch von seinem Nährwert.

Zweckmäßig schlägt man das Fleisch in ein Tuch ein, gibt es in einen Topf, übergießt mit etwas Essig und bedeckt das Gefäß. Die Beizflüssigkeit wird zur Herstellung der Sauce verwertet.

Außer den genannten Substanzen (Salz, Salpeter, Essig) sind noch eine große Menge anderer Salze, Salzgemische und Konservierungsflüssig-

¹ E. Voit, Ztschr. f. Biologie 1879. 15, 493. Ed. Polenske, Arb. Kaiserl. Ges.-Amt 1894. 9, 126. F. Nothwang, Arch. f. Hyg. 1893. 16, 80. 122. Beim Pökeln verliert das Fleisch mehr von seinen Bestandteilen als beim Einsalzen. Beim Pökeln gingen vom Eiweiß 2.14%, beim Salzen nur 1.3% verloren, von der Phosphorsäure beim Pökeln 50.1%, beim Salzen 33%. — ² Vergl. Al. Serafini, Arch. f. Hyg. 1891. 13, 173. A. J. Kunkel, Handb. d. Toxikologie 1899, 304. Grüter, Dissertation. Würzburg 1895. — ³ Siehe Al. Serafini und Ungaro, Hyg. Rundsch. 1890. 1, 267. C. J. de Freytag, Arch. f. Hyg. 1890. 11, 60. H. Beu, Centralbl. f. Bakt. 1890. 8, 513. E. Stadler, Arch. f. Hyg. 1899. 35, 40.

keiten vorgeschlagen worden, meist Präparate mit Borsäure, Borax, schwefligsauren Salzen und Salicylsäure.

Von Gasen und Dämpfen werden verwendet schweflige Säure, Stickoxyd, Alkohol-, Chloroform-, Formaldehyddämpfe. Über die Zulässigkeit einzelner Mittel sind die Ansichten geteilt.

Das gesalzene Fleisch wird vielfach noch geräuchert. Auch durch das **Räuchern** wird dem Fleische einerseits Wasser entzogen, andererseits aber wird die Oberfläche mit im Rauche enthaltenen konservierenden Stoffen (Kreosot, Phenol, Kresol, Karbolsäure, Essigsäure und anderen Produkten der trocknen Destillation) imprägniert; vielleicht findet auch eine teilweise Koagulierung des Eiweißes statt. Geräuchert werden: Rindfleisch (Zunge), Schweinefleisch (Speck, Schinken), Würste, Heringe, Aale, Lachs etc.

Zum Räuchern bedient man sich der Räucheröfen, welche mit Holz (Buchenspäne, Erlenholz, Wachholdersträucher sind am besten; Tannenholz, Torf, Kohle sind unbrauchbar, da sie den Geschmack stark beeinflussen) geheizt werden. Die meisten Fleischwaren werden langsam, d. h. tagelang bei 25° C., Knackwürste und Fische werden zuerst bei ca. 70, dann kürzere Zeit bei 100° C. geräuchert. Für den rascheren Konsum bestimmte Würste werden nach dem Räuchern zur Entfernung der Runzeln noch gebrüht.

Bei der sog. Schnellräucherei wird die Fleischware in eine Lösung von 1 T. rohem Holzessig und 2 T. Wasser getaucht. Man läßt die Flüssigkeit an einem warmen (22°) Orte abtropfen bezw. in das Fleisch eindringen und wiederholt das Verfahren noch zweimal. Der Holzessig enthält als konservierende Bestandteile neben Essigsäure auch Kreosot etc.

Statt des Holzessigs wird auch eine filtrierte Abkochung von Glanzruß verwendet.

Etwa im Fleisch vorhandene pathogene Bakterien werden durch das Räuchern nicht vernichtet; bei stark wasserhaltiger, nicht zuvor gepökelter Fleischware, werden auch Fäulniskeime nicht zerstört (A. Serafini, Ungaro, Ralozzi).

Unter **Wurst** versteht man konservierte Fleischwaren, hergestellt aus gebacktem Fleisch und anderen Bestandteilen des tierischen Körpers (Fett, Leber, Herz, Niere, Blut etc.), gemischt mit Wasser, Salz und Gewürz, unter Umständen auch mit Milch und Eiern. Die Aufbewahrung dieser Konserven geschieht in gereinigten Därmen (Saitlinge = Dünndarm vom Schaf oder Bock), Magen oder Blase verschiedener Schlachttiere, auch wohl in Pergamentpapier. Die Wurstfabrikation bezweckt also einerseits eine längere Konservierung des Fleisches, andererseits aber auch eine Verwertung von Schlachtabgängen im Verein mit minderwertigem Fleische.

Die Würste werden entweder frisch, roh oder gekocht gegessen, oder sie werden getrocknet oder geräuchert aufbewahrt. Wie ihre Bereitungsweise sehr verschieden ist, so auch ihre Benennungen.¹ Leider wird dieses beliebte Nahrungs-

¹ Die Instruktion für die Markt- und Bezirksinspektoren in München führt z. B. 31 verschiedene Wurstsorten auf.

mittel vielfach durch Beimischung fremdartiger Substanzen nicht nur entwertet, sondern auch in unverzeihlichem Leichtsinne (durch Zufügung von ungesundem, schlechtem Fleisch) geradezu zu einem gefährlichen Lebensmittel herabgesetzt.

Pasteten sind, wie die Würste, Gemenge von zerhacktem Fleisch, Fett und Gewürzen; zu ihrer Bereitung soll nur bestes Fleisch und Fett benutzt werden. Die als Leckerbissen bekannte Straßburger Gänseleberpastete besteht aus zerkleinerter Gänseleber, Gänsefett, Trüffeln und Gewürz.

Zum Zwecke längerer Aufbewahrung werden die Pasteten in Metall- oder Porzellangefäße luftdicht eingeschlossen, für den sofortigen Genuß wird die Pastetenmasse in sog. Blätterteig (aus Mehl, Eier, Butter) eingefüllt.

Siehe noch: H. Kämmerer, Über Konservierung von Fleisch und Fleischwaren. Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. in München 1887, 8. Berlin, C. J. Springer. — Plagge und Trapp, Methoden der Fleischkonservierung. Berlin 1893. — F. Nothwang, Über den Salpetergehalt verschiedener Fleischwaren und über das Pökeln. Arch. f. Hyg. 1893. 16, 122. — G. Popp, Über Mißstände bei Fleischkühlanlagen. Chem. Ztg. 1896. 20, 809. — A. Serafini, Arch. f. Hyg. 1891. 13, 173. — E. Polenske, Arb. Kais. Ges.-Amt 1894. 9, 126 u. 11, 533; ferner 1898. 14, 684; 1899. 15, 365. — Venzke und Schorer, Unters. der im Handel vorkommenden Fleischkonservierungsmittel. Fleischerzeitung 1893. 21, Nr. 20. 21. 24 (Vierteljahrsschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1893. 8, 173). — R. Ostertag, Handb. d. Fleischschau 1899, 821 u. 824.

Fleischpräparate; Fleischextrakt; Fleischpepton.

1. **Fleischextrakt.** Unter Fleischextrakt versteht man mehr oder weniger stark eingedickte, möglichst von Fett und Leim befreite Fleischbrühe; derselbe enthält somit die in Wasser löslichen Bestandteile des Fleisches und zwar:

an stickstoffhaltigen Bestandteilen vorwiegend die Fleischbasen Kreatin, Kreatinin, Xanthin etc. neben mehr oder minder großen Mengen von löslichen Eiweißkörpern (Albumosen) und geringen Mengen von Ammoniakverbindungen;

an stickstofffreien Stoffen hauptsächlich Milchsäure und Glykogen;

an Mineralstoffen besonders Phosphate und Chloride der Alkalien.

Die Fabrikation des Fleischextraktes wurde von J. v. Liebig angeregt und 1865 in Südamerika von Giebert durchgeführt. Frisches, mageres, von Fett und Sehnen tunlichst befreites und zerhacktes Fleisch wird entweder mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung behufs Abscheidung des Eiweißes auf 75–80° erwärmt, oder das wie oben vorbereitete Fleisch wird direkt mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft. Etwa 30 kg mageres Fleisch liefern 1 kg Fleischextrakt.

Die Fleischextrakte kommen sowohl im festen (mit 18–20% Wasser), wie im flüssigen Zustande (mit ca. 65% Wasser) im Handel vor; sie haben nicht die Bedeutung von Nahrungsmitteln, sondern sind als Genußmittel anzusehen.

Die früher von E. Kemmerich¹ ausgesprochene Ansicht, daß größere Mengen von Fleischextrakt giftig wirken (infolge der Kalisalze), wurde von K. B. Lehmann² widerlegt.

2. Peptone. Fleischpepton ist löslich gemachtes ganzes Fleisch; die wesentlichsten Bestandteile desselben sind die löslichen Eiweißstoffe, die Albumosen und Peptone.

Die Löslichmachung des Fleisches geschieht entweder durch Fermente (Pepsin, Pankreatin, Papayotin) oder (wie meistens) durch Wasser unter Druck für sich allein oder unter Zusatz von sehr verdünnten Säuren oder Alkalien. Die von der ungelöst gebliebenen Substanz befreiten, neutralisierten und eingedickten Lösungen sind die sog. Fleischpeptone (fluid meats) des Handels.

Wir unterscheiden mit J. König³

a) Pepsin-Peptone, durch Einwirkung von saurem Magensaft (Pepsin und Salzsäure) auf Eiweiß erhalten.

b) Pankreas-Peptone, durch Einwirkung von Pankreatin oder Trypsin auf Eiweißstoffe in alkalischer Lösung erhalten.

c) Pflanzenpepsin-Peptone, durch Einwirkung eines im Melonenbaum, *Carica Papaya*, enthaltenen Fermentes, des Papayotin oder Papayin, erhalten.

d) Fleischlösungen, erhalten durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf (Spaltung der Eiweißkörper durch Hydratation).

Auch die Peptone kommen im festen wie im flüssigen Zustande in den Handel.

In neuerer Zeit werden außer dem Muskelfleische auch andere tierische Eiweißstoffe (Kasein, Eiereiweiß etc.), sowie pflanzliche Eiweißstoffe (Weizenkleber) in Peptone übergeführt.

Einige Produkte, die als Peptone in den Handel kommen, haben mit dem Pepton weiter nichts gemeinsam, als den Namen.

Über den Nährwert der Peptone siehe Seite 53.

3. Suppenwürzen, Suppenkonserven. In der Zusammensetzung den Fleischextrakten ähnlich sind die sog. Suppenwürzen, Bouillontafeln und viele der käuflichen Saucen. Sie bestehen vorwiegend aus Pflanzen- und Gewürzextrakten, enthalten aber vielfach Fleischextrakt und fast ausnahmslos große Mengen von Kochsalz; letzteres wird auch den reinen Fleischextrakten oft zugesetzt.

Sehr verbreitet und vielfach untersucht ist die japanische Soja, zu deren Herstellung das Mehl der Sojabohne (*Dolichos [Soja] hispida*) den Hauptbestandteil hergibt.

Über die Darstellung der Soja siehe Ztschr. landw. Gew. 1889. 9, 44; Hilger, Vierteljahrsschr. üb. d. Fortschritte auf d. Gebiete d. Chemie d. Nahr.-

¹ Pflügers Arch. 1869. 2, 49. — ² Arch. f. Hyg. 1885. 3, 249. — ³ J. König, Die menschl. Nahr.- u. Genußm. 2, 178; Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 191. Vergl. Rühle, Chem. Ztschr. 1901. 1, 152. 179.

u. Genußm. 1890. 5, 161. Nach J. Tahara u. M. Kitao¹ enthält die japanische Soja im Mittel 36.71% Trockensubstanz, 3.8 Zucker, 1.3 Dextrin, 19.45 Asche (größtenteils Kochsalz); außerdem ist etwas freie Säure vorhanden. — Hierher zu rechnen sind auch die bekannten Maggi-Präparate.

Als Suppenkonserven kommen eine Reihe von Präparaten in den Handel, welche Gemische sind:

1. von Fleisch oder Fleischpulver mit Mehl, Gemüse und Fett. Dahin gehören die Leguminosenfleischtafeln von L. Léjeune-Berlin, die Suppenpulver von Dennerlein & Co. in Berlin, die Feld-Menagefabrikate von F. Flörken-Mayen, der Konservenfabrik Ansbach und anderer.

2. von Fleischextrakt mit Mehl, Fett und Gewürzen. Hierher sind verschiedene Suppenkonserven von C. H. Knorr-Heilbronn und die kondensierten Suppentafeln von L. Léjeune, sowie die Bouillonkapseln von Quaglio zu rechnen.

3. von Mehl mit Fett und Gewürzen. Fabrikate von Rud. Scheller-Hildburghausen, Alex. Schörke & Co., Görlitz etc.

Der Nährwert dieser sog. Suppenkonserven ist begreiflicherweise ein sehr verschiedener, je nachdem dieselben mit Fleisch, nur mit Fleischextrakt oder nur mit Fett allein hergestellt sind. Bei derartigen Fabrikaten sollte stets für die Art der Mischung und die Zusammensetzung Garantie geleistet sein.

Untersuchung und Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren.

A. Zuständigkeit des Chemikers und des Tierarztes.

Die Beurteilung des Fleisches am lebenden Tiere, sowie die Beurteilung des Schlachtbefundes steht einzig und allein dem beamteten Tierarzte bzw. dem Fleischbeschauer zu, ebenso wird die Untersuchung, ob das Fleisch von einem gesunden oder kranken Tiere stammt, nur vom Tierarzte geführt.

Auch für die Bestimmung und Beurteilung der Tierspezies, für den Nachweis von embryonalem Fleisch, sowie den Nachweis von Fleischfäulnis ist in erster Linie der Tierarzt zuständig, doch kann hier die chemische Untersuchung das Urteil des Tierarztes zuweilen ergänzen.

Dagegen ist die Bestimmung des Nährwertes von Fleisch, der Nachweis von Konservierungsmitteln, von Metallen, Farbstoffen, fremdartigen Zusätzen (Mehl etc.) einzig und allein Sache des Chemikers.

Vergl. d. Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschauengesetze v. 5./6. 1900.

B. Chemische Untersuchung des Fleisches und der Fleischkonserven.

Zur Gewinnung einer richtigen Durchschnittsprobe für die Bestimmung der chemischen Bestandteile ist es nötig, das zu prüfende Fleisch fein zu zerkleinern und gut zu mischen.

¹ Rev. internat. scientif. 1889. 2, 159.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes.** Eine abgewogene Menge des sorgfältig zerkleinerten und gemischten Fleisches wird zunächst bei ca. 50° vorgetrocknet und schließlich bei $100-105^{\circ}$ zur völligen Trockne gebracht. Zersetzung durch Sauerstoffaufnahme! ¹

2. **Bestimmung der Mineralbestandteile (Asche).** 5—10 g Substanz werden in gewogener Platinschale anfangs bei kleiner Flamme verbrannt. Öfteres Entfernen der Flamme für kurze Zeit beschleunigt die Verbrennung. Wiegen des erkalteten Rückstandes.

Eventuell wird die nach mäßigem Erhitzen noch vorhandene Kohle mit heißem Wasser ausgelangt, das Ganze durch ein aschefreies Filter (oder ein Filter von bekanntem Aschengehalt) filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das Filter mit dem Rückstande wird in der Platinschale getrocknet und vollständig verascht, dann wird das Filtrat nach dem Erkalten der Schale hinzugegeben, auf dem Wasserbade unter Zusatz von Ammonkarbonat eingedampft, nochmals schwach gegläht und nach dem Erkalten gewogen.

3. Bestimmung einzelner Mineralbestandteile.

a) **Phosphorsäure.** Eine abgewogene Menge der Fleischware wird in einer Platinschale verkohlt, die Kohle mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schließlich mit dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und die Lösung zu dem in einem Becherglase von etwa 200 ccm Inhalt befindlichen ersten Auszuge gegeben. Die Flüssigkeit wird nun, zur Überführung etwa gebildeter Pyrophosphate in Orthophosphate, im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und, wie unten, mit Molybdänlösung versetzt.

Oder die vorschriftsmäßig gewonnene Asche wird mit etwas Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser und Salpetersäure aufgenommen und dann mit soviel Molybdänlösung ² versetzt, daß die Flüssigkeit auf 0.1 g P_2O_5 nicht weniger als 50 ccm Molybdänlösung enthält. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf ca. $80-90^{\circ}$ C. erhitzt, einige Stunden beiseite gestellt — die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sei wasserklar —, filtriert und der Niederschlag mit Ammonnitratlösung ³ ausgewaschen. Man stellt

¹ Die Trockensubstanz wird für eine etwaige Bestimmung von Stickstoff, Fett, Stärke etc. aufgehoben. — ² Molybdänlösung nach Wagner-Stutzer: 150 g molybdänsaures Ammon werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 400 g Ammonnitrat hinzugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser zu 1 Liter verdünnt und diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1.19 spez. Gew. langsam unter Umrühren eingegossen. Die so bereitete Lösung wird 24 Stdn. bei ca. 35° C. stehen gelassen, und falls ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon entsteht, filtriert. — Der bei längerem Aufbewahren der Molybdänlösung entstehende gelbe Bodensatz besteht aus einer gelben Modifikation der Molybdänsäure. — ³ 150 g Ammonnitrat werden mit 10 ccm Salpetersäure (1.19 spez. Gew.) und Wasser zu 1 Liter

nun unter den Trichter ein frisches Becherglas, löst die an den Wandungen des ersten Glases haftenden Teile des Niederschlages mit 10proz. Ammoniak und filtriert durch das oben benützte Filter, wodurch zugleich der auf diesem befindliche Niederschlag gelöst wird. Das Filter wird mit $2\frac{1}{2}\%$ Ammoniak ausgewaschen. Sodann neutralisiert man das überschüssige Ammoniak annähernd mit Salzsäure, läßt erkalten und setzt auf 0.1 g P_2O_5 tropfenweise unter Umrühren 10 ccm Magnesiämischung¹ hinzu. Nach Zugabe von weiterem $\frac{1}{3}$ Vol. Ammoniak läßt man den Niederschlag sich absetzen, filtriert ihn ab und wäscht aus bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das Filter mit dem Niederschlage bringt man noch feucht in einen Platintiegel, verbrennt und wiegt die pyrophosphorsaure Magnesia. $Mg_2P_2O_7 \times 0.63757$ oder rund 0.64 = P_2O_5 . = 6y 80453

b) Chlor. Gewöhnlich genügt es, die Bestimmung des Chlors in der bei möglichst niedriger Temperatur ohne Zusatz hergestellten Asche vorzunehmen. Handelt es sich um große Genauigkeit, so muß die Substanz unter Zusatz von Natriumkarbonat verascht werden.

Das Chlor bestimmt man sodann in der salpetersauren Lösung der Asche entweder

α) gewichtsanalytisch durch Fällung mit Silbernitratlösung. ($AgCl \times 0.2472 = Cl$) oder

β) maßanalytisch nach J. Volhard² oder in der wäßrigen neutralen Lösung nach Mohr³.

4. Bestimmung des Fettgehaltes (Ätherextraktes). Extraktion einer abgewogenen Menge der gepulverten wasserfreien Substanz (von 1) mit wasserfreiem (über Natrium destilliertem) Äther oder niedrig siedendem Petroläther in geeignetem Extraktionsapparate (Fig. 1 u. 2) bis zur Erschöpfung. Abdunsten oder Abdestillieren des Äthers aus dem Extraktionskölbchen, einstündiges Trocknen des Rückstandes im Wassertrockenschrank, Erkaltenlassen und Wiegen.



Fig. 1.



Fig. 2.

Vergl. O. Franke, Ztschr. f. Biologie 1897. N. F. 17, 549; Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 129.

Die Prüfung des Fettes auf seine Herkunft, auf Säuregehalt etc.

gelöst. — Statt dieser Lösung wird auch wohl eine verdünnte Molybdänlösung (1 T. der vorstehenden Lösung + 3 T. Wasser) benutzt. — ¹ Magnesiamischung: 55 T. kristall. Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 650 ccm Wasser und 350 ccm 10proz. Ammoniak gelöst. — ² Liebigs Ann. d. Chem. 190, 1; Ztschr. analyt. Chem. 1879. 18, 271. — ³ Mohr, Lehrbuch der Titrimethode.

Vorgelegt waren 20 ccm $\frac{1}{2}$ Norm. H_2SO_4

Zur völligen Sättigung dieser 20 ccm waren

nach der Destillation noch nötig 12.2 ccm

obiger Lauge, welche entsprechen $12.2 \times 1.02 = 12.44$ ccm $\frac{1}{2}$ Norm. Alk.

Von d. NH_3 waren somit verbraucht . . . 7.56 ccm $\frac{1}{2}$ Norm. H_2SO_4

1 ccm $\frac{1}{2}$ Norm. $H_2SO_4 = 0.007$ g N; 7.56 ccm entsprechen = 0.05292 g N, welche enthalten waren in 0.741 g Substanz; 100 g Substanz enthalten also 7.14 g N.

Durch Multiplikation des N mit 6.25 erhält man die Menge Stickstoffsubstanz.

Bei Fleisch wird die Stickstoffsubstanzmenge auf diese Weise meist zu hoch gefunden, daher man den N-Gehalt als solchen angibt und als Stickstoffsubstanz die Differenz der Summe Wasser + Fett + Asche von 100.

6. Bestimmung der wasserlöslichen Extraktivstoffe, des Bindegewebes und der Muskelfaser.¹

Wiederholtes Extrahieren von etwa 50 g fettfreiem, zerkleinertem Fleisch mit kaltem Wasser; Abfiltrieren der Lösung, Waschen des Rückstandes und Auffüllen des Filtrates auf 1000 ccm.

Von diesem Filtrate werden abgemessene Mengen verwendet zur Bestimmung

a) der Gesamtmenge der Extraktivstoffe und der Mineralstoffe: Eindampfen von 50 oder 100 ccm in einer Platinschale, zweistündiges Trocknen bei 100–105° C., Wägen, Veraschen und nochmaliges Wägen.

b) Des gesamten gelösten Stickstoffs nach Kjeldahl wie unter 5.

c) Des Eiweißstoffes: Abscheidung des Eiweißes durch längeres Kochen, Sammeln desselben auf einem gewogenen Filter, Waschen mit Alkohol und Äther, Trocknen und Wägen, Verbrennen zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge des gelösten Stickstoffs und dem so gefundenen Eiweißstickstoff gibt die Menge des Nicht-eiweißstickstoffs.

Das Bindegewebe bestimmt man in dem Rückstande von der Kaltwasserextraktion. Derselbe wird wiederholt längere Zeit mit Wasser gekocht, und in aliquoten Teilen der auf 1000 ccm gebrachten Filtrate der Gesamtrückstand und der Stickstoff wie oben bestimmt.

Unter der Annahme, daß das Bindegewebe 18% Stickstoff enthält, berechnet man die Menge desselben durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs mit 5.55.

Die als Rückstand der Auskochung noch verbliebene Muskelfaser wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Alkohol gewaschen, mit Äther entfettet, getrocknet und nach dem Wägen verascht. Die Differenz zwischen dem Gesamtrückstande und der Asche ergibt die Menge der Muskelfaser.

7. Nachweis von Pferdefleisch.²

1. Nach W. Niebel³ durch Nachweis und Bestimmung des Glykogens, da Fleisch von Rindern, Schweinen und Schafen nur wenig oder gar kein Glykogen enthält. In Rindfleisch wurde bis 0.204%, in Pferdefleisch 0.373–1.072% Glykogen nachgewiesen. Die Bestimmung zerfällt in 3 Teile:

a) Bestimmung des Glykogens nach R. Külz⁴ und E. Brücke⁵.

50 g von anhaftendem Fett möglichst befreites und zerhacktes Fleisch werden in einer Porzellanschale in 200 ccm kochendes Wasser gebracht und eine halbe Stunde unter Ersatz des verdunstenden Wassers im Sieden erhalten. Dann gießt man vorsichtig die Flüssigkeit ab, zerreibt den Rückstand ohne Verlust möglichst fein, bringt ihn in die Flüssigkeit zurück, fügt 2 g Kalihydrat hinzu und läßt auf

¹ Nach E. Kern und H. Wattenberg, Journ. f. Landw. 1878, 549 u. 610.

— ² Vergl. Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich, I, 31, sowie die amtliche Anweisung im Nachtrage. — ³ Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene, Berlin 1891, I, 185 u. 210. — ⁴ Ztschr. f. Biol. 1886, 22, 161. — ⁵ Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wiss. 1874, Abt. 2, 63.

dem Wasserbade eindunsten, bis das Volumen etwa 100 ccm beträgt. Ist noch nicht alles gelöst, oder ist auf der Oberfläche eine Haut vorhanden, so bringt man den Inhalt der Schale in ein Becherglas und erhitzt bei aufgelegtem Uhr-gläse, bis völlige Lösung erfolgt ist (4—8 Stdn.). Die erkaltete Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure und setzt abwechselnd tropfenweise Salzsäure und Kaliumquecksilberjodidlösung (Brückes Reagens) zu. Der Niederschlag enthält alles Eiweiß (Pepton etc.); man filtriert ihn ab. Ist das Filtrat nicht klar, sondern milchig, so versetzt man nach Pflüger¹ die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen 96—98 proz. Alkohol, läßt den Niederschlag sich vollkommen absetzen, hebt oder filtriert den Alkohol ab. Man löst den Niederschlag in 2 proz. Kalilauge, neutralisiert und fällt von neuem mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, solange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird nun abfiltriert, noch feucht in einer Schale mit Wasser verrührt, dem einige Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid zugefügt sind und nochmals auf das Filter gebracht. Diese Behandlung wird viermal wiederholt. Zu den vereinigten Filtraten gibt man unter Umrühren das doppelte Volumen 96 proz. Alkohols, dekantiert nach 12 Stunden und filtriert. Den Niederschlag löst man in wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, um Spuren von Eiweiß zu entfernen, filtriert und fällt das Filtrat wieder mit Alkohol. Das gefällte Glykogen wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther, zuletzt noch mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Das so gewonnene Glykogen muß² ein amorphes weißes Pulver sein; die wäßrige Lösung desselben muß eine starke weiße Opaleszenz zeigen; die Lösung muß mit Jod eine burgunderrote Färbung geben, darf Fehlingsche Lösung nicht reduzieren und weder Stickstoff noch Asche enthalten.

b) Bestimmung des Zuckers. 100 g des wie bei a) vorbereiteten Fleisches werden mit Wasser behandelt und in einem aliquoten Teile des auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrates in üblicher Weise der Zucker bestimmt. Siehe Tabelle III am Schluß!

c) Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz. Man bringt 2 g der zu untersuchenden Probe in eine Mischung von Alkohol und Äther, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde darin, filtriert und wäscht mit Äther nach. Der Rückstand wird auf 100° erwärmt, wieder mit Äther gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Der so erhaltene Rückstand ist fettfreie Trockensubstanz.

Wenn die Summe der auf Traubenzucker umgerechneten Glykogenmenge (162 T. Glykogen = 180 T. Traubenzucker; $\text{Glykogen} \times 1.1 = \text{Traubenzucker}$) und des gefundenen Traubenzuckers 1% der fettfreien Trockensubstanz der Fleischware übersteigt, so ist nach Niebel der Nachweis von Pferdefleisch als erbracht anzusehen.

Nach W. Niebel (l. c.) ist die quantitative Bestimmung des Glykogens und Zuckers nicht erforderlich; es liegt Pferdefleisch vor, wenn die Fleischware eine braunrote Farbe besitzt und Glykogen enthält, das die obigen Eigenschaften zeigt.

Das Verfahren von W. Bräutigam und Edelmann (Pharm. Centralbl. 1893. 34, 557 und 1894. 35, 60) ist unsicher. Vergl. W. Niebel (l. c.), Drechsler, W. Bräutigam u. Edelmann (Ztschr. Fleisch- u. Milchhygiene 1895. 5, 110 u. 107).

Siehe ferner A. Bujard, Zur Stärke- und Glykogenbestimmung in Wurstwaren, Forschungsber. 1897. 4, 47 und über die Bestimmung des Glykogens die Arb. von: Jos. Weidenbaum, Arch. f. ges. Phys. 1899. 75, 113 — E. Pflüger, das. 120. — E. Pflüger u. J. Nerking, das. 76, 531 — E. Pflüger, das. 543; G. Breustedt, Arch. Pharm. 1899. 237, 637. — A. Gautier, Compt. rend. 1899. 129, 701 — A. Desgrez, Bull. sciences pharmacol. 1900. 2, 207. — E. Pflüger, Arch. Physiol. 1900. 80, 351 und 81, 1. — J. Nerking, das. 1900. 81, 8.

¹ Arch. d. ges. Physiol. 1893. 53, 491. — ² Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1895. 5, 86; Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahr.- u. Genußm. 1895. 10, 1.

2. Nach A. Hasterlik¹. Aus 100—200 g von anhaftendem Fett möglichst befreitem, feingehacktem Fleisch wird nach dem Trocknen mit Petroläther das zwischen den Muskelfasern abgelagerte Fett extrahiert und in diesem nach Verjagen des Petroläthers die Jodzahl bestimmt. Beträgt diese 80 (nach der amtlichen Anweisung 70), und mehr, so ist die Anwesenheit von Pferdefleisch erwiesen. Die Jodzahl von Pferdefleischfett beträgt 79.7—85.5, die für Rindfleischfett 49.7—59.4. — Verf. hat diese Probe für Fleischkonserven benutzt; bei Prüfung von Wurstwaren bzw. Fleischmischungen ist sie nicht sicher.² Vergl. R. Frühling, G. Baumert, Ztschr. angew. Chem. 1896, 352 u. 412. Über d. Nachw. von Pferdefleisch siehe noch: Th. Bastien, Journ. Pharm. Chim. 1898 [6] 8, 540 u. 1899 [6] 9, 54. — Ferd. Jean, Anal. chim. anal. 1899. 4, 81.

8. Nachweis von embryonalem Fleisch.

Dasselbe enthält 85% und mehr Wasser. Eine Wasserbestimmung kann daher den Befund des Tierarztes unterstützen.

9. Nachweis von Verdorbensein; Erkennung und Nachweis der Fleischfäulnis.

Der Nachweis der Fleischfäulnis ist in erster Linie Sache des Tierarztes. — Über beginnende Fäulnis entscheidet meist am sichersten und ehesten der Geruchssinn.³ Bei eingetretener Fäulnis geht die grau- bis braunrote Farbe des Fleisches in graugrün bis grünviolett über, und zwar zunächst an den Sehnenspiegeln. Faulendes Fleisch verliert seine derbe Konsistenz, Fingereindrücke bleiben längere Zeit bestehen. Rauchwaren (Schinken etc.) können äußerlich normal erscheinen, im Innern jedoch verdorben sein.⁴ Frisches, gesundes Fleisch reagiert sauer, verdorbenes, faulendes Fleisch alkalisch infolge des unter dem Einflusse von Fäulnisbakterien entstandenen Ammoniaks. Auf den Nachweis von freiem Ammoniak stützt sich folgende von W. Eber⁵ vorgeschlagene Methode des Fäulnisnachweises:⁶

Ein Reagensglas von 2 cm Durchmesser und 10 cm Länge wird mit etwa 1 ccm Reagens (Mischung von 1 T. reiner Salzsäure, 3 T. 96proz. Alkohol und 1 T. Äther) beschickt, verkorkt und einmal geschüttelt. Dann wird ein erbsengroßes Stückchen des zu prüfenden Fleisches auf geeignete Weise (am Platindraht) schnell in das mit den Salzsäure-Alkohol-Ätherdämpfen gefüllte Glas gesenkt, sodaß sein unteres Ende etwa 1 cm oberhalb der Flüssigkeit bleibt, auch die Wände nicht berührt werden. Bei Gegenwart von Ammoniak bildet sich rasch ein Nebel, der sich an der Probe herabsenkt und diese umhüllt.

¹ Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chemiker, Lindau 1893; Forschungsber. 1894. 1, 127. — ² Das Fett in der Wurst absorbiert infolge allmählicher Oxydation immer weniger Jod (Niebel). — ³ Zuweilen (bei Schlackwurst und Salzfleisch) tritt der üble Geruch erst beim Kochen hervor. — ⁴ Kann oder will man solche Ware nicht durchschneiden, so stößt man ein reines Wasser hinein, läßt etwa 5 Min. stecken und zieht es dann heraus; war die Ware innen faulig, so hat das Wasser den Geruch angenommen. — ⁵ Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. 1891. 17. — ⁶ Aus der durch Bläuung von rotem Lackmuspapier erkannten Alkaleszenz allein auf Fäulnis zu schließen ist nicht angängig, da auch frische Organe, Blut, Lymphextravasate Milz, Pökelfleisch und geräucherte Schinken alkalisch reagieren, ferner auch bei faulenden Objekten zuweilen saure oder amphotere Reaktion auftreten kann.

Die Probe darf nicht kälter sein als das Reagensglas (Verdichtung der Reagensdämpfe), der Raum, in dem die Probe ausgeführt wird, darf kein freies Ammoniak enthalten. — Fäulnis bei Lakeobjekten (Pökelfleisch, marinierte Heringe, Sardinen etc.) kann wegen des häufig normal anwesenden Trimethylamins durch die Salmiakprobe nicht nachgewiesen werden. — Bei großen Fleischstücken müssen auch Teile aus dem Innern untersucht werden. — Vergl. Glage, Zur Salmiak-Fäulnisprobe. Ztschr. d. Fleisch- u. Milchhyg. 1899. 9, 83.

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks werden 100 g Fleisch in einem Mörser unter Wasser zerrieben, die Masse in einen Literkolben gebracht, mit Wasser übergossen, bei öfterem Schütteln einige Stunden stehen gelassen, dann auf 1000 ccm aufgefüllt und nach dem Absetzen durch ein trocknes Filter filtriert. In einem aliquoten Teile wird das Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia ausgetrieben und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure.

Fäulnis von Büchsenfleisch. Bei gut konserviertem Büchseninhalt ist infolge der Kondensation der Wasserdämpfe nach dem Verlöten der Deckel nach innen gedrückt; bei schlecht eingekochten, in Zersetzung übergegangenen Konserven ist der Deckel durch die Fäulnisgase nach außen getrieben. Solche Büchsen werden zuweilen wieder angebohrt und nochmals gekocht; es findet sich dann eine zweite Lötung vor; nach der Öffnung findet man die Gallerte verfärbt und verflüssigt, wobei übler Geruch und Geschmack oft fehlen.

Bei stark vorgeschrittener Fäulnis des Fleisches treten gewisse Fäulnisprodukte auf (aromatische Oxyssäuren, Indol, Skatol, Phenol), auf deren Nachweis die in den deutschen Vereinbarungen (I. Heft, 34) angeführte Methode der Erkennung und des Nachweises der Fleischfäulnis von Eug. Baumann, F. Hoppe-Seyler¹ und A. Kossel² beruht.³

Vergl. C. Mai, Wann ist eine Fleischware als verdorben zu beanstanden? Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 18.

Die Prüfung des Fettes auf Verdorbensein geschieht nach den bei „Butter“ angegebenen Methoden in dem mit Petroläther ausgezogenen Fette.

10. Nachweis der Fäulnisalkaloide.

a) Die Ptomaine sind bisher nur in einzelnen Fällen (Miesmuschel) als die Träger der Giftwirkung von Fleisch erkannt worden; es kommt daher ihrem Nachweise nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Außerdem ist ihre Isolierung und Charakterisierung nur mit großen Mengen Material und meist nur unter Zuziehung physiologischer Versuche möglich.

Ihre Ermittlung geschieht nach der von L. Brieger⁴ benutzten Methode.

¹ Hoppe-Seilers Handb. d. physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, Berlin 1893, 157. — ² Vereinbarungen für das Deutsche Reich, I. Heft, 34. — ³ Meines Erachtens ist in diesem Stadium der chemische Nachweis überflüssig! — ⁴ Untersuchungen über Ptomaine, Berlin 1886, III. Heft, 18.

Nach Brieger werden die fein zerkleinerten Massen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser einige Minuten gekocht; dann filtriert man vom Unlöslichen ab und dampft das Filtrat zur Sirupdicke ein. Der Sirup wird mit 96 proz. Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit warmer alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Der Bleiniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingedampft und nochmals mit 96 proz. Alkohol erschöpft. Der Alkohol wird verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtriert und das Filtrat mit wenig Salzsäure zur Sirupkonsistenz eingeeengt. Dieser Sirup wird mit Alkohol erschöpft, und mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Man läßt 24 Stdn. stehen, kocht nun den Quecksilberchloridniederschlag mit viel heißem Wasser aus, filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser aus. Ungelöst bleiben die Quecksilberverbindungen der Albuminate und Peptone, während die Quecksilberdoppelverbindungen der Amidverbindungen in heißem Wasser gelöst bleiben.

Da das Quecksilberdoppelsalz des Cholins sehr schwer löslich, scheidet sich dasselbe beim Erkalten des Filtrates aus und kann gesammelt werden. (Öfteres Umkristallisieren des Salzes, Zerlegung durch Schwefelwasserstoff und Herstellung der salzsauren Verbindung.)

Das Quecksilberfiltrat, von Alkohol und Quecksilber nach Aufnahme mit Wasser befreit, wird eingedampft, nachdem die überschüssige Salzsäure mit Soda fast neutralisiert ist; der Rückstand wird nochmals mit Alkohol wiederholt erschöpft, um die anorganischen Bestandteile möglichst abzutrennen. Der alkoholische Rückstand wird in Wasser gelöst, die Salzsäure durch Soda gebunden, mit Salpetersäure angesäuert und mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Die abfiltrierte Phosphormolybdänsäure-Doppelverbindung wird durch neutrales Bleiacetat zerlegt (kurzes, schwaches Erhitzen auf dem Wasserbade). Nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff wird der eingedampfte Sirup mit Alkohol behandelt, wodurch manche Ptomaine als Chlorhydrate eliminiert werden können; oder die weitere Trennung der einzelnen Basen wird durch Darstellung ihrer Doppelsalze mit Goldchlorid, Platinchlorid, oder ihrer Pikrinsäureverbindungen, welche meist abweichende Lösungsverhältnisse zeigen, bewerkstelligt.

Das Neuridin z. B. liefert mit Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat; das Cholinpikrat scheidet sich erst nach dem Eindampfen ab.

Die salzsauren Salze erhält man aus den Doppelverbindungen dadurch, daß man aus den Platin- oder Goldverbindungen durch Schwefelwasserstoff die Metalle entfernt, während man aus den Pikraten durch Aufnahme von Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Äther die Pikrinsäure wegschafft.

Das rein dargestellte Ptomain dient teils zur Prüfung mit den Alkaloidreagentien, teils zu physiologischen Versuchen.

Vergl. K. Tamba, Studien über das Verhalten der Ptomaine bei forensisch-chemischen Arbeiten. Inaug.-Diss., Erlangen 1886.

b) Der Nachweis des Mytilotoxins in den giftigen Miesmuscheln kann in folgender Weise geführt werden.

1. Man präpariert aus einer Muschel die Leber heraus und bringt sie unter die Haut eines Kaninchens.

2. Man kocht etwa 20 Stück zerquetschter Muscheln mit 200 ccm schwach salzsäurehaltigem Wasser, dekantiert, dunstet die Lösung bei mäßiger Temperatur auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, dunstet wieder ein und spritzt einen Teil des Rückstandes einem Kaninchen unter die Haut.

Enthielten die Muscheln Gift, so tritt in beiden Fällen der Tod des Kaninchens ein.

3. Bei genügendem Material versucht man die Reindarstellung des Mytilotoxins nach Brieger¹ und führt den Nachweis durch Analyse, Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes (182°) und Giftigkeit der Base.

¹ Deutsche med. Wochenschr. 1885, Nr. 53.

Die Erkennung von Krebsen, welche erst einige Zeit nach dem Tode abgekocht wurden und in denen durch beginnende Fäulnis giftige Stoffe gebildet sein können, beruht darauf, daß lebende Krebse, in siedendes Wasser gebracht, ihren Schwanz so krümmen, daß er dem Bauche anliegt, wogegen bei solchen, die schon einige Zeit abgestorben waren, der Schwanz die gestreckte Lage beibehält.

Tote Fische sind als ungenießbar zu betrachten, wenn das Auge den Glanz verloren hat, die Cornea getrübt erscheint, die roten Kiemen blaß geworden sind, das Fleisch Fingereindrücke annimmt und die Schuppen leicht abgehen.

11. Nachweis von Konservierungsmitteln.¹

a) Salicylsäure. Die zerkleinerte oder zerquetschte Masse wird entweder mit 50proz. Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit etwas Kalkmilch zur Verjagung des Alkohols eingedampft, der wäßrige Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Oder die Masse wird wiederholt mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, die Auszüge mit Äther vom Fett befreit, eingengt, filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Salicylsäure mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung (Violettfröbung) nachgewiesen.

Über die quantitative Bestimmung von Salicylsäure siehe W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschr. anal. Chemie 1899. 38, 292.

b) Salpeter. Etwa 20 g Substanz werden mit Äther oder Petroläther entfettet, dann mit heißem Wasser ausgezogen. In der abfiltrierten Flüssigkeit prüft man auf Salpeter mit den bekannten Nitratreagentien (Diphenylamin oder Brucin mit konz. Schwefelsäure). Geringe Mengen können z. B. bei Wurst von zugesetztem Wasser herrühren.

Der Salpetergehalt wird quantitativ festgestellt, indem man nach Rabuteau² den wäßrigen Auszug mit Bleiacetat fällt, das Filtrat entbleit, filtriert, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert, wobei die Nitrate fast rein zurückbleiben. Man löst sie in Wasser und bestimmt in der Lösung die Salpetersäure nach Ulsch (siehe unter „Wasser“) oder im Nitrometer von Lunge.

c) Borax und Borsäure. Eine genügend große zerkleinerte Menge Substanz (20 g) wird entfettet und dann mit Wasser hinreichend gekocht. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird unter Zusatz von Soda eingedampft; der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst und in letztere Lösung ein Streifen Curcumapapier getaucht. Das Papier trocknet man auf einem Uhrglase bei 100°. War Borsäure anwesend, so ist das eingetauchte Curcumapapier rot³; die rote Farbe geht, durch Auftragen eines Tropfens Natronlauge in grün über.

¹ Vergl. d. aml. Anweisung im Nachtrage. — ² Gaz. med. de Paris, 1874.

— ³ Konzentrierte HCl gibt auch mit Curcumatinktur eine kirschrote Färbung, welche aber auf Wasserzusatz sofort verschwindet und beim Eintrocknen in Braun übergeht.

Oder man feuchtet die zerkleinerte Substanz mit Soda an und verkohlt dieselbe; der Rückstand wird verrieben, mit Salzsäure stark angesäuert und in die Lösung ein Streifen Curcumapapier gelegt etc.

Über die quantitative Bestimmung der Borsäure und über die Trennung von Borsäure und Borax siehe Ad. Beythien und H. Hempel, Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 842. — Ed. Polenske, Arb. Kaiserl. Ges. 1900. 17, 5. 61.

d) Schwefligsaure Salze. Die schweflige Säure wird in einer hinreichend großen Menge Fleisch, wie bei „Wein“ angegeben, bestimmt.

Vergl. H. Kämmerer, Forschungsberichte 1895, 257.

e) Formaldehyd. Etwa 20 g werden zerkleinert und mit kaltem Wasser extrahiert, von den vereinigten Auszügen destilliert man $\frac{1}{4}$ Raumteil ab:

α) 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung (Auflösen von 1 g AgNO_3 in 30 ccm Wasser, Versetzen mit verdünntem Ammoniak, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich gelöst hat, Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm) versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung (B. T. Thomson¹).

β) 1 Tropfen des Destillates wird mit 1 Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger verdampft; es hinterbleiben charakteristische Kristalle von Hexamethylentetramin. Diese Verbindung gibt mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure etc. charakteristisch kristallisierende Doppelverbindungen (Romyn²).

γ) Mit Peptonlösung und konz. Schwefelsäure versetzt, zeigt das formaldehydenthaltende Destillat eine Blaufärbung (H. Droop-Richmond und L. Kidgell Boseley³).

δ) Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung färbt sich mit formaldehydenthaltendem Destillat rot (S. Rideal⁴).

Siehe noch: Ferd. Jean, Annal. chim. anal. 1899; Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 900. — Karl Neuberg, Berl. Ber. 1899. 32, 1961. — C. Arnold u. C. Mentzel, Chem. Ztg. 1902. 26, 246; Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 353.

f) Fluornatrium. Die Fleischware wird verascht und mit geschmolzenem Phosphorsalz in einer offenen Glasröhre geglüht; es entwickelt sich Flußsäure, welche Fernambukholz strohgelb färbt (Marpmann⁵). Siehe auch unter „Bier“.

12. Nachweis von Farbstoffen.

Manchmal werden Fleisch und Fleischwaren (Wurst) mit fremden Farbstoffen (Fuchsin, Karmin, Azofarbstoffen) gefärbt. Ein Verfahren, welches in jedem Falle die stattgehabte künstliche Färbung sicher aufdeckt, ist zur Zeit nicht vorhanden; es sind daher nachstehend die

¹ Chem. News. 1895. 71, 247. — ² Pharm. Ztg. 1895. 40, 407. — ³ The Analyst. 1895. 20, 154. — ⁴ Das. 1895. 20, 157. — ⁵ Centralbl. Bakteriöl. I. Abt. 1899. 25, 309.

gebräuchlichen Methoden des Nachweises von fremden Farbstoffen in Fleischwaren aufgeführt.

a) Die Erkennung von Fuchsin geschieht nach H. Fleck¹ durch Extraktion der zerkleinerten Probe mit Amylalkohol, Abdestillieren der filtrierten Auszüge bis auf $\frac{1}{10}$ ihres Volums, Eindampfen des Destillationsrückstandes im Wasserbade zur Verjagung des Amylalkohols, Lösen des Rückstandes in Petroläther. Die Lösung wird mit absolutem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:4) im Scheidetrichter geschüttelt, wobei sich der Petroläther mit dem Fett über die alkoholische Fuchsinlösung schichtet. Das Ausschütteln mit Petroläther wird 4—5 mal wiederholt, dann die alkoholische Fuchsinlösung aus dem Scheidetrichter abgelassen und mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt. Das sich abscheidende Ammonsulfat wird abfiltriert, das entfärbte oder schwach gelblich gefärbte Filtrat in einer tarierten Platin- oder Glasschale zur Trockne verdunstet und gewogen. Nach Fleck werden 80—85% des zur Färbung verwendeten Materiales wieder gewonnen.

b) Zum Nachweise von Teerfarbstoffen überhaupt extrahiert man² die zerkleinerte Substanz mit Äthyl- oder Amylalkohol. Die gefärbte Lösung filtriert man, versetzt mit 10 ccm einer 10proz. Kaliumbisulfatlösung und kocht in derselben längere Zeit einen weißen Wollfaden; färbt sich dieser rot, so war ein Teerfarbstoff vorhanden.

c) Karmin kann der Fleischware durch Ammoniak entzogen und durch Alaunlösung gefällt werden.

A. Klinger und A. Bujard³ kochen 20 g gut zerkleinerter Wurst mit wäßrigem Glyzerin (1:1) aus, wobei, wenn Cochenillefarbstoff vorhanden war, bald eine rotgefärbte Lösung gewonnen wird, wogegen bei Abwesenheit dieses Farbstoffs das Glyzerin sich höchstens gelblich färbt. Man wiederholt das Auskochen event. mit größeren Mengen Wurst, filtriert den erkalteten Auszug und prüft die völlig klare und fettfreie Glyzerinlösung spektroskopisch. Auch kann man aus der Lösung den Karminlack fällen, diesen auf einem Filter sammeln und durch Lösen desselben in wenig Weinsäure eine konz. Lösung des Farbstoffes gewinnen, mit der die üblichen Reaktionen angestellt werden können.

Nach H. Bremer⁴ läßt sich Karmin nicht immer durch Äthyl- oder Amylalkohol oder durch Alkohol und Glyzerin ausziehen; wohl aber gelingt die Lösung durch eine schwach mit Weinsäure oder Salzsäure angesäuerte Mischung von gleichen Teilen Glyzerin und Wasser; die gelbe Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak wieder karmoisinrot; nach vorherigem Zusatz von wenig Alaun läßt sich aus der Lösung das Karmin als Lack mit Ammoniak fällen.

Auch O. Schweissinger⁵ sowie Ed. Späth⁶ gelang es nicht immer,

¹ Korr.-Bl. d. Ver. analyt. Chem. 3, 77. — ² Nach den Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich, I, 37. — ³ Ztschr. angew. Chem. 1891, 515. — ⁴ Forschungsber. üb. Lebensm. 1897, 4, 45. — ⁵ Pharm. Ctrbl. 1886, 27, 441. — ⁶ Das. 1896, 37, 743.

durch Extraktion mit Äthyl- und Amylalkohol oder mit ammoniakalischem Alkohol den zweifellos vorhandenen fremden Farbstoff in Lösung zu bringen. Von ihnen, wie auch von G. Marpmann¹ wurde daher die mikroskopische Prüfung der Wurstwaren auf Farbstoffe empfohlen. Ed. Späth² empfiehlt ferner die zerkleinerte Wurstmasse $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Wasserbade mit einer 5 proz. Lösung von salicylsaurem Natron zu behandeln, die Lösung nach dem Erkalten zu filtrieren, auf die Hälfte einzudampfen und sodann den Farbstoff auf Wolle zu fixieren.

Reinsch³ gelang die Fixierung des Farbstoffs auf Wolle erst nach Entfernung des größten Teiles der Salicylsäure durch zweimaliges Ausschütteln der mit Salzsäure angesäuerten Salicylatlösung mit Äther.

Die von H. Weller und M. Riegel⁴ besprochene Verbindung des Blutfarbstoffes mit Salzen, welche bei mit Salpeter behandelten Wurstwaren zuweilen eine geringe Färbung des Extraktionsmittels verursacht, läßt sich auf Wolle nicht fixieren.

Die durch Zusatz von Zucker, Salpeter, schwefligsauren Salzen bedingte Färbung des Fleisches (Salzungsröte) verschwindet schon beim Kochen des Fleisches.

Vergl. auch: A. Juckenack u. R. Sendtner, Über das Färben u. d. Zusammensetzung der Rohwurstwaren des Handels etc. Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 177. — Ed. Polenske, Über das Verhalten von Borsäure, schwefliger Säure und künstlichen Farbstoffen in Dauerwurst. Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1900. 17, 568. — Ed. Späth, Der Nachweis künstlicher Färbung in Würsten. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 1020.

13. Nachweis von Stärke⁵ in Wurstwaren. Ein Mehl- oder Stärke-zusatz ist erwiesen, wenn sich die frische Schnittfläche der Wurst beim Betupfen mit Jodjodkalilösung blau bis schwarzblau färbt oder wenn die fettfreie Masse oder die wäßrige Abkochung nach Zusatz von Jodlösung eine deutliche blaue oder schwarzblaue Färbung zeigt und die mikroskopische Prüfung fremde, nicht von zugesetztem Gewürz herstammende Stärke erkennen läßt.

Behufs quantitativer Bestimmung der Stärke werden etwa 20 g der hinreichend zerkleinerten und gut gemischten Wurstmasse in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Wasserbestimmung!). Die Trockensubstanz wird in einen Extraktionsapparat gebracht und mit Äther entfettet. Den entfetteten Rückstand befreit man von Äther, verreibt denselben, bringt ihn mit Wasser in einen Kolben und kocht eine halbe Stunde (Vorsicht, Schäumen!), um die Stärke zu verkleistern. Sodann läßt man auf 60° C. erkalten, gibt, um die verkleisterte Stärke

¹ Ztschr. angew. Mikrosk. 1895. 1, 71. — ² Pharm. Ctrbl. 1897. 38, 884.

— ³ Ztschr. öf. Chem. 1900, 485. — ⁴ Forschungsber. 1897. 4, 204. — ⁵ Dieselbe kann vorhanden sein in Form von Weizen-, Roggen-, Kartoffelstärke, ferner in Form von getrocknetem Brot und Semmelmehl, Gries etc. In neuerer Zeit wird statt Mehl auch Albumin verwendet. Vergl. J. Drossbach, Forschungsber. 1895, 172; Ztschr. öffentl. Chem. 1899. 5, 199.

in Lösung zu bringen, 0.1—0.2 g Diastase¹ oder 15 Tropfen Diastase-lösung² zu, und hält etwa 5 Stunden bei 60—65° C. Nun kocht man die Flüssigkeit noch einmal auf (Abscheidung von Eiweißstoffen), filtriert durch Asbest in einen 150 ccm-Kolben, wäscht mit wenig heißem Wasser aus,³ versetzt das Filtrat mit Tonerdebrei, füllt mit Wasser auf 150 ccm auf und läßt den Niederschlag sich absetzen. Dann filtriert man 75 oder 100 ccm ab, und invertiert diese mit 10 ccm 25 proz. Salzsäure (spez. Gew. 1.125)⁴ durch dreistündiges Erhitzen am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Natronlauge (300 g NaOH in 1 Liter) oder festem kohlensaurem Natron fast neutralisiert, eventuell filtriert und mit Wasser auf 100 bzw. 150 ccm gebracht.

In je 25 oder 50 ccm dieser Lösung wird die Dextrosemenge nach Allihn bestimmt. Siehe Tab. III am Ende des Buches.

Dextrose $\times 0.9$ = Stärke.

Von der gefundenen Stärke sind 0.5% für etwa vorhandene Gewürzstärke in Abzug zu bringen; im allgemeinen beträgt die Menge derselben nur 0.1—0.2%.

Vorstehendes Verfahren ist nur bei Fleischwurst verwendbar.

Einfacher und nicht minder genau ist das Verfahren von J. Mayrhofer⁵, das auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Kalilauge beruht, durch welche Zucker, Eiweiß, Fett etc. gelöst werden:

10—20 g Wurst (je nachdem die Jodreaktion mehr oder weniger Stärke anzeigte) werden zerkleinert, in einem Becherglase mit 50 ccm 8 proz. alkoholischer Kalilauge übergossen und das Gefäß mit einem Uhrglase bedeckt auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Wurstmasse aufgelöst (der Auflösung kann durch Zerdrücken der festen Teile mit einem Glasstabe nachgeholfen werden); man verdünnt sodann mit dem 2—3fachen Volumen heißen 50 proz. Alkohols, läßt absitzen, filtriert durch Asbest

¹ Diastase nach C. J. Lintner (Ztschr. f. ges. Brauw. 1886, 474): Man digeriert 1 T. Grünmalz mit 2—4 T. 20 proz. Alkohols 24 Std lang, saugt den Auszug ab und fällt ihn mit dem doppelten bis 2½fachen (nicht mehr) Volumen absoluten Alkohols. Man läßt den Niederschlag absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und bringt ersteren auf ein Filter. Nach dem Absaugen des Alkohols zerreibt man den Niederschlag in einer Porzellanschale mit absolutem Alkohol, bringt ihn nochmals auf ein Filter, wäscht mit absolutem Alkohol und saugt letzteren ab. Nun verreibt man den Niederschlag mit Äther, saugt wiederum ab und trocknet ihn schließlich im Vakuum über Schwefelsäure. — ² Diastase-lösung: 2 kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser mit einer Mischung von 1 Liter Wasser und 2 Liter Glycerin übergossen und durchgemischt, dann 8 Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird sodann abgepresst und filtriert. Das Filtrat wird mit dem 2—2.5fachen Vol. Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Äther behufs Entwässerung ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und für den Gebrauch in glyzerinhaltigem Wasser gelöst. — ³ Der Filtrationsrückstand ist auf ungelöste Stärke zu prüfen. — ⁴ Oder 6 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 (= 38.8 proz.). — ⁵ Forschungsber. üb. Lebensmittel etc. 1896. 3, 141 und 429; 1897. 4, 48. A. Bujard, das. 1897. 4, 47. J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 20. Jahresvers. d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Feldafing 1901, 45.

(Trichter + Asbest) und wäscht noch zweimal mit heißer alkoholischer 8 proz. Kalilauge, sodann mit heißem 50 proz. Alkohol nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure vollkommen klar bleibt und nicht mehr alkalisch reagiert. Nunmehr gibt man den Filtrationsrückstand in das ursprüngliche Gefäß zurück und erwärmt mit etwa 60 ccm wäßriger 8 proz. Kalilauge auf dem Wasserbade eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an, bringt den Inhalt des Becherglases samt Filter in einen 100 ccm-Zylinder und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Man läßt absetzen, filtriert und fällt in einem aliquoten Teile der Lösung die Stärke (+ Glykogen) durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol von 96 Gew.-%. Den Niederschlag läßt man sich absetzen, gießt die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter (oder einen mit Asbest beschickten, gewogenen Gooch'schen Tiegel), digeriert den Rückstand mehrmals mit 50 proz. Alkohol bei 65°, filtriert jedesmal nach dem Absetzen, wobei man möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter bringt, bis das Filtrat etwa 150 ccm beträgt (und beim Verdampfen auf dem Uhrglase keinen Rückstand hinterläßt). Dann bringt man den Niederschlag mit Alkohol von 96 % auf das Filter, verdrängt den Alkohol mit Äther und trocknet bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz.

Siehe noch: R. Hefelmann, Zur Beurteilung des Stärkegehaltes der Leberwurst. Ztschr. öff. Chem. 1901. 7, 43.

14. Nachweis von Metallen.

Handelt es sich um den Nachweis von Metallen, welche von den Betriebsgeräten oder bei Konserven (Büchsenfleisch) von der Lötung oder Gummidichtung herrühren können, so zerstört man, falls sich nicht schon mit der Lupe Metallkügelchen herauslesen lassen, die Fleischmasse mit Salzsäure und chloressigsaurem Kali unter Erwärmen und verfährt nach den Regeln der gerichtlichen Analyse.

Siehe noch: A. Halenke, Die Verwendung der Kjeldahl'schen Methode zur Zerstörung der organischen Substanz. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 128. — F. Wirthle, Üb. d. Zinngehalt von Fleischkonserven. Chem. Ztg. 1900. 24, 263. — A. Rössing, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon u. Zinn etc. Ztschr. analyt. Chem. 1902. 41, 1. — Über den Gehalt von Konserven an Blei, Zinn, Zink siehe: Roeser, Ztschr. Nahr.- Unters. Hyg. 1895. 9, 314. — R. Kayser, Forschungsber. 1894. 1, 63. — H. Bekurts, Apoth.-Ztg. 1896, 584. — J. E. Allen, Chem. Ztg. 1891. 15, 1714. — Holz, Apoth.-Ztg. 1898, 6.

Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren.

Die Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren auf Zulässigkeit für den menschlichen Genuß und Gesundheitsschädlichkeit ist in erster Linie Sache des Arztes bzw. Tierarztes.

Da faulendes Fleisch ein äußerst giftiges Nahrungsmittel vorstellt,¹ muß jedes in Geruch, Farbe, Aussehen, Konsistenz etc. veränderte Fleisch, als verdächtig und möglicherweise gesundheitsschädlich vom Verkehr ausgeschlossen werden. Fleisch mit sog. Hautgout ist im Handel

¹ Fäulnistoxine werden auch durch das übliche Kochen des Fleisches nicht unschädlich gemacht (Scholl).

nicht zu dulden, Liebhabern solcher Ware ist es ja unbenommen, das Fleisch privatim reifen zu lassen.

Leuchtendes Fleisch soll nicht gesundheitsschädlich sein, es ist aber ein ekelhaftes, verdorbenes Nahrungsmittel, und die Möglichkeit der Anwesenheit schädlicher Organismen nicht ausgeschlossen. Auch verschimmelter Fleisch ist ekelhaft und als verdächtig anzusehen.

Zur Herstellung von Würsten soll nur frisches Fleisch, das von gesunden Tieren stammt, verwendet werden. Zur Aufnahme der Wurstmasse dürfen nur gut gereinigte, geruchfreie Därme gesunder Tiere bezw. bleifreie Pergamentschläuche verwendet werden.

Weiche und schmierige Würste mit grünlich oder gelblich gefärbten Fettteilchen, ferner ranzig oder faulig riechende Würste sind als verdächtig und als unzulässig für die menschliche Ernährung zu bezeichnen.

Der Wassergehalt soll bei Dauerwürsten $60\frac{0}{100}$, bei solchen, die für den augenblicklichen Konsum bestimmt sind, $70\frac{0}{100}$ nicht übersteigen; ein höherer Wassergehalt macht die Ware minderwertig; wasserreiche Würste sind dem Verderben mehr ausgesetzt als wasserarme.

Das Färben von Wurstwaren (Wurstmasse, Hackfleisch), selbst mit unschädlichen Farben ist zu beanstanden.

Fuchsin, Karmin etc. sind keine normalen Bestandteile der Wurst. Die Färbung ist im allgemeinen als ein Deckmantel für eine minderwertige Ware anzusehen (Verdeckung bereits begonnener Zersetzung oder der Verwendung minderwertigen Materials, wie blassen, wäßrigen Schweinefleisches, amerikanischen Rindspöckelfleisches etc.).

Bei Verwendung von gutem Fleisch bezweckt der Zusatz von Farbstoff, der Ware die Farbe des frischen Fleisches zu erhalten, auch für die Zeit, wo sich ohne die Färbung durch Veränderung des natürlichen Farbstoffes erkennen lassen würde, daß die Ware nicht mehr frisch ist. Es wird der Wurst also der Anschein größerer Frische und Appetitlichkeit gegeben, außerdem wird dadurch, daß sich auch das Fett rot färbt, ein größerer Fleischgehalt der Ware vorgeläuscht. Das Aussehen gefärbter Wurst läßt auf eine bessere, mehrwertige Qualität schließen, als in Wirklichkeit vorhanden ist.

Vergl. die Denkschrift des Kaiserl. Gesundheitsamtes über das Färben der Wurst, sowie des Hack- und Schabefleisches (Berlin 1898), deren Ausführungen in folgenden Sätzen zusammengefaßt sind:

1. Bei Verwendung geeigneten farbstoffreichen Fleisches und unter Beobachtung der handwerksgerechten Sorgfalt und Reinlichkeit läßt sich eine gleichmäßig rot gefärbte Dauerwurst ohne Benutzung künstlicher Färbemittel herstellen;

2. der Zusatz von Farbstoff ermöglicht es, einer aus minder geeignetem Material oder mit nicht genügender Sorgfalt hergestellten Wurst den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen, mithin die Käufer über die wahre Beschaffenheit der Wurst zu täuschen;

3. im Einklang mit den von dem Reichsgericht aufgestellten Rechtsgrundsätzen nimmt die Mehrzahl der bisher mit der Frage befaßten Gerichte an, daß die in manchen Gegenden eingeführte Färbung von Wurst vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes als ein berechtigter Geschäftsgebrauch nicht anzuerkennen ist;

4. bei Verwendung giftiger Farbstoffe vermag der Genuß damit gefärbter Wurst die menschliche Gesundheit zu schädigen;

5. aus frisch geschlachtetem Fleisch läßt sich ohne Anwendung von chemischen Konservierungsmitteln unter Beobachtung handwerksgerechter Sauberkeit Hackfleisch herstellen, das bei Aufbewahrung in niedriger Temperatur seine Farbe länger als 12 Stunden behält;

6. der Zusatz von schwefligsauren Salzen und solche Salze enthaltenden Konservierungsmitteln ist geeignet, die natürliche Färbung des Fleisches — aber nicht das Fleisch selbst — zu verbessern und länger haltbar zu machen; dem Hackfleisch kann mithin hierdurch der Anschein besserer Beschaffenheit verliehen werden;

7. der regelmäßige Genuß von Hackfleisch, welches mit schwefligsauren Salzen versetzt ist, vermag die menschliche Gesundheit, namentlich von kranken und schwächlichen Personen zu schädigen.

Siehe noch: A. Juckenack u. R. Sendtner, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1899. 2, 177.

Nach neueren Entscheidungen wird die Wurstfärbung auch als Verfälschung im Sinne des § 367 Abs. 7 des Strafgesetzbuches beurteilt. Vergl. Beilagen zu den Veröff. d. Kaiserl. Ges.-Amtes. Auszüge aus gerichtl. Entsch. V, 362.

Der Zusatz von Konservierungsmitteln, ausgenommen Kochsalz und eine geringe Menge Salpeter, zu Wurstwaren (also von Salicylsäure, Benzoesäure, Borax, Borsäure, schwefligsauren Salzen, Fluornatrium, Formaldehyd etc.) ist unstatthaft. Wünschenswert ist die Feststellung einer Grenze für den zulässigen Salpetergehalt.

Über die Zulässigkeit der Verwendung von chemischen Konservierungsmitteln für Fleischwaren, wie überhaupt für Nahrungsmittel ist viel gearbeitet und noch mehr geschrieben worden, für und wider.

Vergl. J. Mattern, Üb. d. Verwendung d. Borsäure etc. Ber. üb. d. Vers. bayr. Chem. in Speier 1888, 36. — L. Pfeiffer, Die schweflige Säure etc. Hyg. Tagesfragen. III. München 1888. — H. Kionka, Giftwirkung d. schwefl. Säure etc. Ztschr. f. Hyg. 1896. 22, 351. — J. Filsinger, Anorg. Konservierungsmittel. Ztschr. öff. Chem. 1898. 4, 121. — R. Hefelmann, Die organ. Konservierungsmittel. Das. 128. — O. Liebreich, Gutachten üb. d. Wirkg. d. Borsäure etc., Berlin 1899. — Perret, Die Konservierung mit Fluornatrium... Ber. internat. fals. 1898. 11, 139. — M. Gruber, Gutachten üb. d. Zulässigk. d. Verwendg. d. Fluoride etc. Österr. Sanitätswesen 1900. 12, 53. — R. Kayser, Ältere u. neuere Konservierungsmittel etc. Ztschr. öff. Chem. 1899. 5, 431. — Windisch, Zulässigkeit d. Verwendg. v. Chemikal. z. Konserv. v. Lebensm. Wochenschr. f. Br. 1900. 17, 115. — O. Liebreich, Ärztliche Prinzipien b. d. Beurt. d. Schädlichkeit konserv. Nahrungsm. Therap. Monatsh. 1900. 14, 595. — Bornträger, Beurt. d. Zusatzes schwefl. Salze... Gesundheit 1899, 24, 461. — G. Lebbin, Die Konservierung u. Färbung v. Fleischwaren. Berlin 1901.

Mögen nun einerseits vorsichtig zugegebene kleine Mengen von chemischen Konservierungsmitteln bei kurzem Gebrauche vielleicht keine äußerlich bemerkbaren Schädigungen der Gesundheit im Gefolge haben — Kionka hat bei Sektionen innere schwere Störungen (Blutungen und Entzündungen) beobachtet —, so ist andererseits doch mit Sicherheit nachgewiesen, daß Störungen der Gesundheit und Verdauungstätigkeit immerhin möglich sind, besonders bei Kranken, Rekonvaleszenten und Kindern.

Zweifellos ist ferner: 1. daß eine allgemeine Zulassung der chemischen Konservierungsmittel ein nachlässiges, unreinliches Arbeiten mit den Lebensmitteln erleichtert und zu unreellen Handlungsweisen (Verwendung minderwertigen und schlechten Materials) Anlaß gibt, die Fabrikation von Durchschnittsware befördert und die Nachfrage nach besserer Ware verringert;

2. eine allgemeine Zulassung bei der bekannten Gewissenlosigkeit mancher Fabrikanten höchst gefährlich wäre;

3. daß der weitaus größte Teil der Konsumenten in Fleisch und Fleischwaren (und überhaupt in Nahrungsmitteln) keine Konservierungsmittel wünscht und erwartet, mit chemischen Präparaten behandelte Ware sogar als minderwertig ansieht, endlich

4. daß ein Zusatz von chemischen Konservierungsmitteln bei handwerksgerechter Arbeit überhaupt überflüssig ist. Vergl. auch die oben erwähnte Denkschrift des Kaiserl. Gesundheitsamtes.

Am 1. Oktober 1902 trat gemäß Kaiserlicher Verordnung vom 16. Februar 1902 der § 21 des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischschau, vom 3. Juni 1900 in Kraft, zugleich auch die Vorschriften der § 26 N. 1, § 27 N. 1 und § 28 und § 29 soweit dieselben die Zuwiderhandlungen gegen den § 21 betreffen.

Der § 21 des Gesetzes vom 3. Juni 1900 lautet: „Bei der gewerbmäßigen Zubereitung von Fleisch dürfen Stoffe oder Arten des Verfahrens, welche der Ware eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit zu verleihen vermögen, nicht angewendet werden. Es ist verboten, derartig zubereitetes Fleisch aus dem Auslande einzuführen, feilzuhalten, zu verkaufen oder sonst in den Verkehr zu bringen.

Der Bundesrat bestimmt die Stoffe und Arten des Verfahrens, auf welche diese Vorschriften Anwendung finden.

Der Bundesrat ordnet an, inwieweit die Vorschriften des Abs. 1 auch auf bestimmte Stoffe und Arten des Verfahrens Anwendung finden, welche eine gesundheitsschädliche oder minderwertige Beschaffenheit der Ware zu verdecken geeignet sind.“

Auf Grund dieses Paragraphen hat der Bundesrat nachstehende Bestimmungen erlassen. „Die Vorschriften des § 21 Abs. 1 des Gesetzes finden auf die folgenden Stoffe sowie auf die solche Stoffe enthaltenden Zubereitungen Anwendung:

Borsäure und deren Salze,
Formaldehyd,
Alkali- und Erdalkali-Hydroxyde und Karbonate,
Schweflige Säure und deren Salze sowie unterschweflige Salze,
Fluorwasserstoff und dessen Salze,
Salicylsäure und deren Verbindungen,
Chlorsaure Salze.

Dasselbe gilt für Farbstoffe jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine und zum Färben der Wursthüllen, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft.“¹

Für die Zulassung eines Zusatzes von Stärkemehl (in irgend welcher Form) zu Wurstwaren ist die ortsübliche Bereitungsweise maßgebend. Wo ein solcher Zusatz ortsüblich ist, ist er in der Höhe von 2% zu dulden; er muß aber zur Kenntnis des Publikums gebracht werden.

In Süddeutschland ist ein Stärkemehlzusatz nicht üblich und wird beanstandet.

¹ Fleisch im Sinne dieses Gesetzes sind Teile von warmblütigen Tieren, frisch oder zubereitet, sofern sie sich zum Genusse für Menschen eignen. Als Teile gelten auch die aus warmblütigen Tieren hergestellten Fette und Würste, andere Erzeugnisse nur insoweit, als der Bundesrat dies anordnet. (§ 4.)

Stärkemehl ist kein normaler Bestandteil der Wurst; bei Verwendung guten Materiales ist ein Mehlsatz völlig überflüssig. Der Mehlsatz ermöglicht die Verwendung minderwertigen, schlecht bindenden¹ Fleisches, indem der beim Kochen mehthaltiger Würste sich bildende Stärkekleister die fehlende Gallerte guten Fleisches ersetzt. Durch den Mehlsatz erfährt die Wurstmasse eine für den Metzger gewinnbringende Gewichtsvermehrung, umso mehr als die Stärke, wenn die Wurst gekocht wird, (durch Bildung von Stärkekleister) eine größere Menge Wasser zu binden vermag; Mehl und Wasser aber besitzen einen geringeren Nährwert und geringeren Preis als das Fleisch. Trotz des erhöhten Wassergehaltes erscheint die Wurst normal (schöner glatter Schnitt, dralles Aussehen). Endlich wird auch die Haltbarkeit der Ware durch Mehlsatz verringert, indem die bald eintretende Säurebildung des Stärkekleisters sich auf die Wurstmasse überträgt und hier weitere Zersetzungen, unter Umständen Bildung von Toxinen nach sich ziehen kann.

Das in neuerer Zeit in den Handel kommende Wurstbindemittel „Albumina“ ist ein aus Gummi arabicum und Borax bestehendes Gemisch; das hie und da für den gleichen Zweck verwendete Präparat „Sirona“ ist entfettete, entsäuerte Maisstärke.

Bei Büchsenfleisch soll die Innenwand der Büchse völlig rein und unangegriffen sein, sowie dem Blei- und Zinkgesetz vom 25./6. 1887 entsprechen; die Büchsen dürfen weder aufgeblasen noch doppelt gelötet sein. Die Gallerte soll nicht verflüssigt sein und einen angenehmen Geruch besitzen. Büchsen mit Fleisch oder Zunge sollen mit viel unverdorbenem Fett, solche mit Sardinen mit reinem Olivenöl voll gefüllt sein. Ausgelaufene Büchsen sind auf jeden Fall zu verwerfen. Der Büchseninhalt soll so fort verzehrt, der Rest besonders bei heißer Jahreszeit nicht aufgehoben werden (Ptomainbildung).

Siehe auch: Look, Über Fisch- und andere Konserven und deren Beurteilung. Ztschr. öffentl. Chem. 1900. 6, 417. — A. Rössing, Über Fischkonserven. Ztschr. analyt. Chem. 1900. 39, 147.

C. Chemische Untersuchung von Fleischextrakt und Fleischpepton, Suppenwürzen etc.

Dieselbe erstreckt sich in erster Linie auf die Menge des Stickstoffs in den verschiedenen Verbindungsformen, sodann auf den Gehalt an Wasser, organischen Stoffen und Mineralstoffen (insbesondere Kochsalz). Bei Suppenwürzen, käuflichen Saucen u. dgl. ist noch die Bestimmung von Zucker, Dextrin und Fett erforderlich.

Für die chemische Analyse der Fleischextrakte und -Peptone empfiehlt es sich, falls die Präparate nur geringe Mengen von in kaltem Wasser unlöslichen Bestandteilen enthalten, von festen und sirupösen Präparaten 10—20 g, von flüssigen 25—30 g in kaltem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtrieren und das Filtrat auf 500 ccm aufzufüllen.

¹ Unter Bindekraft des Fleisches versteht man die durch das Quellvermögen des Muskeleiweißes bedingte Fähigkeit, Wasser aufzunehmen; dieselbe kann durch Klopfen, energisches Verarbeiten (Umschlagen) der Wurstmasse, Zusatz von lebendwarmem Rindfleisch, Kalbfleisch, Eiern erhöht werden.

Von dem klaren Filtrate verwendet man aliquote Mengen zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs, sowie der Mineralbestandteile wird in der ursprünglichen Substanz ausgeführt.

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

Man dampft in einer mit Sand und einem Glasstäbchen (zum Umrühren) beschickten, ausgeglühten und gewogenen Platinschale einen aliquoten Teil der obigen Lösung — oder, wenn ein Teil der Substanz in kaltem Wasser unlöslich ist, so viel der ursprünglichen Substanz, welche direkt in die Schale gewogen und in warmem Wasser zur Verteilung gelöst ist, als 1—2 g Trockensubstanz entspricht, — auf dem Wasserbade ein und trocknet bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz. (Schnelles Wiegen, um Wasserverdunstung zu vermeiden!)

Zur Wasserbestimmung in Fleischextrakten läßt J. v. Liebig 2 g Extrakt 36 Stunden bei 100° C. trocknen.

2. Bestimmung der Mineralstoffe. 5—10 g Substanz oder eine dieser entsprechende Menge Flüssigkeit werden in gewogener Platinschale eingetrocknet und bei mäßiger Flamme in bekannter Weise eingäschert. Vergl. S. 86.

3. Bestimmung einzelner Mineralbestandteile. Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure werden in der unter Zusatz von Natriumkarbonat hergestellten Asche, Kalium in der ohne diesen Zusatz hergestellten Asche bestimmt. Siehe bei „Fleisch“ S. 86.

4. Bestimmung des Fettes. 10—20 g Substanz werden mit Seesand getrocknet und mit Äther ausgezogen. — Fleischextrakte, die sich klar in Wasser lösen, enthalten kein Fett.

5. Bestimmung des Gesamtstickstoffs und der einzelnen Verbindungsformen desselben.

a) Gesamtstickstoff. In ca. 1 g Trockensubstanz oder einer entsprechenden Menge der Lösung nach Kjeldahl. S. 88.

b) Stickstoff in Form von Fleischmehl oder unveränderten Eiweißstoffen und koagulierbarem Eiweiß (Albumin). Enthalten Fleischpräparate in kaltem Wasser unlösliche Substanzen (Fleischmehl etc.), so behandelt man bei festen oder sirupösen Präparaten 10—20 g, bei flüssigen Präparaten 25—50 g mit 100—200 ccm kaltem Wasser und filtriert nach dem Absetzen des Unlöslichen durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt, wäscht mit kaltem Wasser aus und verbrennt Filter und Inhalt nach Kjeldahl.

Von der gefundenen Stickstoffmenge zieht man die Stickstoffmenge des Filters ab, multipliziert den Rest mit 6.25 und erhält so die Menge der vorhandenen unlöslichen Eiweißstoffe bzw. des Fleischmehles (Mikroskopische Prüfung des Rückstandes).

Zur Bestimmung des koagulierbaren Eiweißes wird das Filtrat oder, wenn die Substanz völlig in kaltem Wasser löslich war, die wäßrige Lösung der Substanz mit Essigsäure schwach angesäuert und gekocht. Scheidet sich hierbei (koagulierbares) Eiweiß in Flocken ab, so wird dasselbe durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Die gefundene Stickstoffmenge abzüglich des Filterstickstoffs mit 6.25 multipliziert, gibt die Menge des koagulierbaren Eiweißes (Albumin).

c) Bestimmung des Albumosenstickstoffs. Zur Bestimmung der Albumosen (einschließlich des Leims) verwendet man 50 ccm der klaren Lösung des Präparates, bezw. des auf 500 ccm aufgefüllten Filtrates der Albumin- etc. Fällung.

Die 50 ccm dieser Lösung werden nach A. Bömer¹ mit Schwefelsäure schwach angesäuert (um das Ausfallen von unlöslichen Zinksalzen, wie Phosphat etc. zu verhindern) und dann mit fein gepulvertem Zinksulfat in der Kälte gesättigt. Nachdem sich die ausgeschiedenen Albumosen an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden haben und am Boden des Glases noch geringe Mengen ungelösten Zinksulfates vorhanden sind, werden die Albumosen abfiltriert, mit kaltgesättigter Zinksulfatlösung ausgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt.

Durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs abzüglich des Filterstickstoffs mit 6.25 erhält man die Menge der dem Stickstoff entsprechenden Albumosen.

Da Fleischextrakte und Peptone meist nur wenig Ammoniakstickstoff enthalten, und bei Gegenwart geringer Mengen von Ammoniaksalzen in einer mit Zinksulfat gesättigten Lösung kein unlösliches Doppelsalz (Ammonsulfat mit Zinksulfat) sich abscheidet, so kann von einer Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in der Zinksulfatlösung abgesehen werden.

Wenn nennenswerte Mengen Ammoniak in den Präparaten vorhanden sind, werden weitere 50 ccm der obigen Lösung in derselben Weise mit Zinksulfat gefällt, in dem Niederschlage nach e) der Ammoniakstickstoff bestimmt und dieser von dem Gesamtstickstoff des Zinksulfatniederschlages abgezogen.

d) Bestimmung des Pepton- und Fleischbasen-Stickstoffs. Enthalten Fleischpräparate neben Peptonen auch noch Fleischbasen, so ist eine Trennung derselben bis jetzt unmöglich; wenn dagegen durch qualitative Reaktionen die Abwesenheit von Pepton nachgewiesen ist, oder die Peptone frei von Fleischbasen und anderen Alkaloiden sind, so geschieht die Fällung und Bestimmung der Peptone oder Fleischbasen am besten durch Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure.

Für den qualitativen Nachweis von Pepton empfiehlt sich die Biuretreaktion nach dem von R. Neumeister² empfohlenen Verfahren: Man verwendet zweckmäßig das Filtrat der Zinksulfatfällung oder sättigt einen neuen Anteil der wäßrigen Lösung mit Zinksulfat wie oben angegeben. Dann wird filtriert, das Filtrat mit so viel konzentrierter Natronlauge vermischt, bis das anfänglich sich ausscheidende Zinkhydroxyd sich vollständig wieder gelöst hat, und zu der klaren Lösung einige Tropfen einer 1proz. Kupfersulfatlösung hinzugefügt. Eine rotviolette Färbung zeigt Pepton an. — Bei dunkelgefärbten Präparaten können sich wegen der erforderlichen starken Verdünnung geringe Mengen von Pepton dem Nachweise entziehen.

Zum qualitativen Nachweis von Fleischbasen neben Pepton versetzt man einen neuen Anteil der wäßrigen filtrierten Lösung mit überschüssigem Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion, filtriert von dem etwa entstandenen Niederschlage (Phosphate) ab und fügt zu dem Filtrat eine Lösung von salpetersaurem Silber (2.5 g AgNO_3 in 100 ccm Wasser) hinzu. Der entstehende Niederschlag enthält die Silberverbindung der Xanthinbasen und beweist die Anwesenheit von Fleischbasen.³

Die quantitative Fällung der Peptone, sowie der Fleischbasen geschieht in folgender Weise:

Das Filtrat der Zinksulfatfällung wird stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit der üblichen Lösung des phosphorwolframsauren Natriums (120 g phosphor-

¹ Ztschr. f. anal. Chem. 1895. 34, 562. — ² Ztschr. f. Biol. 1890. N. F. 8, 324. — ³ Eigentlich nur die Anwesenheit von Hypoxanthin und Xanthin; weil diese aber in allen Fleischsorten und Fleischerzeugnissen in geringerer Menge vorkommen als Kreatin und Kreatinin etc., mindestens letztere stets begleiten, so kann aus dem erhaltenen Niederschlage auch auf die Anwesenheit der anderen Fleischbasen geschlossen werden.

saures Natrium und 200 g wolframsaures Natrium werden in 1 Liter Wasser gelöst, zu der man auf 3 Raumteile 1 Raumteil verdünnte Schwefelsäure (1:3) hinzugibt, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; der Niederschlag wird durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) ausgewaschen, samt Filter noch feucht in einen Zersetzungskolben gegeben und nach Kjeldahl verbrannt. Der gefundene Stickstoff $\times 6.25$ gibt die Menge des vorhandenen Peptons. Bei Gegenwart von Fleischbasen neben Pepton oder von Fleischbasen allein ist eine Berechnung des Gehaltes von Pepton + Fleischbasen bzw. der Fleischbasen allein wegen des hohen Stickstoffgehaltes der letzteren durch Multiplikation des Stickstoffs mit 6.25 nicht möglich; es empfiehlt sich in solchen Fällen nur die Angabe der „in Form von Pepton + Fleischbasen und eventuell von Ammoniak vorhandenen Stickstoffmenge.“

Statt Fleischbasen und Pepton im Filtrate der Zinksulfatlösung zu bestimmen, kann man diese auch zusammen mit den Albumosen in der ursprünglichen wäßrigen Lösung in der angeführten Weise mit Phosphorwolframsäure fällen; in diesem Falle ist der durch Zinksulfat fällbare Stickstoff von der gefundenen Stickstoffmenge in Abzug zu bringen und der Rest als Pepton- + Fleischbasenstickstoff zu bezeichnen.

Die Fleischbasen werden zum Teil durch Phosphorwolframsäure erst allmählich gefällt, es empfiehlt sich daher bei der Fällung, dieselben einige Tage (5–7) stehen zu lassen. — Da durch Phosphorwolframsäure auch der Ammoniakstickstoff gefällt wird, so ist bei der Berechnung des Pepton- + Fleischbasenstickstoffs der nach e) gefundene Ammoniakstickstoff von der durch Phosphorwolframsäure gefällten Stickstoffmenge in Abzug zu bringen; besser ist es jedoch, in einer zweiten Phosphorwolframsäurefällung den Ammoniakstickstoff durch Destillation mit Magnesia nach e) zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

e) Bestimmung des Ammoniakstickstoffs (im Fleischextrakt). 100 ccm Fleischextraktlösung werden mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt; aus dieser Lösung wird das Ammoniak durch Destillation mit Magnesia oder Baryumkarbonat abgeschieden, in vorgelegter Normal- oder Zehntelnormalsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren bestimmt.

f) Sonstige Stickstoffverbindungen nennt man die Differenz zwischen dem Gesamtstickstoff und der Summe der unter b) bis e) bestimmten Stickstoffmengen.

g) Bestimmung des Leimstickstoffs. Enthält das Präparat Leim, so findet man denselben nach den vorstehenden Methoden als Albumosen. Eine Trennung des Leims von den Albumosen, oder des Leimpeptons von den Eiweißpeptonen ist mit einiger Genauigkeit nicht möglich.

Vergl.: A. Stutzer, Die Bestimmung des Leims in Fleischextrakten und Handelspeptonen. Ztschr. f. analyt. Chem. 1895. 34, 562.

6. Bestimmung von Zucker und Dextrin in den Suppenwürzen.

Dieselbe erfolgt in der wäßrigen Lösung der Präparate.

a) Zuckerbestimmung. Ein abgemessener Teil der Lösung wird zum dünnen Sirup eingedampft, der Rückstand wird zur Abscheidung von Dextrin und Stärke unter Reiben mehrere Male mit 92 volumprozentigen Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wird filtriert, der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird nachmals in gleicher Weise mit Alkohol behandelt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt.

In der so erhaltenen Lösung, welche nicht mehr als 1% Zucker enthalten darf, wird der Zucker vor und nach der Inversion bestimmt.

Die Bestimmung des alkalische Kupferlösung direkt reduzierenden

Zuckers wird nach F. Allihn durchgeführt. Siehe Tab. III am Schlusse des Buches.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers mittels Fehlingscher Lösung wird derselbe durch Inversion mittels Salzsäure oder Invertin¹ in Invertzucker übergeführt.

Zum Zwecke der Inversion mit Salzsäure werden 75 ccm Zuckerlösung mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 ($= 38.8\%$) im Wasserbade auf 67—70° C. erwärmt und 5 Minuten unter häufigem Umschütteln bei dieser Temperatur gehalten. Sodann wird mit Natronlauge fast neutralisiert — die Lösung muß schwach sauer bleiben — und auf 150 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung wird nun der Invertzucker bestimmt. Siehe Tab. III am Schlusse des Buches.

b) Dextrin-Bestimmung. Die Dextrine werden durch Inversion mit Salzsäure in Dextrose übergeführt und diese gewichtsanalytisch nach F. Allihn bestimmt.

Die durch Alkohol aus dem wäßrigen Extrakt gefällten Substanzen (siehe oben), die Alkoholfällung, wird mit Wasser aufgenommen und auf ein bestimmtes Volumen (250 ccm) aufgefüllt. Von dieser Lösung werden dreimal je 75 ccm mit je 6 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 versetzt und am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade 1, 2 und 3 Stunden lang erhitzt. Jede der 3 Lösungen wird rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert bzw. bis zur schwachsauren Reaktion versetzt und soweit verdünnt, daß die Lösung höchstens 1% Dextrose enthält. In 25 ccm jeder Lösung wird die Dextrose nach F. Allihn bestimmt.

Das höchste Resultat von den 3 Lösungen (nach 1, 2 und 3 Stunden) wird als das richtige angenommen.

Aus der gefundenen Menge Dextrose wird durch Multiplikation mit 0.90 die Menge des vorhandenen Dextrins berechnet.

Enthält der in Wasser unlösliche Rückstand Stärkemehl, so kann man auch dieses nach S. 97 quantitativ bestimmen.

7. Bestimmung des Alkoholextraktes (in Fleischextrakten).

Ca. 2 g Extrakt werden in ein Becherglas gewogen und in 9 ccm Wasser gelöst. Zu dieser konzentrierten wäßrigen Lösung werden 50 ccm Alkohol von 93 Vol.-% gegeben. Es entsteht ein Niederschlag, der sich fest an die Glaswand ansetzt, so daß der klare Alkohol in eine gewogene Schale abgegossen werden kann. Die gefällte Substanz wird nach J. von Liebig einmal, nach H. Röttger wiederholt² mit 50 ccm Alkohol von 80 Vol.-% ausgewaschen, die Waschflüssig-

¹ Das Invertin stellt man nach F. W. Thompson (Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 243) durch Zerreiben von Hefe mit Sand, Ausziehen der zerriebenen Hefezellen mit Wasser und Füllen der filtrierten Auszüge mit Alkohol her, wodurch das Invertin als ein sirupähnlicher Niederschlag erhalten wird, der getrocknet und gepulvert werden kann. Siehe auch O. Kellner, J. Mori u. M. Nagaoka, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 243; Ztschr. phys. Chem. 1893. 14, 297. — ² J. von Liebig, Arch. f. Hyg. 1, 511. H. Röttger, Ber. über d. 8. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Würzburg 1889, 99.

keiten werden zu dem ersten Alkoholauszug in die Schale gegeben, abgedampft und der verbleibende Rückstand nach J. von Liebig 6 Stunden bei 100°, nach H. Röttger bis zur Gewichtskonstanz (35—40 Stdn.) bei 100° getrocknet.

Beurteilung von Fleischextrakten, Fleischpeptonen, Suppenwürzen etc.

I. An feste Fleischextrakte stellte von Liebig folgende Anforderungen:

1. Sie sollen kein Albumin und Fett (letzteres = Ätherextrakt nur bis zu 1.5%) enthalten.
2. Der Wassergehalt darf 21% nicht übersteigen.
3. Im Alkohol von 80 Vol.-% sollen ca. 60% löslich sein.
4. Der Stickstoffgehalt soll 8.5—9.5% betragen.
5. Der Aschengehalt soll zwischen 15 u. 25% liegen und neben geringen Mengen Kochsalz vorwiegend aus Phosphaten bestehen.

Die Vereinbarungen für das Deutsche Reich stellen an Fleischextrakte (auch flüssige) nachstehende Anforderungen:

1. Die Fleischextrakte dürfen keine oder nur Spuren unlöslicher (Fleischmehl etc.) oder koagulierbarer Eiweißstoffe (Albumin) oder Fett enthalten.
2. Von dem Gesamtstickstoff dürfen nur mäßige Mengen in Form von durch Zinksulfat ausfällbaren löslichen Eiweißstoffen vorhanden sein.
3. Fleischextrakte dürfen nur geringe Mengen Ammoniak enthalten.
4. Fleischextrakte, welche in der Asche einen über 15% Chlor entsprechenden Kochsalzgehalt haben, sind als mit Kochsalz versetzt zu bezeichnen.

II. An Fleischpeptone sind folgende Anforderungen zu stellen:

1. Sie dürfen keine oder nur Spuren von unlöslichen und koagulierbaren Eiweißstoffen oder Fett enthalten.
2. Der Stickstoff derselben soll möglichst vollkommen durch Phosphorwolframsäure fällbar sein, d. h. es sollen möglichst geringe Mengen von stickstoffhaltigen Fleischzersetzungsprodukten vorhanden sein, wobei für den Gehalt an Ammoniak dasselbe gilt, wie bei den Fleischextrakten.

Alle übrigen Fleischpräparate (Fleischsaft etc.) fallen nicht unter diese Ausführungen.

2. Eier (Vogeleier).

Als Nahrungsmittel kommen hauptsächlich nur Hühnereier in Betracht, seltener Enten- und Gänseeier, als Delikatesse noch die Kibitzeier; im nachstehenden ist daher nur von dem Hühnerei die Rede.

Das Hühnerei, 40—60 g, seltener bis 70 g schwer, besteht aus der Schale, dem Eiereiweiß und dem Eigelb (Dotter). Diese Bestandteile verteilen sich im Mittel wie folgt:

Schale	12 $\frac{0}{0}$
Eierweiß	58 $\frac{0}{0}$
Eiergelb	30 $\frac{0}{0}$

Die **Schale** enthält neben 3–6 $\frac{0}{0}$ organischer Substanz hauptsächlich kohlensauen Kalk (89–97 $\frac{0}{0}$), außerdem kleine Mengen von Magnesiakarbonat und Erdphosphaten.

Die Schalenhaut besteht aus Keratinsubstanz.

Das schwach gelblich gefärbte **Eier-Eiweiß** erscheint uns als eine zähflüssige Masse, ist aber eine durch ein Maschenwerk von zarten Keratin-Membranen zusammengehaltene Flüssigkeit von alkalischer Reaktion,¹ welche in Wasser löslich ist und beim Erwärmen auf 60–70° C. gerinnt.² Es enthält 84.7–86.4 $\frac{0}{0}$ Wasser, 0.30–0.80 $\frac{0}{0}$ Mineralbestandteile, 12.0–13.5 $\frac{0}{0}$ Stickstoffsubstanz, außerdem geringe Mengen (0.14–0.27 $\frac{0}{0}$) Fett, ferner Lecithin, Cholesterin und Seifen, etwas Traubenzucker und Spuren eines Lipochroms (Lutein).

Den Hauptbestandteil des Eiereiweißes bilden die Proteinstoffe: das Ovalbumin (Eieralbumin), das Eiglobulin und das Ovomucoid.

Das Ovalbumin ist der erste Eiweißkörper, der (von F. Hofmeister³) in kristallinischer Form erhalten wurde, derselbe wurde vielfach analysiert, doch zeigt die von den verschiedenen Forschern ermittelte prozentische Zusammensetzung erhebliche Differenzen. Beim Kochen mit Säuren wird aus demselben ein Zucker abgespalten, wie bei den Glykoproteiden. Ob hier nur eine Verunreinigung des Albumins mit dem Mucoid vorliegt, oder ob das Ovalbumin nicht zu den Albuminen, sondern zu den Glykoproteiden zu stellen ist, muß noch weiter erforscht werden.

Das Eiglobulin zeigt dieselben Eigenschaften, wie das Serumglobulin; die Menge desselben beträgt etwa 7 $\frac{0}{0}$ der Gesamteiweißsubstanz. G. Corin und E. Bérard⁴ wollen zwei durch Magnesiumsulfat fällbare Globuline nachgewiesen haben.

Das Ovomucoid, von R. Neumeister⁵ entdeckt und als „Pseudopepton“ bezeichnet, liefert nach C. T. Mörner⁶ beim Kochen mit Säuren eine reduzierende Substanz und ist daher als ein Glykoprotein anzusehen.

Siehe noch: Thomas B. Osborne und George F. Campbell: Die Proteide des Hühnereiweißes; Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 422; ref. in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 304. — A. Panarmoff, Über d. Globulin des Hühnereiweißes. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898. 29, 22 und: Über die Albumine des Hühnereiweißes, das. 1898. 30, 302; ref. in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 283.

Die Mineralbestandteile des Eiweißes bestehen⁷ aus: 27.6 bis 31.4 $\frac{0}{0}$ Kali, 23.5–32.9 Natron, 1.74–2.90 Kalk, 1.60–3.17

¹ Um die Flüssigkeit zu gewinnen, preßt man das Eiweiß durch Leinwand.
² Das Eiweiß der Hühner, sowie der meisten Nestflüchter erstarrt beim Kochen zu einer festen undurchsichtigen Masse, während dasjenige der Kibitze und der nackt- und blindgeborenen Vögel beim Sieden durchsichtig und gallertartig bleibt („Tata-Eiweiß, Bildung von Alkalialbuminat). — ³ Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. 14, 163. — ⁴ Travaux du laborat. de Frédéricq (Liège) 1888. 2, 170. — ⁵ Ztschr. f. Biologie 1890. 27, 309. — ⁶ Ztschr. f. physiol. Chem. 1893. 18, 525.
⁷ Nach Polleck u. R. Weber, in Hoppe-Seyler, physiol. Chem.

Magnesia, 0.44—0.55 Eisenoxyd, 23.8—28.8 Chlor, 3.16—4.83 Phosphorsäure (P_2O_5), 1.32—2.63 Schwefelsäure, 0.28—2.04 Kieselsäure, 9.67—11.6 Kohlensäure.

Der **Eidotter**, das Eigelb, ist eine alkalisch reagierende, undurchsichtige, gelb gefärbte, in Wasser unvollkommen lösliche Emulsion; diese ist von einem sehr dünnen Häutchen umgeben, das aus einem dem Keratin ähnlichen Albumoid besteht.

Das Eigelb enthält 47.2—53.8 % Wasser, 0.53—1.65 % Mineralbestandteile, 15.6—17.5 % Stickstoffsubstanzen, 28.7—36.2 % Fett; es ist somit bedeutend reicher an festen Bestandteilen, wie das Eiereiweiß.

Die Stickstoffsubstanz des Eigelbs besteht hauptsächlich aus **Vitellin** (Ovovitellin); dasselbe wird aus dem Eidotter niemals rein, sondern stets nur mit einer Beimengung von phosphorhaltigem **Lecithin** und einem eisenhaltigen Nuklein gewonnen. F. Hoppe-Seyler nennt diese Verbindung des Lecithins mit Eiweiß „**Lecithalbumin**“; dieselbe gibt das Lecithin an siedenden Alkohol ab, unter Koagulation des Vitellins.

Siehe noch: Th. B. Osborne u. G. F. Campbell: Die Proteide des Eidotters. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 413; ref. in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 304.

Der in Äther lösliche Teil des Eigelbs (das sog. Fett) enthält **Triolein**, **Tripalmitin**, **Tristearin**, **Lecithin**, **Cholesterin**, **Glycerinphosphorsäure** = $C_3H_5 \begin{smallmatrix} (OH)_2 \\ \diagup \diagdown \\ OPO_3H_2 \end{smallmatrix}$ (ein Zersetzungsprodukt des Lecithins), **Cerebrin**(?) und zwei Farbstoffe, das Dotterrot und das Dottergelb (**Luteine**).

Die **Luteine** sind in Alkohol, Äther und Chloroform löslich; in ätherischer Lösung geben sie zwei Absorptionsstreifen im Spektrum. Die ätherische Lösung gibt mit wenig gelber (salpetrige Säure enthaltender) Salpetersäure eine pfirsichrote, die Chloroformlösung des Luteins bei gleicher Behandlung eine blaue, rasch verschwindende Farbe.

Der in Wasser lösliche Teil des Eidotters enthält neben Eiweißstoffen etwas Traubenzucker, Chloride, Kalk- und Magnesiasalze und Kieselsäure; anorganische Phosphorsäure und Schwefelsäure fehlen (L. Liebermann¹).

Die Zusammensetzung des Eidotters ist nach M. Gobley² etwa folgende:

Wasser	51.8 %	Glycerinphosphorsäure	1.2 %
Vitellin	15.8 „	Lecithin	7.2 „
Nuklein	1.5 „	Cerebrin	0.3 „
Palmitin, Stearin, Olein	20.3 „	Farbstoffe	0.5 „
Cholesterin	0.4 „	Salze	1.0 „

Die Mineralbestandteile des Eigelbs bestehen aus: 8.93 bis 10.90 % Kali, 5.12—6.57 % Natron, 12.2—13.2 % Kalk, 2.07—2.11 %

¹ Pflügers Arch. 1888. 43, 71. — ² Anal. Chem. Pharm. 60. 275.

Magnesia, 1.19—1.45 % Eisenoxyd, 63.8—66.7 % Phosphorsäure (P_2O_5); 0.55—1.40 % Kieselsäure. — Demnach zeigt auch die Asche des Eidotters eine wesentlich andere Zusammensetzung als diejenige des Eiereiweißes.

Die Asche des Eigelbs reagiert sauer von aus Lecithin frei gewordener Phosphorsäure, die des Eiereiweißes reagiert alkalisch.

Siehe noch: A. Juckenack, Beiträge zur Kenntnis über die Zusammensetzung des Hühnereies. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 905. — G. Lebbin, Über die Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1900. 6, 148. — J. Müller und M. Masuyama, Über ein diastatisches Ferment im Hühnerei. Ztschr. f. Biologie 1900. 21, 542.

Verderben der Eier. Eierkonservierung. Die Eier gehen bei längerem Aufbewahren leicht in Fäulnis und Zersetzung über. Nach O. E. R. Zimmermann¹ ist die Zersetzung stets durch Organismen, Schimmelpilze oder Bakterien verursacht. Schimmelpilze, welche speziell auf oder in den Eiern leben, gibt es nicht; es können hier die verschiedensten Spezies auftreten. Die Schimmelpilze dringen in der Regel von außen durch die poröse Schale ein, ihre Sporen können aber auch im Eileiter dem Eiweiß beigemischt werden und in besonders günstigen Fällen auch innerhalb des Eies keimen. Die Infektion mit Bakterien geht gewöhnlich nur im Eileiter vor sich; doch ist auch die Möglichkeit einer Einwanderung von Fäulnis- und Typhusbakterien, wie von Choleravibrionen durch die unverletzte Schale nachgewiesen. (Pierokowsky, Zörkendörfer und Wilm².) Die Keime, welche die spontane Verderbnis der Eier herbeiführen, werden hauptsächlich beim Begattungsakte in den Eileiter übertragen.

Um nun die Eier bei längerer Aufbewahrung vor dem Verderben zu schützen, sind eine Reihe von Verfahren angegeben, die fast alle darauf hinausgehen, die Luft und die Zersetzungserreger von dem Ei abzuhalten und zwar entweder durch Überziehen der Eier mit einem luftdichten Überzuge oder durch Behandeln der Eier mit antiseptischen Flüssigkeiten.

So überzieht man die Eier mit Paraffin, Gummi, Gelatine, Harz, Wachs, Wasserglas etc.; die betreffenden Substanzen werden in geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst, und die Eier mit der Lösung bestrichen; das Lösungsmittel verdunstet, und es hinterbleibt ein mehr oder weniger luftdichter Überzug. Man hebt sodann die Eier an einem trocknen Orte, event. in Kleie, frisch ausgeglühter Holzkohle, Sägespäne etc. gelagert auf.

Ferner behandelt man die Eier mit antiseptischen Flüssigkeiten (Kalkwasser, Lösungen von Borsäure, Salizylsäure, Kochsalz etc. Die so behandelten Eier läßt man trocknen, hebt sie dann so oder auch noch mit einem luftdichten Überzuge versehen wie oben an einem trocknen Orte auf.

Nach Versuchen von Strauch³ halten sich die Eier am besten in einer Lösung von Wasserglas (1 Liter Wasserglas auf 10 Liter Wasser). Das kiesel-

¹ Landw. Jahrb. 1878, 755. — ² Arch. f. Hyg. 25, 145. — ³ Landw. Presse; Ztschr. f. öffentl. Chem. 1897. 3, 301.

saure Natron bildet mit der kalkigen Eischale ein unlösliches, dichtes Kalksilikat.¹ Auch das Aufbewahren in luftigen, trocknen Räumen, ohne jede Konservierung wird empfohlen.

Nach den obigen Methoden konservierte Eier verlieren vielfach an Geschmack. Das Eiweiß von in Kalkmilch aufbewahrten Eiern läßt sich nicht mehr zu Schnee schlagen.

Eierkonserven sind durch Eintrocknen des Einhaltes bei niedrigen Temperaturen hergestellte Präparate.

Zu ihrer Bereitung wird der Gesamthalt der Eier oder auch die einzelnen sorgfältig voneinander getrennten Bestandteile (Eiweiß und Eidotter), nachdem in letzteren durch kräftiges Schlagen die Häute zerrissen und die Masse event. noch filtriert ist, in ebener Schicht auf polierte Stahlplatten oder auf Porzellan- oder Glasplatten ausgebreitet und in einem geeigneten Trockenraume bei höchstens 60° C. getrocknet. Bei Anwendung von Temperaturen über 60° würde das Eiweiß gerinnen und sich nicht mehr in Wasser lösen.

Bei zweckmäßiger trockner Aufbewahrung sind die Präparate lange Zeit haltbar.

Das für technische Zwecke (Gerbereien) Verwendung findende Eigelb sind geschlagene Eidotter, die mit 5—10 % Kochsalz, auch wohl 0.1 % arseniger Säure gemischt und luftdicht in Blechbüchsen eingeschlossen werden.

Der **Nährwert** der Eier wird vielfach überschätzt. Nach von Voit ist ein Ei mit 6 g Eiweiß und 6 g Fett etwa 40 g fettem Fleisch gleichzustellen; zur Deckung des täglichen Eiweißbedarfes eines kräftigen Arbeiters sind etwa 20 Eier nötig. Ein Ei enthält ebensoviel Eiweiß und Fett als 150 g Kuhmilch (welche aber außerdem noch Milchzucker enthält). Die vielverbreitete Vorstellung, als wären hartgesottene Eier schwerer verdaulich als weiche Eier, entbehrt jeder Begründung, vorausgesetzt, daß erstere gehörig zerkleinert in den Verdauungsapparat gelangen; ist das nicht der Fall, dann wird auch die Ausnützung eine geringere sein, ebenso wie größere Fleischstücke schwerer vom Magen bewältigt werden. M. Rubner² stellte Untersuchungen an über die Ausnützung hartgesottener Eier im Darmkanal des Menschen und fand den prozentigen Verlust im Kot ähnlich wie den des Fleisches, nämlich

Verlust an Trockensubstanz	5.2 %
„ „ Stickstoff	2.9 %
„ „ Fett	5.0 %
„ „ Asche	18.4 %

Geringe Mengen des Dotters (das Nuklein) und des Eiweißes (die Keratinmembranen) sind in den Verdauungssäften nicht löslich.

Eigentümlich und noch nicht erklärt ist die Erscheinung, daß Eier schon in mäßiger Menge genossen, das Gefühl der Sättigung hervorrufen, was beim Genuß von Milch mit derselben Menge Eiweiß und Fett oder von Fleisch nicht der Fall ist (J. Munk).

¹ Vgl. H. Bornträger, Über d. Konservieren von frischen Eiern. Österr. Chem. Ztg. 1900. 3, 295. (Durchsichtig-, Hornartigwerden von in Wasserglas konservierten Eiern). — ² Ztschr. f. Biologie 1879. 15, 115.

Untersuchung und Beurteilung der Eier und Eierkonserven.

1. **Eier.** Die Untersuchung der Eier beschränkt sich nur darauf festzustellen, ob dieselben frisch oder alt bzw. verdorben sind. Hierzu dienen folgende Methoden: Frische Eier erscheinen in der hohlen Hand gegen das Licht gehalten durchscheinend, während alte, bebrütete dunkle Stellen zeigen. Alte Eier schwappen beim Schütteln, weil ein Teil ihres Wassergehaltes verdunstet ist. Frische Eier haben eine spez. Gew. von 1.0784—1.0942; durch Wasserverdunstung nimmt das spez. Gew. täglich um 0.0017—0.0018 ab. Eier mit dem spez. Gew. 1.05 sind mindestens drei Wochen alt; ist das spez. Gew. nur mehr 1.015, so zeigt das Ei in der Regel schon Fäulniserscheinungen. (O. Leppig¹). In einer 10 proz. Kochsalzlösung (spez. Gew. = 1.0733) sinken frische Eier unter, während ältere mehr oder weniger nahe an der Oberfläche schwimmen.

Nach dem Öffnen des Eies darf das Eiweiß nicht trübe und wolkig sein, sondern es muß klar und hell erscheinen. In länger aufbewahrtm Eiweiß können sich Ptomaine bilden.

2. **Getrocknetes Eiweiß** (albumen ovi siccum). Dasselbe stellt eine dem arabischen Gummi ähnliche, durchscheinende, hornartige Masse oder ein gelbliches, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das, in Alkohol unlöslich, mit Wasser eine trübe, fast neutrale Lösung gibt. Versetzt man 5 ccm der wäßrigen Lösung (1:1000) mit zehn Tropfen Salpetersäure, so scheidet sich beim Erwärmen geronnenes Eiweiß in Flocken aus.

Die Untersuchung des getrockneten Eiweißes umfaßt:

- a) die Bestimmung des Wassergehaltes (Trocknen von 2 g Substanz bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte);
- b) die Bestimmung des Aschengehaltes und der Aschenbestandteile (Chlor u. s. w.) nach bekannten Methoden;
- c) die Bestimmung der Stickstoffsubstanz nach Kjeldahl unter Anwendung von 0.3—0.4 g Substanz, Vorlage von 10—15 ccm Normal-Schwefelsäure etc.; siehe beim Fleisch!
- d) die Bestimmung des Fettgehaltes (Ätherextraktes) aus mit Gips eingetrockneter Substanz;
- e) die Prüfung auf unlösliche Bestandteile (Fibrin u. s. w.). Man löst 1 g lufttrockner Substanz in 50 ccm Wasser, bringt auf ein gewogenes Filter und wäscht (Saugpumpe!) mit Wasser, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Wiegen des unlöslichen Rückstandes;
- f) die Prüfung auf Fibrin. Man kocht 0.1 g zerriebenes Eiweiß mit 10 ccm verdünnter (30%) Essigsäure 5 Min. im Reagensglase; bei Abwesenheit von Fibrin erfolgt völlige Lösung, die auch auf Zusatz von 20 ccm Wasser oder Weingeist keinen Absatz gibt. Vorhandenes Fibrin bleibt ungelöst;
- g) die Prüfung auf Gummi, Dextrin, Gelatine, anormale Behandlung u. s. w. Man übergießt 1 g der lufttrocknen Substanz in einer Literflasche mit eingeriebenem Stöpsel mit 50 ccm Wasser und fügt nach dem Auflösen (nach 5—6 Stdn., Stehenlassen über Nacht), ohne vorherige Filtration so viel Jodjodkaliumlösung hinzu, als genau 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-

¹ Pharm. Ztschr. f. Rußland 1881, 171.

lösung zu binden vermögen. Nach 3 tägigem Stehen dieser Mischung soll beim Titrieren unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Stärkekleister als Indikator nicht mehr als 11 ccm und nicht weniger als 6.5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. 11 ccm entsprechen einer Jodabsorptionszahl von rund 110, 6.5 ccm einer solchen von rund 170. Die erhaltenen Werte sind auf wasserhaltige, wie auf wasserfreie Substanz zu berechnen;

h) die Prüfung auf Beimischung von Mehl geschieht mikroskopisch;

i) der Nachweis von Konservierungsmitteln wird nach den bei „Fleisch“ angeführten Methoden geführt.

Beurteilung. Der Wassergehalt liegt zwischen 7 bis höchstens 17.5 %; die Aschenmenge soll nicht mehr als 6 % betragen; der ätherlösliche Anteil beträgt 0.0345—0.0784 % und soll 1 % nicht überschreiten; die ätherische Lösung soll nicht gelb gefärbt sein (von Eigelb); es sollen nicht über 5 % in Wasser unlösliche Bestandteile vorhanden sein; das Präparat soll möglichst fibrinfrei sein; die Jodabsorptionszahl betrage, auf wasserhaltiges Eiweiß berechnet, 110—170, auf wasserfreies Eiweiß berechnet, 140—190.

Vergl. C. Dieterich-Helfenberg, Pharm. Ctrlh. 1897. N. F. 18, 224. 449; 1898. N. F. 19, 448. 789. 814; M. P. Carles (Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 102), Pharm. Ctrlh. 1897. N. F. 13, 667.

3. Eigelb. Das für technische Zwecke Verwendung findende flüssige Eigelb ist zu prüfen auf seinen Gehalt an Wasser (Eintrocknen mit Gips), Asche (in deren wäßrigem Auszug das Chlor bzw. Chlor-natrium durch Titration mit salpetersaurem Silber bestimmt wird), Fett in der mit Gips eingetrockneten Substanz, Stickstoffsubstanzen (nach Kjeldahl, oder 100 minus [Wasser, Asche, Fett] = Stickstoffsubstanz), auf eventuelle Beimischung von Mehl mikroskopisch. Vgl. auch die sub 2 aufgeführte Literatur! Über den Nachweis von Eigelb in Backwaren siehe bei „Mehlkonserven“!

3. Kaviar.

Unter Kaviar versteht man die von den häutigen und faserigen Teilen befreiten, braun bis schwarz gefärbten Eier der verschiedenen Stör- oder Acipenseriden.¹

Zur Gewinnung des Kaviars werden die aus der Bauchhöhle des Hausen etc. gewonnenen Rogen zunächst kräftig gepeitscht, um die Eier aus den umhüllenden Häutchen loszulösen; dann wird die Masse auf einem feinmaschigen Netze ausgebreitet und die Eier durch gelindes Drücken durch die Maschen getrieben, während die Häute und Fasern auf dem Siebe zurückbleiben. Die Eier werden in einem hölzernen Gefäße gesammelt und je nach der Jahreszeit mit mehr oder weniger Kochsalz (im August mit 4—12 kg, im Winter mit 4—6 kg Salz auf 100 kg) verrührt,² wobei nach und nach ein Anschwellen, Aufquellen der einzelnen Eier stattfindet. Je besser die Eier von den sie umhüllenden Häutchen gereinigt sind, desto weniger Kochsalz ist zu ihrer Konservierung nötig. Der fertige, beim

¹ Acipenser Huso, der Hausen; A. ruthenus, d. Sterlett; A. Sturio, gemeiner Stör. — ² Ungesalzenen Kaviar gibt es nicht.

Verrühren ein leichtes Geräusch, wie von bewegten Glaskörnern herrührend, verursachende Kaviar wird in Fäßchen aus Lindenholz¹ verpackt und als „frischer, körniger Kaviar“ versandt. Wird der Kaviar nach dem Salzen durch Pressen zwischen Brettern in einem Leinentuche von der Salzlake befreit, wobei etwa 25% der Eier zerquetscht wird und deren Inhalt mit der Lake abfließt, so bleibt der sog. „harte oder gepreßte Kaviar“ zurück, welcher ebenfalls in Fässer verpackt und versandt wird.

Der am wenigsten gesalzene und am wenigsten gepreßte, der aus den größeren Eiern des Hauses gewonnene, russische Astrachankaviar ist der beste und teuerste (ca. 20 Mk. p. kg). Der Elbkaviar wird aus den kleinkörnigeren Eiern des Störs (und anderer Fische) gewonnen und ist weniger geschätzt.

Der Kaviar enthält² etwa 38% Wasser, 31% Stickstoffsubstanz, 6% stickstofffreie organische Substanz, 16% Fett und 9% Mineralbestandteile.

Die Fischeier enthalten einen, dem Ovovitellin ähnlichen Eiweißkörper, das Ichthulin, welches, wie jenes, keine einheitliche Substanz, sondern Eiweiß (Vitellin) mit einem eisenhaltigen Nuklein und einem phosphorhaltigen Lecithin darstellt.

Die in den Fischeiern gefundenen Eiweißkörper von mehr oder weniger kristallinischer Beschaffenheit, die sog. Dotterplättchen sind mehrfach untersucht, doch ist die Frage, ob diese Gebilde reines Vitellin sind oder dessen obengenannte Verbindung mit Lecithinen oder Nukleinen, nicht geklärt.

Vergl. M. Gobley, Journ. de Pharm. et de Chim. 1850. 17, 401. — A. Valenciennes u. E. Fremy, Compt. rend. 1854. 38, 471. — F. Hoppe-Seyler, Mediz. chem. Untersuch. 1868, 215. 221. — G. Walter, Ztschr. f. physiol. Chem. 1891. 15, 477.

Kaviar hat wegen seines hohen Gehältes an Eiweißstoffen zwar einen hohen Nährwert, wird jedoch bei uns meist nur als ein den Appetit reizendes Genußmittel verwendet.

Fälschungen des Kaviars bestehen in Zusätzen von Öl, Sago, minderwertigen Fischeiern, Farbstoffen etc.; zufällige Beimengungen sind Haare, Sand u. s. w.

Untersuchung des Kaviars. Vor allem ist derselbe auf Aussehen, Geruch und Geschmack zu prüfen.

Die Reaktion desselben wird mit Lackmuspapier festgestellt:

Den Gehalt an freien Fettsäuren bestimmt man durch Ausziehen eines gewogenen Quantums Kaviar mit Äther und Titrieren des Auszuges mit alkoholischer $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge (Berechnung auf Ölsäure).

Den Kochsalzgehalt bestimmt man durch Auskochen einer gewogenen Menge Kaviar mit Wasser und Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung.

Auf freies Ammoniak prüft man noch W. Eber (Nebelbildung mit Salzsäure) vgl. S. 91, auf Schwefelwasserstoff mit Bleipapier.

Die Untersuchung von Kaviar auf dessen Gehalt an Wasser, Mineralstoffen, Stickstoffsubstanzen und Fett, sowie auf Konservierungsmittel, geschieht nach den bei „Fleisch“ angegebenen Methoden.

¹ In Fässern aus anderen Holzarten nimmt der Kaviar einen unangenehmen Beigeschmack an. — ² Siehe J. König, Chem. d. menschl. Nahr. u. Genußm. 1893. I, 217; L. Janke, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Hyg. 1894. 8, 40.

Beurteilung. Die Farbe des Kaviars ist dunkelgrau bis schwarz.

Guter Kaviar reagiert neutral. Bei gutem Kaviar sind alle Eier unverletzt, bei geringeren Sorten sind sie eingeschrumpft, zerdrückt, schmierig. Gute Ware ist geruchlos und von mildem, angenehmem Geschmack, minderwertige ist säuerlich und salzig, schlechte schmeckt sauer, schimmelig, faulig, bitter (von beigemischter Galle).

Die Grenze zwischen minderwertigem und ranzigem Kaviar scheint zwischen 4 und 4.5 % an freien Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) zu liegen.

Vergl. W. Niebel, Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1893. 4, 5. 21.

4. Milch.

Literatur: W. von der Becke: Die Milchprüfungsmethoden, Bremen 1882. — E. Duclaux, Le lait 1887. — W. Fleischmann: Das Molkereiwesen, Braunschweig 1879. — W. Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft, Bremen 1901. — F. J. Herz: Die gerichtliche Untersuchung der Kuhmilch, Neuwied 1889. — A. Hilger: Vereinbarungen, betr. Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln, Berlin 1885. — A. Hilger: Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf d. Gebiete d. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, Berlin 1886—1897 u. Ztschr. für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, 1898 und ferner. — W. Kirchner: Handb. d. Milchwirtschaft, Berlin 1881. — J. König: Die menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, Berlin 1889/93. — E. Pfeiffer: Die Analyse der Milch, Wiesbaden 1887. — H. Scholl: Die Milch, ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene, Wiesbaden 1891. — F. Stohmann, Die Milch- u. Molkereiprodukte, Braunschweig 1898. — P. Vieth: Milchprüfungsmethode und d. Kontrolle der Milch, Bremen 1879.

Die bakteriologische Untersuchung der Milch wird behandelt in: L. Adametz: Die Bakterien normaler und abnormaler Milch. Ctrbl. f. Bakter. 8, 109. — J. Clauß: Bakter. Untersuchung d. Milch. Dissertation. Würzburg 1889. — E. v. Freudenreich: Die Bakteriologie in d. Milchwirtschaft, Basel 1893. — Ferd. Hueppe, Über d. Zersetzung der Milch durch Mikroorganismen. Mittl. a. d. Kais. Ges.-Amt 2, 1884, und Deutsche mediz. Wochenschr. 1884, Nr. 48. — Löffler, Über Bakterien in d. Milch. Berl. klin. Wochenschr. 1887, Nr. 33 u. 34. — H. Scholl, Die Milch etc., Wiesbaden 1891.

Unter **Milch** verstehen wir ein Absonderungsprodukt der Milchdrüsen weiblicher Säugetiere.

Entstehung der Milch. Über die Entstehung der Milch herrschen verschiedene Ansichten. Einige (E. Kemmerich, F. W. Zahn) behaupten, daß die Milchdrüse die zur Bildung der Milch nötigen Stoffe unmittelbar aus dem Blute absondert und diese dann in die eigentlichen Milchbestandteile umwandelt, ohne selbst ihre Substanz zu verändern. Andere Forscher (Fürstenberg, C. Voit, R. Heidenhain) nehmen an, daß bei der Milchbildung die Milchdrüse selbst einem beständigen Zerfall unterworfen ist, die Drüsenzellen beständig abgestoßen werden

und eine Umwandlung in die Milchbestandteile (Kasein, Fett und Milchzucker) erfahren.

Für die letztere Ansicht, die Umwandlungstheorie, sprechen verschiedene Gründe. Erstens ist die Milchsekretion, die Menge derselben und das Mischungsverhältnis ihrer Bestandteile, nicht direkt von der Nahrung des Tieres abhängig, indem eine veränderte Fütterung nur eine verhältnismäßig geringe Veränderung der Milch zur Folge hat (G. Kühn); zweitens finden sich in der sog. Kolostrummilch in Zerfall begriffene Drüsenzellen vor; drittens sind in der Asche des Blutserums die Natronsalze vorherrschend, in der Asche von Geweben herrschen die Kalisalze vor; wäre die Milch ein Exsudat aus dem Blute, die Milchsekretion die Folge einer Diffusion des Blutserums, so würden wohl auch in der Milch die Natronsalze, nicht aber, wie es in der Tat der Fall ist, die Kalisalze vorherrschen; schließlich enthält das Kasein der Milch einen Körper, der nur den Zellkernen eigen ist, nicht dem Blutserum, das Nuklein.

A. Rauber¹ ist der Ansicht, daß die weißen Blutkörperchen, die Lymphkörper, das Material seien, aus dem die Milch entstände. Fett, Kasein und Milchzucker entstehen nach R.'s Anschauung nicht aus einer Umwandlung der Bläschenepithelienzellen, sondern die weißen Blutkörper diffundieren durch die Wandungen der Blutgefäße und von da in das Innere der Bläschenzellen, wo sich aus ihnen die genannten Milchbestandteile bilden. Nach Haidenhain² schwellen während der Dauer der Milchsekretion die Epithelzellen an und sind an dem dem Innern der Drüsenbläschen zugekehrten Ende mit Fetttropfchen erfüllt; nur diese Enden werden abgestoßen und lösen sich in der Milch auf, die Fetttropfen werden frei und es erfolgt Neubildung der betreffenden Zellenden, worauf dann wieder ein erneuter Zerfall eintritt.

B. Martiny³ nimmt an, daß nur ein kleiner Teil der Milch durch Zerfall der Milchdrüsenzellen gebildet werde, der weitaus größere Teil dagegen durch Absonderung aus dem durch die arteria pudenda zugeführten Blute, nach deren Abklemmung nach A. Röhrig⁴ die Milchabsonderung aufhört.

Nach Paul Bert⁵ wird der Milchzucker wahrscheinlich in der Leber gebildet und in den Milchdrüsen nur aufgestapelt.

Siehe noch S. Michaelis, Vorgänge bei d. Milchsekretion, Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1898. 8, 146; Milchztg. 1898. 27, 521.

Eigenschaften der Milch. Die Milch der verschiedenen Tiere stellt in frischem Zustande eine mehr oder weniger undurchsichtige, gelbliche oder bläuliche Flüssigkeit dar von eigentümlichen Geruch und mildem süßlichem Geschmack.

¹ A. Rauber, Über d. Ursprung der Milch, Leipzig, 1879. — ² Hermann, Hdbuch d. Physiologie, 5. Bd. I. T. 381. — ³ Milchzeitung 1885, 14, 817. — ⁴ Virchows Arch. f. pathol. Anat. 1876, 67, 119. — ⁵ Chem. Ztg. 1884, 8, 602.

Die Undurchsichtigkeit derselben ist durch die allseitige Lichtreflexion von den Fettkügelchen, sowie durch das Vorhandensein von suspendierten kalkhaltigen Kaseinhäutchen bedingt (Ch. A. Cameron¹).

Die Reaktion der Milch ist amphoter (F. Soxhlet²), d. h. sie reagiert zugleich sauer und alkalisch, färbt empfindliches blaues Lackmuspapier rot, rotes blau. Die Ursache hiervon liegt in der gleichzeitigen Anwesenheit von primären (sauer reagierenden) und sekundären (alkalisch reagierenden) Alkaliphosphaten.

Frische, amphoter reagierende Milch gerinnt nicht beim Kochen; die sich hierbei an der Oberfläche bildende Haut besteht aus geronnenem Kasein, das geringe Mengen anderer Milchbestandteile einschließt. (Austrocknung des Kaseins an der Oberfläche, Verlust des Quellungsvermögens.)

Beim Kochen nimmt die Milch den bekannten Kochgeschmack an und färbt sich gelblich (angehende Zersetzung des Milchzuckers; Laktokaramel?).

Läßt man Milch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so sondern sich die in ihr enthaltenen mikroskopisch kleinen Fettkügelchen (Rahm, Sahne) an der Oberfläche ab, während die untere fettarme Flüssigkeit eine bläuliche Farbe und ein höheres spezifisches Gewicht annimmt. Bei weiterem Stehenlassen bewirkt die durch die Tätigkeit von Bakterien (Zersetzung des Milchzuckers) entstandene Milchsäure die freiwillige Gerinnung der Milch, die Scheidung in einen festen (Kasein, Käsestoff, Dötsch, Ziger) und einen flüssigen Anteil (Serum, saure Molke), eine Lösung von Milchzucker, Eiweiß, Salzen und Milchsäure. Vor der freiwilligen Gerinnung tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem die Milch bei gewöhnlicher Temperatur noch unverändert erscheint, beim Aufkochen aber, und schließlich schon bei geringer Erwärmung plötzlich gerinnt, zusammenläuft.

Versetzt man frische, amphoter reagierende Milch mit Lab (Schleimhaut des vierten Kälbermagens) so gerinnt sie ohne Änderung ihrer Reaktion zu einer festen Masse (Käse), aus der sich eine gelbliche Flüssigkeit, die süße Molke auspressen läßt.

Die Wärmekapazität der Milch ist kleiner als die des Wassers und beträgt nach W. Fleischmann³ für Kuhmilch etwa 0.847, d. h. wenn man zur Erwärmung von einem Kilogramm Wasser von 0° auf 1° C. eine Wärmeeinheit gebraucht, so sind, um eine gleiche Milchmenge ebenso stark zu erwärmen, nur 0.847 Wärmeeinheiten erforderlich. Diese Zahl ist selbstredend keine konstante, sondern von der Zusammensetzung der Milch (Wasser und Trockensubstanzgehalt) wie auch von der Zusammensetzung der Trockensubstanz selbst abhängig. Die Milch

¹ Chem. News. 1892. 66, 187; Chem. Ztg. 1892. 16, Rep. 307. — ² Journ. f. prakt. Chem. (2). 1872. 6, 14. — ³ W. Fleischmann, Das Molkereiwesen, 37.

erwärmt sich demnach leichter, kühlt sich aber auch schneller ab als Wasser.

Beim Gefrieren wird die Milch entmischt; der größte Teil erstarrt, während ein kleinerer Teil flüssig bleibt; letzterer ist reicher an Trockensubstanz als ersterer.

Die Viskosität (Zähflüssigkeit) der Milch nimmt bei abnehmender Temperatur erheblich zu; kalte Milch adhärirt an den Gefäßwänden mehr als warme Milch. Außerdem ist dieselbe auch von dem Quellungsstande abhängig, in welchem sich das Kasein befindet; bei Mangel an phosphorsaurem Kalk erfolgt die Quellung nur unvollkommen, und die Milch ist zähflüssiger. Der Grad der Zähflüssigkeit einer Milch ist von großem Einfluß auf die Ausrahmung, da der Widerstand, den die Fettkügelchen in der Milch finden, in sehr zähflüssiger Milch ein ganz erheblicher ist.

Über das spezifische Gewicht der Milch siehe bei den einzelnen Milchsorten.

Bestandteile der Milch. Die hauptsächlichsten Bestandteile der Milch sind neben Wasser: Eiweißkörper, Fett, Milchzucker und Salze. Frischgemolkene Milch enthält noch Gase (CO_2 , O, N), deren Menge jedoch nach dem Verlassen des Euters bald abnimmt.

Die **Eiweißkörper** der Milch bestehen hauptsächlich aus Kasein, weniger aus Albumin.

Das Kasein, ein zu den (phosphorhaltigen) Nukleoalbuminen gehöriger Körper, befindet sich in der Milch nicht in gelöstem, sondern in gequollenem Zustande (F. Hoppe-Seyler¹), F. Soxhlet²; das beweist folgender Versuch von J. Lehmann³. Bringt man Milch auf eine poröse Tonplatte, so dringen die gelösten Substanzen (Milchzucker, Salze, Albumin) in dieselbe ein, während Fett und Kasein auf der Oberfläche zurückbleiben.

Das Kasein als solches ist in Wasser und ebenso in verdünnten Säuren unlöslich. Es hat nach F. Söldner⁴ den Charakter einer mehrbasischen Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, basische und neutrale. Die Salze sind in Wasser leicht löslich. In der Milch ist das Kasein als neutrales Kasein-Calcium vorhanden.⁵ Neutrale oder schwach saure Kaseinlösungen können gekocht werden, ohne daß sie koagulieren;⁶ erst ein Zusatz von Säure (Mineralsäure, Essigsäure, Kohlensäure), welche der Verbindung die Base entzieht, bewirkt eine Fällung des Kaseins.

¹ Pflügers Arch. f. Physiol. 1873. 7, 414. — ² Journ. f. prakt. Chem. 1872. 6, 41. — ³ Bericht über d. Sitz. d. Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. v. 7. Juli 1877. L. gründete auf dieses Verhalten eine Methode der Fett- und Kaseinbestimmung in der Milch. Siehe: Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1887. 17, 383. — ⁴ F. Söldner, Die Salze der Milch. Diss. Erlangen. 1888. — ⁵ Nutrose, sowie Plasmon sind Kaseinnatrium (W. Prausnitz u. H. Poda, Ztschr. f. Biol. 1900. 39, 277), Eukasin ist Kaseinammonium (E. Salkowski, das. 1899. 37, 401). — ⁶ Kaseinkalklösungen überziehen sich beim Kochen, wie die Milch, mit einer Haut. Siehe oben.

Das durch spontane Gerinnung (Milchsäuregärung) erhaltene Kasein ist identisch mit dem durch Essigsäurezusatz gewonnenen. (Renat. Kapeller.¹)

Aus einer neutralen Kaseinlösung oder aus der Milch wird das Kasein auch durch Kochsalz oder Magnesiasulfat ausgesalzen, wenn die Flüssigkeit völlig gesättigt wird. Metallsalze (Kupfer-, Zinksulfat, Alaun) fällen eine neutrale Kaseinlösung vollständig.

Wesentlich verschieden von dem durch Säuren ausgefallten „Säurekasein“ ist die bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Kalksalz (Calciumphosphat) mit Lab gewonnene Fällung, das „Labkasein“, von dem weiter unter die Rede sein wird.

Da Kaseinlösungen hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens die größte Ähnlichkeit mit Lösungen von Alkalialbuminaten zeigen, so ist es erklärlich, wenn schon bald die Frage, ob das Kasein mit Alkalialbuminat identisch sei oder nicht, Gegenstand wissenschaftlichen Streites wurde.

Bejaht wurde diese Frage schon 1841 von J. Scherer², ferner 1852 von N. Lieberkühn³.

Gegen die Identität machten F. Hoppe-Seyler und A. W. Zahn⁴ verschiedene Einwände.

F. Soxhlet dagegen⁵ nahm die Identität zwischen Kasein und Kalialbuminat als bewiesen an. Er sagt: Der Milchzucker verwandelt sich beim Stehen der Milch an der Luft oder durch Einwirkung von Lab in Milchsäure. Diese führt allmählich das neutrale Phosphat in saures über unter gleichzeitiger Bildung von milchsaurem Alkalisalz, wodurch die saure Reaktion der Milch neben der alkalischen immer deutlicher hervortritt. Die Menge des sauren Phosphates und des milchsauren Alkalis wächst immer mehr, die des neutralen Phosphates nimmt ab. Hat dies Verhältnis eine bestimmte Grenze (32 Mol. saures Salz auf 1 Mol. neutr. Salz) überschritten, so erfolgt die Gerinnung, indem das saure Phosphat dem Kalialbuminat das Alkalimetall entzieht. Dadurch wird eine entsprechende Menge sauren Phosphates wieder in neutrales zurückgebildet und im Moment des Gerinnens tritt die alkalische Reaktion der Milch neben der sauren wieder deutlich hervor. Auch die Labfällung sollte nach S. mit der Säurefällung identisch sein, indem erstere nicht durch ein spezifisches Ferment des Labs, sondern durch die dem Lab anhängende Milchsäure bewirkt werde.

Auf Grund neuerer Untersuchungen von Nasse, F. Hoppe-Seyler und N. Lubavin, A. Schmidt, W. Heintz, O. Hammarsten mußte jedoch diese Auffassung wieder fallen gelassen und angenommen werden, daß es sich bei der Gerinnung der Milch durch Lab nicht um eine Entwicklung von Milchsäure aus Milchzucker, sondern um eine spezifische Wirkung des Labs auf das Kasein handelt. Nasses Untersuchungen⁶ sprechen dafür, daß der Käsestoff die sein Verhalten in der Milch charakterisierenden Eigenschaften nicht der Gegenwart von Alkalisalzen, sondern vielmehr der von Erdphosphaten verdankt. Sie beweisen, daß die Gerinnung einer Kaseinlösung durch Lab nicht etwa die Folge einer Säurewirkung, sondern die einer spezifischen auch bei gänzlicher Abwesenheit von Milchzucker eintretenden Wirkung des Labs zuzuschreiben ist. Lösungen von Kali-, Natron- und Kalkalbuminat werden nämlich durch reines Lab gar nicht, auch nicht bei Gegenwart von Milchzucker, wohl aber durch gewöhnliches Magenschleimhautextrakt in Gegenwart von Milchzucker zum Gerinnen gebracht,

¹ Ren. Kapeller, Untersuchungen üb. d. Kasein. Diss. Dorpat 1874. —

² Ann. d. Chem. u. Pharm. 40, 19. — ³ Poggend. Ann. 86, 117. — ⁴ W. Fleischmann, Das Molkereiwesen (Otto Birnbaum, landw. Gew. 4 T.) 11. — ⁵ Journ. f. prakt. Chem. 1872. N. F. 6, 1. — ⁶ W. Fleischmann, l. c. 715.

und zwar allein infolge einer Säurewirkung, weil die Auszüge der Magenschleimhaut stets auch Milchsäureferment enthalten, welches den Milchzucker in Milchsäure überführt.

Hoppe-Seyler und Lubavin haben in Milchkasein stets Nuklein nachgewiesen, welches sich im Albumin niemals findet.

Nach A. Schmidt läßt sich aus der Milch durch Dialyse eine völlig alkalifreie Kaseinlösung herstellen, welche durch Ansäuern ganz gefällt wird; Kasein kann somit kein Alkalialbuminat sein.

W. Heintz hat nachgewiesen, daß die Labfällung nicht nur zu stande kommt bei Verwendung von milchsäurefreiem Lab, sondern sogar in alkalischer Lösung.

O. Hammarstens ausführliche Arbeiten,¹ welche später von M. Arthus und C. Pages bestätigt wurden, zeigen, daß das Labkasein ganz andere Eigenschaften besitzt als das Säurekasein. Eine Lösung von Säurekasein in Kalkwasser gibt, mit verdünnter Phosphorsäure neutralisiert, eine opaleszierende Flüssigkeit, in der das Kasein in gequollener oder gelöster Form vorhanden ist; eine gleiche Lösung des Labkaseins gibt beim Neutralisieren sofort eine starke Kaseinausscheidung. Die Lösung des Säurekaseins in Kalkwasser wird durch Lab nicht koaguliert; es entsteht aber sofort ein Niederschlag, wenn der Kaseinlösung vorher Calciumphosphat zugesetzt wurde, ein Beweis, daß der phosphorsaure Kalk bei der Koagulierung des Kaseins durch Lab eine bedeutsame Rolle spielt.

O. Hammarsten kommt zu dem Schlusse, daß das Lab direkt modifizierend auf das Kasein einwirkt, und daß sich aus dem Extrakte des Labmagens der Kälber ein Ferment isolieren läßt, welches Milch und milchzuckerfreie Kaseinlösungen fast augenblicklich koaguliert, dagegen Milchzucker nicht in Milchsäure überführt. Dieses Ferment verdient allein den Namen „Lab“ im Gegensatz zu den Labflüssigkeiten oder den gewöhnlichen Magenauflüssen, welche neben dem Lab auch noch andere Stoffe enthalten.

Durch die Vermittlung des Labs wird das in der Milch als neutrales Kalksalz gelöste Kasein in zwei neue Proteinkörper gespalten, das Parakasein und das Molkenweiße; ersteres, seiner Menge nach bedeutend überwiegend, ist, wie das Kasein, ein Nukleoalbumin, hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen (Alkalien oder Kalk) in Wasser lösliche Salze. Diese Parakaseinsalze haben aber große Neigung, mit löslichen Kalksalzen Doppelsalze zu bilden, die in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind. Die Milch, eine annähernd neutrale Flüssigkeit, enthält reichlich lösliche Kalksalze; es wird daher der Parakaseinkalk unmittelbar nach seiner Bildung sich mit anderen Kalksalzen verbinden und als festes Gerinnsel, Käse, abscheiden, während das in sehr geringen

¹ Malys Jahresb. f. Tierchemie 1872. 2 u. 1874. 4; O. Hammarsten, Zur Kenntnis des Kaseins u. d. Wirkung des Labfermentes, Upsala 1877; vergl. M. Arthus u. C. Pages, Untersuchungen über d. Labwirkung und die Koagulation d. Milch. Arch. de Physiol. 1890. 2, 331. 540; sowie Mém. soc. biol. 1891. 43, 131.

Mengen auftretende Molkenprotein in Lösung bleibt. Vgl. J. J. Ott de Vries und F. W. J. Boekhout, Beitrag zur Kenntnis der Labgerinnung. Landw. Versuchsst. 1901, 55, 221.

Zur Gewinnung des Molkenproteins erhitzt man das Filtrat von der Labfällung zum Sieden, filtriert, engt stark ein und fällt mit 96 proz. Alkohol. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und nochmalige Fällung mit Alkohol (H. Köster¹).

Neben dem Kasein sind in der Milch noch zwei andere Eiweißstoffe in geringerer Menge vorhanden, welche nach der Ausfällung des Kaseins neben dem Molkenprotein in den Molken gelöst zurückbleiben, das Laktoglobulin und das Laktalbumin; diese Körper hat J. Sebelien² eingehend studiert.

Hat man das Kasein aus der Milch durch Kochsalz vollkommen ausgesalzen und sättigt man sodann das neutrale Filtrat mit Magnesiumsulfat, so erhält man eine neue Eiweißfällung, die sich nach dem Reinigen als ein Globulin, Laktoglobulin erweist und die Eigenschaften des Serumglobulins teilt.³

Werden die Eiweißstoffe aus der Milch mit Ammonsulfat ausgesalzen, wieder in Wasser gelöst und nun aus dieser Lösung das Kasein mit Kochsalz, dann das Globulin durch Magnesiumsulfat abgeschieden, so kann man aus dem nun kasein- und globulinfreien, salzgesättigten Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure nochmals einen Eiweißkörper fällen, das Laktalbumin; dasselbe ist nach seiner Zusammensetzung dem Serumalbumin nahe verwandt und hat nachstehende Zusammensetzung:

52.19 % C, 7.18 % H, 15.77 % N, 23.13 % O, 1.73 % S.

Spezifische Drehung $\alpha(D) = -37^\circ$.

Hammarstens Kasein zeigt folgende Zusammensetzung:

53.0 % C, 7.0 % H, 15.7 % N, 22.65 % O, 0.8 % S, 0.85 % P.

Spezifische Drehung $\alpha(D) = -80^\circ$.

Das Vorhandensein anderer Eiweißkörper, insbesondere von Pepton und Albumosen, in der Milch ist mit Sicherheit nicht nachgewiesen. O. Hammarsten hält es für wahrscheinlich, daß die von einigen Chemikern beschriebenen Körper (das Laktoprotein von Millon und Comaille, die Albuminose von M. Bouchardat und A. Quevenne u. s. w.) nur Laboratoriumsprodukte, Zersetzungs- oder Umwandlungsprodukte der wirklichen Eiweißstoffe sind. E. Duclaux⁴ dagegen möchte annehmen, daß in der Milch nur ein Eiweißstoff, das Kasein, vorhanden ist, und daß dieses in verschiedenen Formen (fest, kolloidal, flüssig) auftreten könne.

¹ Malys Jahresh. d. Tierchemie 1881. 11, 15. — ² Ztschr. f. physiol. Chem. 1885. 9, 445 und Journ. of Physiol. 1891. 12, 95; vergl. auch O. Hammarsten, das. 1883. 7, 249; ferner R. Hewlett, Journ. of Physiol. 1892. 13, 798; M. Arthus, Arch. de Physiol. 1893, 673. — ³ Da Globulin auch durch Kochsalz, und zwar unvollkommen, gefällt wird, befindet sich auch ein Teil desselben in der Kaseinfällung. — ⁴ Sur le lait, Paris 1887.

Erwähnt sei noch, daß M. Siegfried¹ in neuerer Zeit aus der von Kasein, koagulierbarem Eiweiß und Erdphosphaten befreiten Milch durch Zusatz von Eisenchlorid einen nukleintartigen, P-haltigen Körper gefällt hat, der aus dem Eisensalz einer Phosphorfleischsäure besteht, die nicht mit der Phosphorfleischsäure des Muskels identisch ist.

Siehe noch: Carl Storch, Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper der Kuhmilch. Monatsh. f. Chem. 1899. 20, 837.

Wenn aus der Milch durch Fällung mit Kupfersulfat unter Einhaltung möglichst neutraler Reaktion alle Eiweißstoffe gefällt sind, so enthält das Filtrat stets noch Stickstoff; dieser gehört verschiedenen, wasserlöslichen Extraktivstoffen an, deren Natur nicht völlig klar ist. Sicher gehören hierher der Harnstoff — Kuhmilch soll 7—10 mg Harnstoff im Liter enthalten —, das Kreatinin, möglicherweise auch Xanthinbasen.

Vergl. A. Schmidt-Mühlheim, Über stickstoffhaltige Körper in der Kuhmilch. Pflügers Arch. 1883. 30, 379.

Das **Milchfett** ist in der Milch in Form mikroskopisch kleiner Tröpfchen (Milchkügelchen) vorhanden. Über den Bau dieser Milchkügelchen war man längere Zeit geteilter Ansicht. Wöhler, Mitscherlich, Alex. Müller, Fürstenberg, F. Hoppe-Seyler, W. Fleischmann u. a. nahmen an, daß die Fettkügelchen von einer äußerst zarten, unsichtbaren Kaseinhülle (Haptogenmembran) umgeben seien; sie begründeten ihre Ansicht damit, daß es sehr schwer sei, der unveränderten Milch mit Äther das Fett zu entziehen, wogegen dies nach Lösung der Kaseinmembran durch Alkalien oder Säuren leicht gelinge. Auch die Erscheinung, daß die Absonderung der Butter aus Milch eine geraume Zeit beansprucht, wurde dahin erklärt, daß durch die Bewegung im Butterfaß zunächst die feste Kaseinhülle zum Platzen gebracht werden müsse, bevor eine Vereinigung der Fettkügelchen vor sich gehen könne.

Babcock² nimmt an, daß die Fettkügelchen von einem Stoffe umgeben sind, den er das „Fibrin“ der Milch nennt. Andere Autoren dagegen (Bouchardat, Quevenne, Baumhauer, Quincke etc.) betrachten die Milchkügelchen als Fettkörperchen, um welche herum sich durch Molekular-Attraktion eine Schicht von Kaseinlösung oder einer dichteren Flüssigkeit gebildet hat.

Diese letztere Ansicht, welche hauptsächlich durch F. Soxhlet vertreten wird, ist heute wohl allgemein als die richtige angenommen. Nach Soxhlet³ ist die Milch eine Emulsion; künstliche Emulsionen von Alkalialbuminaten mit Fett oder Öl zeigen dasselbe Verhalten gegen Äther wie die Milch. Sollen die Fettkügelchen sich in Äther lösen, so muß zuvor eine Störung des Emulsionszustandes eingetreten sein.

Soxhlet zeigt, daß man der Milch alles Fett entziehen kann, wenn

¹ Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. 21, 373. — ² Amer. Dairyman; durch Milchztg. 1888. 17, 809. — ³ Landw. Versuchsst. 1876, 19, 118.

man dem Äther auf 3 Vol. 1 Vol. Alkohol zusetzt, der doch keine lösende Wirkung auf Kasein besitzt; man könnte nun aber annehmen, daß durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols eine Kontraktion des gequollenen Kaseins und damit ein Zerreißen der Haptogenmembran herbeigeführt werde. Versetzt man aber eine Milch mit Lab und läßt gerinnen, so ist man sehr leicht imstande, dieser Milch alles Fett durch Äther zu entziehen; in diesem Falle kann aber von einer lösenden Wirkung des Labs auf die Haptogenmembran oder von einer Sprengung der Kaseinhaut doch keine Rede sein. Schüttelt man ferner drei, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte, Portionen Milch mit Äther, Chloroform oder Benzin, so tritt in der ersten Portion eine Lösung des Fettes ein, in den beiden anderen Portionen nicht, obgleich Benzin und Chloroform ebenso gute Fettlösungsmittel sind als Äther. Wäre die Lösung des Fettes darin begründet, daß der Äther die von festen Kaseinhüllen befreiten Milchkügelchen erreichen kann, so müßten auch Benzin und Chloroform dieselben erreichen und lösen. Dies ist aber nicht der Fall. Daß der Äther allein das Fett löst, hat darin seinen Grund, daß dies Lösungsmittel eine Nebenwirkung ausübt, nämlich auf den Käsestoff wasserentziehend wirkt, den Quellungszustand desselben ändert und dadurch die Fettkügelchen einer Auflösung zugänglich macht. Benzin und Chloroform lassen den Käsestoff unberührt, den Quellungszustand desselben unverändert und können infolgedessen eine Lösung des Fettes nicht bewirken. Auch der Butterungsprozeß läßt sich ohne Annahme einer Kaseinmembran recht wohl erklären.

Durch mikroskopische Beobachtungen läßt sich nachweisen, daß die Fettkügelchen in der Milch auch bei Temperaturen, bei denen das MilCHFett an und für sich schon fest ist, noch flüssig sind, sich im sog. unterkühlten Zustande befinden; ferner, daß dieselben mit dem Fortschreiten des Butterungsprozesses ihre runde Gestalt verlieren und eine unregelmäßige Form annehmen, in den festen Zustand übergehen. Ein Liter frische Milch, zum Gefrieren gebracht, langsam wieder aufgetaut und bei 20° C. verbuttert, schied in zwei Minuten, ein Liter derselben Milch ohne vorheriges Gefrieren sofort bei 20° C. verbuttert, erst nach 11 Minuten Butterklümpchen aus. Der Butterungsprozeß besteht also in nichts anderem als in der Überführung der unterkühlten, flüssigen Fettkügelchen in den festen Zustand, veranlaßt durch mechanische Erschütterung, durch das Buttern.

Siehe auch V. Storch, Über den Bau der Milchfettkügelchen, Kopenhagen 1897. Referiert in Ztschr. f. Unters. Nahr. u. Genußm. 1898, 131. — H. Droop Richmond, Analyst 1900, 25, 225. (Entgegnung).

Das MilCHFett besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der höheren gesättigten Fettsäuren, der Palmifin- und Stearinsäure (feste Bestandteile des Fettes), und dem Glyzerid der ungesättigten Ölsäure (flüssiger Bestandteil des Fettes); ferner enthält dasselbe noch

geringere Mengen von Glyceriden der niederen flüchtigen Fettsäuren, der Butter-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin- und Myristinsäure, welche das Aroma des Fettes bedingen.

Außerdem ist im MilCHFett noch Lecithin (M. Gobley), Cholesterin (A. Schmidt-Mühlheim¹) und ein gelber Farbstoff nachgewiesen.

Der Schmelzpunkt des MilCHFettes liegt zwischen 28 und 33° C., der Erstarrungspunkt zwischen 19 und 24° C.

Für das MilCHFett ist der außergewöhnlich hohe Gehalt an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren charakteristisch. Über den Einfluß, welchen verschiedene Ernährungsbedingungen etc. auf das MilCHFett ausüben, siehe unter „Butter“.

Der **Milchzucker**, die **Laktose**, ein Kohlehydrat ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) ist ein charakteristischer Bestandteil der Milch. Derselbe bleibt nach der Abscheidung des Kaseins in den süßen Molken gelöst zurück, aus welchen er durch Eindampfen und Auskrystallisierenlassen oder durch Fällung mit Alkohol gewonnen werden kann.

Zur technischen Gewinnung des Milchzuckers² werden die süßen Molken — in den sauren Molken ist ein großer Teil des Milchzuckers in Milchsäure übergegangen — im Kleinbetriebe (der Sennereien in der Schweiz, Oberbayern und Tirol) über freiem Feuer zum Sirup eingedampft und dieser an kühlem Orte der Kristallisation überlassen. Der auskrystallisierte „Zuckersand“ wird dann noch einige Male mit möglichst kaltem Wasser gereinigt und nun der Raffinerie zugeführt.

Im Großbetriebe werden die süßen, mit Soda fast neutralisierten (damit der Milchzucker beim Eindampfen nicht durch Milchsäure invertiert wird — Molken in Vakuumkesseln auf 30–32° Beaumé (warm gemessen) eingeengt, sodann in eiserne Kristallisationskästen abgelassen und unter Abkühlung (Einsetzen in kaltes Wasser, Einhängen von Kühltaschen) zur Kristallisation aufgestellt. Der nach etwa 24 Stdn. in dem Sirup entstandene kristallinische Absatz wird mittels Zentrifugen abgeschieden.

Der ausgeschleuderte Sirup enthält noch etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Zuckergehaltes der Molken, welcher durch den Gehalt dieser an Salzen und Eiweiß am Kristallisieren verhindert war. Durch Erhitzen bis zur Kochtemperatur wird das Albumin ausgeschieden und mittels eines Siebes von der Flüssigkeit getrennt. Der zwischen Holzpressen ausgepreßte Albuminkuchen wird mit Kartoffeln, Rüben etc. vermischt als Futtermittel verwendet, oder zu Quarkkäse oder nach Marpmann mit Mehl zu Brot verarbeitet. Die von Albumin befreite Flüssigkeit wird wie oben zur Kristallisation eingedampft, die erkaltete breiige Masse mit kaltem Wasser gemischt und der noch auskrystallisierte Zucker durch Zentrifugieren gewonnen.

Die abgeschleuderte Flüssigkeit, welche noch lösliche Eiweißstoffe, Salze und nicht auskrystallisierten Zucker enthält, bildet das Rohprodukt zur Milchsäurefabrikation, wird auch als Futter oder wegen ihres hohen Gehaltes an P_2O_5 , Kali u. N, zu Düngungszwecken verwendet.

Der oben gewonnene Rohzucker wird zur Raffinierung in Wasser von 50° C. gelöst (Konzentration der Lösung 13–15° B.). Unter Zufügen von 0.2% Essigsäure (um noch vorhandene Eiweißstoffe zu fällen), von schwefelsaurer

¹ Pflügers Arch. f. ges. Phys. 1883. 30, 384. — ² Vergl. Gg. Zirn, Milchztg. 1895. 24, 481. 497.

Magnesia (um Phosphorsäure zu binden) und von Knochenkohle (welche die Masse entfärbt und Riechstoffe aufnimmt) wird die Flüssigkeit aufgeköcht und dann über eine Filterpresse geleitet, welche den ausgeschiedenen Niederschlag zurückhält.

Die abgelaufene Zuckerlösung wird im Vakuumapparat auf 35° B. eingekocht, in kupferne Kristallierkästen abgelassen und nach Abkühlung zentrifugiert. Die in der Zentrifugentrommel verbleibenden Kristalle sind das 1. Produkt. Die ausgeschleuderte Flüssigkeit wird zur Gewinnung des 2. Produktes, die von diesem getrennte zur Gewinnung des 3. Produktes eingekocht und wieder wie oben behandelt.

Der gereinigte Milchzucker besitzt schwach süßen Geschmack; er bildet weiße, rhombische Prismen mit 1 Molekül Krystallwasser, das er beim Erhitzen auf 130—140° C. verliert, bei weiterem Erhitzen geht er in eine braune, amorphe Masse über und erleidet eine Zersetzung (Bildung von Laktokaramel, $C_6H_{10}O_6$). Er ist in 6 T. kaltem, in 2.5 T. heißem Wasser löslich, in Alkohol, auch in Äther unlöslich. Das spez. Drehungsvermögen des Milchzuckers ist nach G. Schmöger¹ $\alpha(D) = +52^\circ, 53$. Milchzuckerlösungen zeigen Birotation, d. h. die unmittelbar nach dem Auflösen beobachtete Drehung ist eine größere, als die Drehung nach 24 stündigem Stehen.

Der Milchzucker reduziert alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Lösung), jedoch nicht so schnell wie der Traubenzucker; auch reduziert er Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung. Mit Bierhefe versetzt, vergärt er nicht, durch Milchsäureferment wird aber bald Milchsäuregärung eingeleitet, deren Hauptprodukt die Milchsäure ist.

Mit gewissen Schizomyceten geht er in Alkoholgärung über, wobei er nach E. Fischer² durch ein Enzym, die Laktase, in Glukose und Galaktose gespalten wird.

Als spezifische, regelmäßig in saurer Milch auftretende Milchsäuregärungserreger, Milchsäurebakterien, führt H. Scholl³ 10 Bakterien an, welche l. c. ausführlich beschrieben werden. Der eingeleiteten Milchsäuregärung gesellt sich, sowie eine gewisse Menge Milchsäure gebildet ist, besonders bei einer zwischen 30 und 35° C. liegenden Temperatur rasch die Buttersäuregärung zu, welche wieder durch andere Fermente eingeleitet wird.

Bisher wurde angenommen, daß nur Bakterien, nicht aber Sproßpilze (Hefen) eine Spaltung des Milchzuckers bewirken könnten, indessen gelang es G. Grotenfelt⁴, eine Saccharomycesart zu isolieren, welche ebenfalls Milch zum Gerinnen bringt; er nannte sie *Saccharomyces acidi lactici*.

Neben dem Milchzucker hat H. Ritthausen⁵ noch ein anderes Kohlehydrat in der Milch nachgewiesen, welches Ähnlichkeit mit Dextrin besitzt.

¹ Berl. Ber. 1880. 13, 1915. — ² Berl. Ber. 1895. 28, 1431. — ³ H. Scholl, Die Milch etc., Wiesbaden 1891, 27 u. f. — ⁴ Fortschritte d. Med. 1889, 121; Wochenschr. f. Br. 1889, 442. — ⁵ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 15, 348.

E. Marchand berichtet, daß die frische Milch gesunder Kühe stets freie Milchsäure enthalte; J. Soxhlet, Th. Henkel¹ und A. Scheibe² haben Zitronensäure als normalen Bestandteil der Kuhmilch nachgewiesen. Die Zitronensäure stammt nach Soxhlet und Henkel entweder aus dem Futter (Heu und Grünfutter) oder aus den bei der Zellulosegärung auftretenden Zerfallprodukten. Scheibe widerstreitet dieser Annahme und neigt zu der Ansicht, daß Zitronensäure ein spezifischer Bestandteil der Milch sei. Auch die Frauenmilch enthält Zitronensäure.

Die Asche der Milch enthält Calcium, Magnesium, Eisen, Kalium, Natrium, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelsäure.

Nach F. Söldner³ sind 36—56 % der in der Milch enthaltenen Phosphorsäure und 53—72 % des in der Milch enthaltenen CaO nicht im Serum gelöst, sondern in suspendiertem oder kolloidalem, nicht filtrationsfähigem Zustande vorhanden. Ein Teil des im Serum fehlenden Kalkes ist an Kasein gebunden, ein anderer Teil als ein Gemenge von Di- und Tri-Calciumphosphat suspendiert vorhanden.

Von Gasen wurden in frischer Milch nachgewiesen: freie Kohlensäure, Stickstoff und geringe Mengen Sauerstoff. E. Pflüger⁴ fand in Kuhmilch 0.1 % Sauerstoff, 7.5 % freie und 0.01—0.2 % gebundene Kohlensäure und 0.75 % Stickstoff.

Verschiedene Milchsorten.

1. Die Kuhmilch.

Chemische Zusammensetzung. Der Gehalt der Milch an den im vorhergehenden besprochenen Bestandteilen ist von verschiedenen Verhältnissen (siehe unten!) abhängig; es kann daher von einer konstanten chemischen Zusammensetzung des einzelnen Gemelkes einer Kuh im allgemeinen keine Rede sein. W. Fleischmann⁵ gibt für die in Deutschland herrschenden Verhältnisse folgende mittlere chemische Zusammensetzung der Tagesmilch größerer Kuhherden (15 und mehr Stück) und die Grenzen für die Mengen der einzelnen Bestandteile:

	Mittel:	Grenzen:
Wasser	87.75 %	87.5—89.5 %
Fett	3.40 „	2.7—4.3 „
Stickstoffsubstanz	3.50 „	3.0—4.0 „
Milchzucker	4.60 „	3.6—5.5 „
Mineralbestandteile	0.75 „	0.6—0.9 „

¹ Landw. Versuchsstat. 1891. 38, 143. — ² Landw. Versuchsstat. 1891. 38, 153; ref. Hilgers, Vierteljahrsschr. 1891. 6, 297. — ³ Landw. Versuchsstat. 1888. 35, 351. — ⁴ Pflügers Arch. 1869. 2, 166. — ⁵ W. Fleischmann, Lehrb. d. Milchwirtschaft 1901, 49.

H. Droop Richmond¹ erhielt bei der Untersuchung von über 14000 Milchproben im Mittel 12.67% Trockensubstanz, 3.74% Fett und 8.93% fettfreie Trockensubstanz (Grenzen: 12.26—13.05% Trockensubstanz, 3.30—4.06% Fett.)

Das spezifische Gewicht der Kuhmilch liegt gewöhnlich zwischen 1.029 und 1.033 bei 15° C.; seltener geht es auf 1.034. Der oben angegebenen mittleren Zusammensetzung (v. W. Fleischmann) entspricht ein spez. Gew. von 1.03165 bei 15° C.

Das Gewichtsverhältnis von Fett zur Stickstoffsubstanz ist das von 100:103.

Die Trockensubstanz, d. h. die Summe aller Milchbestandteile ohne das Wasser beträgt im Mittel 12.25%, ihr spez. Gew. bei 15° C. ist 1.334, ihr Fettgehalt im Mittel 27.75%.

Die fettfreie Trockensubstanz beträgt im Mittel 8.85% vom Milchgewicht; sie hat ein annähernd gleichbleibendes spez. Gew. von 1.6 bei 15° C.

Die größten Schwankungen weist der Fettgehalt, die geringsten das spez. Gew. der Milch und die fettfreie Trockensubstanz auf.

Die Asche der Kuhmilch hat nach J. König², M. Schrodt³ und W. Fleischmann⁴ folgende Zusammensetzung:

	König	Schrodt	Fleischmann
Kaliumoxyd	24.65%	25.42%	23.54%
Natriumoxyd	8.18 „	10.94 „	11.44 „
Calciumoxyd	22.42 „	21.45 „	22.57 „
Magnesiumoxyd	2.59 „	2.54 „	2.84 „
Eisenssesquioxyd	0.29 „	0.11 „	0.31 „
Schwefelsäureanhydrid	2.52 „	4.11 „	— „
Phosphorsäureanhydrid	26.28 „	24.11 „	27.68 „
Chlor	13.95 „	14.60 „	15.00 „
	100.88%	103.28%	103.38%
Ab Sauerstoff für Chlor		3.28 „	3.38 „
		100.00%	100.00%

In der Milch findet sich wahrscheinlich keine Schwefelsäure; die in der Asche auftretende ist wohl nur ein Verbrennungsprodukt der schwefelhaltigen Stickstoffsubstanz.

Siehe auch L. Vaudin, Über d. Gehalt d. Milch an Aschenbestandteilen etc. La laiterie 1897, 107; Mol. Ztg. 1897, 451.

Einflüsse auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Kuhmilch.

1. **Die Laktationsperiode.** Die Zeit, während welcher ein Tier fortdauernd Milch gibt, die Laktationsperiode, dauert im allgemeinen 300 Tage; ist diese Zeit vorüber, so „steht das Tier trocken“. Ausnahmsweise kommt es vor, daß vorzügliche Milchkuhe bis zum bevor-

¹ Analyst 1900. 25, 225. — ² Chemie der menschl. Nahr.- u. Genußm. II, 227. — ³ Landw. Versuchsstat. 1884. 31, 55. — ⁴ Ber. üb. d. Tätigk. d. milchwirtsch. Versuchsst. Raden 1881.

stehenden Kalben Milch geben und sogar fortgemolken werden müssen; in anderen Fällen verkürzt sich auch die Laktationsdauer. Die Milchabsonderung erreicht kurz nach dem Kalben ihren Höhepunkt und nimmt dann mehr und mehr ab, jedoch nicht gleichmäßig, sondern stoßweise. So lange die Kühe „frischmelk“ sind (etwa einen Monat), liefern sie das größte Milchquantum; sodann macht sich ein Zurückgehen der Milchmenge ungefähr im Verhältnis von 8:5 bemerkbar; diese Phase, während welcher sich jedoch die Milchmenge ziemlich auf der bestehenden Höhe erhält, dauert etwa $2\frac{1}{2}$ Monate, worauf dann abermals eine Minderung (5:2) und gewisse Konstanz für mehrere Monate eintritt, bis schließlich gegen Eintritt des Trockenstehens eine dauernde und gleichmäßige Verminderung der Milchmenge Platz greift.

Einige Tage nach dem Kalben zeigt die Milch (**Kolostrummilch**, **Biestermilch**) ein abnormes Aussehen und abnorme Zusammensetzung. Sie ist dickflüssig, von gelblicher Farbe, nicht amphoter, sondern alkalisch oder sauer; wegen ihres hohen Gehaltes an Eiweißstoffen gerinnt sie sehr leicht beim Kochen. Der Gehalt an Trockensubstanz ist etwa doppelt so hoch wie bei gewöhnlicher Milch; der Fettgehalt bleibt ziemlich normal, das Fett ist aber arm an flüchtigen Säuren.¹ Neben den Fettkügelchen zeigt das Kolostrum noch zahlreiche sog. Kolostrumkörperchen, kernhaltige, granulirte Zellen mit zahlreichen Fettkörnchen, die durch ein hyalines Bindemittel verbunden sind. Der Gehalt an Stickstoffsubstanzen ist sehr erhöht; die ungelösten Eiweißkörper überwiegen die gelösten um das 10—30fache. Die Menge des Albumins und des Kaseins ist ungefähr dieselbe, wie in normaler Milch; die Menge des Globulins aber beträgt etwa das 2—4fache des Kaseins.² Der Zuckergehalt ist gering; er besteht nicht aus Milchzucker, sondern wahrscheinlich aus Glukose. Der Gehalt an Salzen ist erhöht. Im Kolostrum finden sich reichliche Mengen von Lecithin und Cholesterin.

Die Zusammensetzung des Kolostrums ändert sich sehr bald; nach etwa 2 Tagen hat es die Zusammensetzung und Eigenschaften der gewöhnlichen Milch angenommen.

Nach W. Eugling³ zeigte das zuerst ausgemolkene Kolostrum von 22 Kühen folgende chemische Zusammensetzung:

	Spez. Gew.	Trocken-Substanz	Fett	Kasein	Albumin	Zucker	Asche
Minimum .	1.058	24.34	1.88	2.64	11.18	1.34	1.18
Maximum .	1.079	32.57	4.68	7.14	20.21	3.83	2.31
Mittel . .	1.068	28.31	3.37	4.83	15.85	2.48	1.78

¹ L. F. Nilson, *Malys Jahresber. d. Tierchemie* 1887. 17, 169; A. Pizzi, *Staz. Sper. Ital.* 1894. 26, 615; *Milchztg.* 1895. 24, 421. — ² J. Sebelien, *Ztschr. f. physiol. Chem.* 1889. 13, 171; Hugo Tiemann, *Inaug.-Diss. Straßburg* 1898; *Ztschr. f. physiol. Chem.* 1898. 25, 363. — ³ *Forsch. auf d. Geb. d. Viehh.* 1878, 92; W. Kirchner, *Handb. d. Milchwirtsch.* 34.

Mit dem Voranschreiten der Laktationsperiode nimmt der Gehalt der Milch an Trockensubstanz und N-substanz zu, der Gehalt an Fett und Milchzucker nimmt ab.

Vergl. W. Fleischmann, *Unters. d. Milch von 16 Kühen* . . . während der Dauer einer Laktation. Berlin 1891. Paul Parey. *Landw. Jahrbücher*, 1891. — Hugo Tiemann, *Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kolostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweißstoffe desselben*. Inaug.-Diss. Straßburg 1898; *Ztschr. f. physiol. Chem.* 1898. **25**, 363. — K. Hittcher, *Gesamtbericht über d. Untersuchung d. Milch von 63 Kühen*. Berlin. P. Parey 1899.

2. Alter der Kühe. Nach W. Fleischmann liefern die Kühe, entsprechend der Energie des Stoffwechsels, welche bei Kühen im 10. und 11. Jahre ihren Höhepunkt erreicht, im Mittel nach dem 6. Kalben — die Kühe werden meistens im 3. Jahre milchend — den höchsten Milchertrag. Je reichlicher die Milchabsonderung, desto geringer die Trockensubstanz.

3. Geschlechtsleben. Die Brunst ist meist ohne wesentlichen Einfluß auf die Milchabsonderung; doch wurde schon Abnahme der Milchmenge, Verringerung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes, Neigung der Milch zum Gerinnen beobachtet. Machen sich eingreifende Einflüsse auf die Milch bemerklich, so verlieren sich diese stets sehr bald (gewöhnlich nach 2 Tagen) vollständig.

Vergl. Backhaus, *Ber. d. landw. Instit. d. Universität Königsberg* 1899. **2**, 74; Biedermanns *Contrib.* 1899, 493.

Kastrierte Kühe behalten die Milch meist 18 Monate lang, oft auch mehrere Jahre hindurch. Bei Beurteilung des Einflusses der Kastration ist der Gesundheitszustand der Kühe vor der Operation zu berücksichtigen.

War die Kuh gesund, so wird die Milch nicht wesentlich geändert; eine fettreiche bleibt fettreich, eine fettarme bleibt fettarm. War die Kuh rinderig, so steigt der Fettgehalt. Die Milch kastrierter Kühe soll angenehmeren Geschmack besitzen (M. H. Lajoux¹).

F. Schaffer² beobachtete bei Milch von einer an Nymphomanie leidenden Kuh neben 14.78% Trockensubstanz einen abnorm hohen Gehalt an Albuminaten (4.50%) und an Milchzucker (5.72%) und infolgedessen ein abnorm hohes spezifisches Gewicht (1.0383).

4. Individualität und Rasse. Ohne eine kräftige Entwicklung der Milchdrüsen ist eine reichliche Milchabsonderung nicht denkbar, selbst nicht bei bester Fütterung; die Milchergiebigkeit einer Kuh und die Qualität der Milch ist in erster Linie und unmittelbar durch die Individualität, folglich mittelbar auch durch die Rasse (Gruppe von Einzelindividuen) bedingt. Daß verschiedenen Rassen eine verschiedene Disposition der Milchergiebigkeit oder zur Absonderung von Milch mit

¹ *Molk.-Ztg.* 1891. **5**, 19 u. f.; Hilger, *Vierteljahrsschr.* 1891. **6**, 157. —

² *Rep. anal. Chem.* 1884. **4**, 202.

spezifischen Eigentümlichkeiten, z. B. höherem Fettgehalt, innewohnt, ist unzweifelhaft.

Im allgemeinen liefern die Niederrungskühe mehr Milch als die Gebirgsschläge; die Milch der letzteren ist aber reicher an Fett und Trockensubstanz als die der ersteren.

W. Kirchner¹ fand bei drei Kühen verschiedener Rasse folgende Zahlen:

Milchmenge pro Jahr auf 500 kg Lebendgewicht berechnet kg	Trocken- substanz %	Fett %	N-haltige Substanz %	Milch- zucker u. Asche %
Bad. Simmenthaler 2281	12.68	3.73	3.47	5.48
Ostfriesische 3096	11.21	3.04	2.88	5.29
Jersey 2005	15.84	5.99	3.78	6.07

5. **Tägliche Schwankungen.** Die Milch einzelner Kühe bewahrt nicht von einem Tage zum andern die gleiche Beschaffenheit, sie ist täglich kleinen Schwankungen unterworfen in Qualität wie Quantität.

E. v. Borries² untersuchte die Milch zweier Kühe an 13 bzw. 9 aufeinanderfolgenden Tagen und erhielt folgende Schwankungen:

bei Kuh I (13 Tage)	Fett	3.94—5.44 %
	Trockensubstanz	11.83—14.25 „
bei Kuh II (9 Tage)	Fett	2.90—3.70 „
	Trockensubstanz	10.96—11.83 „

v. Borries führt die größeren Schwankungen bei Kuh I auf unregelmäßige Fütterung mit Buttermilch zurück.

In der Sammelmilch (Milch ganzer Stallungen) gleichen sich die Unterschiede zwar mehr aus, doch ist diesen Verhältnissen beim Vergleiche von Markt- und Stallproben Rechnung zu tragen.

6. **Melken; gebrochenes Melken; Melkzeit.** Bei kreuzweisem Melken der Zitzen wird mehr Milch und eine fettreichere Milch gewonnen, als bei einseitigem Ausmelken. (St. Richter³, S. P. Scharpless⁴).

Bei kreuzweisem Melken soll der Reiz auf die Milchdrüsen ein länger andauernder sein.

Die letztgemolkene Milch ist fettreicher als die zuerstgemolkene (A. Schmidt-Mühlheim⁵).

J. B. Boussingault⁶ ließ eine Kuh in sechs Abschnitten melken und erhielt folgende Zahlen:

¹ Milchztg. 1890. 19, 731; Jahresber. f. Agric. Chem. 1890. 13, 665. —
² Milchztg. 1880. 9, 285. — ³ Wiener landw. Ztg. 1887, 47. — ⁴ Milchztg.
 1877. 6, 215. — ⁵ Arch. f. d. ges. Physiol. 30, 602. — ⁶ M. Kirchner,
 Handb. d. Milchwirtschaft 44.

Portion	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Summe
Milchmenge in g	398	628	1295	1390	1565	315	5591
Spez. Gewicht	1.0339	1.0329	1.0325	1.0320	1.0312	1.0301	—
Trockensubst. %	10.47	10.75	10.85	11.23	11.63	12.67	11.27
Fett %	1.70	1.76	2.10	2.54	3.14	4.08	2.55
Nichtfett	8.77	8.99	8.75	8.69	8.49	8.59	8.72

Bei zweimaligem täglichem Melken ist die Morgen- und Abendmilch von ziemlich gleicher Zusammensetzung, wogegen bei dreimaligem Melken die Mittags- und Abendmilch gehaltreicher ist als die Morgenmilch.

Bei dreimaligem Melken ist auch der Gesamtmilchertrag höher als bei zweimaligem Melken.

Vergl. Hugo Kaull, Untersuchungen üb. d. Schwankungen in d. Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken. Ber. phys. Lab. u. Vers.-Anst. d. landw. Inst. d. Univ. Halle 1891, H. 8.; ref. Hilger, Jahresber. d. Agrikulturch. 1891. 14, 566. — S. M. Babcock, Einfluß des Melkverfahrens auf die Menge und Güte der Milch. Ann. Report of the State agric. Experim. Stat. of Wisconsin; ref. Hilger, Jahresber. f. Agrik. 1890. 13, 661. — Cotta u. Clark, Unterschied zw. Vor- und Nachmilch. Mol.-Ztg. 1889. 3, 217; Hilger, Vierteljahrsschr. 1889. 3, 135. — Edw. Ackermann, Über gebrochenes Melken. Chem. Ztg. 1901. 25, 1160.

7. Das Futter.

Reichliche und gesunde Nahrung vermehrt die Milchmenge und den Gehalt derselben an festen Bestandteilen, während die Milch bei ungenügender, schlechter Nahrung quantitativ und qualitativ geringer wird.

Die Untersuchungen von J. B. Boussingault, G. Kühn, E. Wolff und M. Fleischer¹ haben ergeben, daß das größte Gewicht den im Futter vorhandenen N-Substanzen, den Proteinkörpern beizulegen ist, daß es die Proteinkörper sind, welche eine qualitativ und quantitativ bessere Ausbeute an Milch bedingen. Eine einseitige Fütterung mit Fett (Ölkuchen) oder Kohlehydraten hat keinen Einfluß auf die Menge und Güte der Milch, denn zum Aufbau der Milchdrüsenzellen können nur die Proteinstoffe das Material liefern, nicht das Fett und die Kohlehydrate. Durch proteinreiches Futter kann man Kasein und Fett vermehren, eine einseitige Erhöhung des einen oder des andern Bestandteiles ist nicht möglich. Kasein und Eiweiß steigen gleichmäßig bei eiweißreicher Nahrung, der Milchzucker dagegen nimmt etwas ab.

Zwar gelang es G. Kühn durch einzelne Futtermittel (Palmkernkuchen, Palmkernmehl, Malzkeime, Roggenkleie) eine einseitige Steigerung des Fettgehaltes zu erzielen, allein es muß dies als eine Ausnahme bezeichnet werden. Bohnenschrot, das mindestens die gleiche Proteinmenge enthält, hat keine solche Wirkung.

Nach W. Kirchner², Heinrich³, Stutzer und Werner⁴ verhalten sich Kokosnußkuchen und Erdnußkuchen, nach M. Schrodtt und

¹ Journ. f. Landwirtschaft 1871, 1872, 1874, 1875, 1876, 1877. Sächs. landw. Ztg. 1875, 153. Die Versuchsstat. Hohenheim 1870, 35. Ann. de Chim. et Phys. (4) 9, 132. — ² Milchztg. 1878. 7, 465. — ³ Das. 1891. 20, 252. —

⁴ Landw. Jahrb. 1887, 819; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 1, 352.

v. Peter¹ Baumwollsaamenkuchen ebenso wie Palmkernkuchen, wogegen nach letzteren das Fleischmehl zwar die Milchmenge, nicht aber den Fettgehalt der Milch zu erhöhen vermag.

Juretschke² konnte einen scharf hervortretenden Einfluß der Fütterung mit Kokoskuchen auf den Fettgehalt der Milch nicht nachweisen. Auch Backhaus³ konnte durch Fütterung von Kühen mit Palm-, Erdnuß- und Baumwollsaatkuchen keine nennenswerte Beeinflussung des Fettgehaltes der Milch erzielen. F. Soxhlet⁴ dagegen fand, daß ein reichlicher Fettgehalt der Nahrung den Fettgehalt der Milch wesentlich vermehrt, wenn nur das Fett in leichtverdaulicher Form (Emulsion) gegeben wird. Märkers⁵ Versuche mit Palm- und Kokoskuchen bestätigen Soxhlets Angaben, zeigen aber, daß zugleich eine Verminderung der Milchproduktion eintrat. Die gleiche Beobachtung machte Fr. Falke.⁶ Nach E. Ramm und W. Mintrop⁷, S. Rohdin⁸, O. Hagemann⁹, E. Ramm¹⁰ übt fettreiches Futter keinen Einfluß auf den Fettgehalt der Milch aus. Nach V. Henriques und C. Hansen¹¹ steigt bei fett- oder ölreicher Fütterung die Milchmenge und der prozentische Fettgehalt der Milch in den ersten 5—8 Tagen, um dann in 10—15 Tagen auf den normalen Gehalt zurückzukehren.

Wasserreiche Futtermittel (Schlempe, Rübenschnitzel, Küchenabfälle etc.) können, im Übermaß gegeben, zwar eine größere Milchmenge, zugleich aber eine weniger gehaltreiche (fett- und kaseinarme) Milch liefern. B. Koch¹² konnte eine Erhöhung der Milchmenge durch gesteigerte Wasseraufnahme (infolge starker Salzgaben) und eine erhebliche Verminderung der Trockensubstanz und ihrer Einzelbestandteile nicht beobachten.¹³

Die Fütterung mit Abfällen ist nicht immer unbedenklich, da dieselben einen günstigen Nährboden für Mikroorganismen bilden, bei mangelnder Reinlichkeit im Betriebe leicht dem Verderben anheimfallen und dann, wie überhaupt alle in Zersetzung und Gärung befindlichen Stoffe die Gesundheit der Tiere schädigen und nachteilig auf die Milch einwirken können (Durchfälle der Kinder).

Manche Futtermittel (Steckrüben, Rapskuchen, Rübenblätter, Schlempe etc.) geben der Milch und der aus ihr gewonnenen Butter zuweilen einen unangenehmen Beigeschmack.¹⁴

Die Frage, ob die in manchen Futtermitteln (Schlempe, Sauerfutter etc.)

¹ Milchtztg. 1880. 9, 471. — ² Inaug.-Diss. Leipzig 1883. — ³ Journ. f. Landw. 1893. 41, 328. — ⁴ Milchtztg. 1896. 25, 652. — ⁵ Milchtztg. 1897. 26, 543. — ⁶ Habilitationsschr. Halle 1898. — ⁷ Milchtztg. 1898. 27, 513. — ⁸ Das. 1898. 27, 306. 323. — ⁹ Landw. Jahrb. 1899. 28, 485. — ¹⁰ Milchtztg. 1899. 28, 817. — ¹¹ Milchtztg. 1899. 28, 696. 708. — ¹² Journ. f. Landw. 1901, 49, 61. — ¹³ Das für den Körper bezw. die Milchdrüsen überflüssige Wasser wird durch die Niere fortgeschafft. — ¹⁴ Manchmal nimmt die Milch, besonders die warme, auch unangenehme Riechstoffe aus der Umgebung auf, z. B. Karbolgeruch aus desinfizierten Ställen. Siehe auch Th. Gruber, Die landw. Presse 1902. 29, 446.

enthaltenen flüchtigen Fettsäuren selbst in die Milch übergehen, wird von H. Weiske¹ verneint, sofern nicht zu große Quantitäten der organischen Säuren zur Aufnahme gelangen; diese Futtermittel sind aber reich an Spaltpilzen, welche die Stallluft infizieren und aus dieser beim Melken in die Milch gelangen (F. Soxhlet).

Plötzlicher Futterwechsel (von Trockenfutter zu Grünfutter und umgekehrt, Zugabe von Kraftfuttermitteln etc.) kann von wesentlichem Einfluß auf die Beschaffenheit der Milch sein. Der Einfluß macht sich aber erst in 5—6 Tagen, nicht innerhalb der Stallprobenfrist bemerkbar.

Sommermilch (Grünfutter) ist gehaltvoller als Wintermilch (Trockenfutter).

Verschiedene Wiesenpflanzen (*Colchicum auctumnale*, *Cicuta virosa*, *Conium maculatum*, *Euphorbiaceen*, *Ranunculaceen* etc.) enthalten giftige Stoffe, die in die Milch übergehen und Anlaß zu Vergiftungserscheinungen geben können.

Auf manche Individuen macht selbst die kräftigste Fütterung keinen Eindruck.

Siehe noch: W. Kirchner, Einfluß der Fütterung auf d. Fettgehalt der Milch. Vortrag. *Molk.-Ztg.* 1891. 5, 9; Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. 6, 3. — Lüttig, Der Einfluß der verschiedenartigen Futtermittel auf d. Beschaffenheit d. Milch. *Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Ges.-Pflege* 1892. 25, 235. — W. H. Jordan u. C. G. Jenter, Die Quelle des Milchfettes. New-York, Agricultural Experiment Station, Bulletin Nr. 132, 455 (1897); *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1898. 1, 333. — W. Caspari, Ein Beitrag zur Frage nach der Quelle des Milchfettes. *Arch. Physiol.* 1899, Suppl.-Bd. 267; *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1900. 3, 330.

8. Körperbewegungen (Zugvieh).

Mäßige Bewegung,mäßige Arbeit übt einen günstigen Einfluß auf die Milchabsonderung aus. Das Milchquantum nimmt ab, der Gehalt an Trockensubstanz und Fett nimmt zu.

Vergl. Th. Henkel, Üb. d. Einfluß anstrengender Bewegung auf d. Milchproduktion. *Landw. Versuchsstat.* 1895. 46, 329; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 495. — P. Dornic, Untersuch. ü. d. Einfl. d. Arbeit der Kühe. *Milchztg.* 1896. 25, 331; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. 11, 166. — Osc. Stillich, Die Arbeit d. Kühe. Leipzig, Hugo Voigt, 1896. Ref. *Milchztg.* 1896. 25, 545. — A. Morgen, Versuche mit Milchkühen über den Einfluß der Arbeitsleistung etc. *Landw. Versuchsstat.* 1898. 51, 117.

9. Temperatur- und Witterungsverhältnisse.

Plötzlicher Temperatur- und Witterungsumschlag (trockne Hitze, Regen und Kälte) kann eine abnorme Beschaffenheit der Milch (Abnahme des Fettgehaltes) bewirken. W. Kirchner² hatte Gelegenheit, den Einfluß zu beobachten, den ein sehr heftiger Schneesturm in der Nacht vom 25. auf den 26. Februar 1879 in Kiel auf die Milchsekretion von 5 Versuchskühen ausübte. Die Untersuchung der Milch ergab:

¹ *Ztschr. Spiritind.* 1889. 12, 8. — ² *Handb. d. Milchwirtsch.* 41.

	Spezifisch. Gew.	Milchertrag	Trocken- subst. ‰	Fett ‰	Prod. Fettmenge
25./2. Abends	1.0332	29.533 kg	11.742	3.189	0.9217 kg
26./2. Morgens	1.0328	27.822 „	11.313	2.979	0.7815 „
26./2. Abends	1.0327	30.455 „	11.691	3.183	0.9444 „

Vergl. Duncanson, Milchztg. 1895. 24, 601.

10. Gefrieren der Milch.

Beim Gefrieren der Milch findet eine Entmischung der Milch statt. P. Vieth¹, Kaiser und Schmieder², Henzold³. Vgl. S. 119.

Milchfehler.

Unter Milchfehler versteht man Veränderungen der Milch, welche diese für ihre Verwertung als Nahrungsmittel oder zur Herstellung von Milchprodukten unbrauchbar bzw. minderwertig machen. Sie können bedingt sein durch eine abnorme bzw. krankhafte Milchabsonderung oder durch Bakterientätigkeit.

1. **Blutige Milch.** Diese entsteht bei Kühen, welche an Euterentzündung leiden, infolgedessen ein Blutaustritt im Euter stattgefunden hat; solche Milch zeigt meistens rote Streifen und einen roten Bodensatz. Die gleiche Erscheinung soll nach Füttern von Wasserpfeffer (*Polygonum hydropiper*) oder Fichtennadeln auftreten können.

2. **Rasse oder salzige Milch** zeigt eine veränderte Zusammensetzung für alle Bestandteile, besonders ein Zurücktreten von Milchzucker; in der Asche treten die Phosphate zurück, wogegen die Menge des Kochsalzes erheblich vermehrt ist. Von Klenze⁴ führt diesen Milchfehler auf Folgen von Euterentzündungen zurück.

3. **Griesige, sandige Milch.** Aus bisher unbekannten Gründen scheidet sich innerhalb der Gänge, Kanäle und Milchbehälter des Euters phosphorsaurer Kalk in feinen Kristallen aus. Nehmen diese Ausscheidungen größere Dimensionen an, so können die Zitzengänge verstopft werden, Euterentzündungen entstehen, auch Milchsteine und Konkreme gebildet werden. (Fürstenberg⁵).

4. **Blaue Milch.** Das Blauwerden der Milch, längere Zeit nach dem Melken, ist nicht durch das Futter (*Rhinanthus*arten, *Polygonum*arten, *Melampyrum arvense* etc.),⁶ sondern durch Organismen, den *Bacillus cyanogenus* Hueppe,⁷ an den Enden abgerundete, lebhaft bewegliche Stäbchen, und Variationen dieser Spezies veranlaßt, welche den blauen Farbstoff, aber nur bei Gegenwart von Milchsäure abscheiden. Da der

¹ Milchztg. 1887. 16, 106 u. 1890. 19, 29. — ² Das. 1887. 16, 197. — ³ Das. 1886. 15, 461. — ⁴ Käseertechnik, 56. — ⁵ Fürstenberg, Die Milchdrüsen der Kuh, Leipzig 1868, 181. — ⁶ Nach Fütterung großer Mengen der Blumenbinse (*Butomus umbellatus*) soll die Milch schon beim Melken blau gefärbt erscheinen. — ⁷ Mittlgn. a. d. Kais. Ges.-Amt 1884. 2, 309; vergl. L. Heim, das. 1887. 5, 518; F. Lafar, Technische Mykologie, Jena 1897. 1, 136.

Bac. cyanog. selbst keine Milchsäuerung hervorzurufen vermag, ist in der blauen Milch stets auch der Milchsäurebacillus tätig. (Symbiose, d. h. notwendiges Zusammenleben mehrerer Arten zur Hervorrufung gewisser Erscheinungen). Man hat früher angenommen, daß die blaue Farbe durch Zersetzung des Milchzuckers zustande komme; H. Scholl¹ hält den Farbstoff für ein Farbsalz, das aus dem Kasein abgespalten wird, dessen Base Ammoniak und dessen Säure der Fettsäurereihe angehörig sein dürfte. W. Zangemeister² hat auf spontan blau gewordener Milch einen Spaltpilz, Bac. cyaneo-fluorescens, gefunden; dieser ist dem B. cyanogenus verwandt.

5. Rote Milch. Wenn normale Milch sich beim Stehenlassen langsam rötet, so ist dies durch Bakterien verursacht. Als solche Urheber der Rotfärbung sind bekannt: Micrococcus prodigiosus, Bacillus lactis erythrogenes, Sarcina rosea Menge.

Milch, welche durch den Microc. prodig. rot gefärbt wurde, zeigt nur auf ihrer Oberfläche rote Flecken, wogegen das Serum und das Kaseincoagulum farblos sind.

Bact. lact. erythrog. bewirkt eine totale Rotfärbung der Milch.

Bei Anwesenheit von Sarc. ros. ist die Färbung nicht gleichmäßig, sondern das Pigment ist in Streifen in der Milch verteilt.³

Siehe noch: Th. Gruber, Ctrbl. f. Bakteriologie. 1902 (II) 8, 457 (Bac. lacturubefaciens).

6. Gelbe Milch. Als Ursache der Gelbfärbung gekochter Milch wurde der Bac. synxanthus Schröter erkannt; in ungekochte Milch konnte der Bacillus nicht übertragen werden.⁴

7. Schleimige oder fadenziehende Milch. Dieser Milchfehler wurde früher auf den Genuß von Pinguicula (Alex. Müller) zurückgeführt. A. Schmidt-Mühlheim⁵ erkannte zuerst, daß sie durch Mikroorganismen veranlaßt sei. F. Hueppe, F. Löffler, L. Adametz, H. Weigmann u. a. haben dann später eingehendere Untersuchungen über die diese Milchzersetzen bewirkenden Organismen gemacht. Während diese Veränderung der Milch vielfach (in der Schweiz) gefürchtet ist, wird dieselbe in anderen Gegenden nicht nur gewünscht, sondern sogar künstlich hervorgerufen. (Bereitung der langen Milch in Norwegen, und des Edamer Käses).

Die Ursache des schleimigen Zustandes der Milch ist entweder auf eine Verquellung der Membran der betreffenden Bakterien zurückzuführen, oder es wird der Milchzucker in eine schleimige Substanz umgewandelt, oder endlich es wird die schleimige Substanz von den Bakterien aus dem Kasein der Milch abgespalten.

Zu den hierher gehörenden Bakterien sind zu zählen: der Coccus der schleimigen Milch Schmidt Mühlheim, Aktinobacter (Sternbakterie) von E. Duclaux, Bact. lactis viscosus von L. Adametz,

¹ Die Milch etc., Wiesbaden 1891. — ² F. Lafar, l. c. 138. — ³ Siehe F. Lafar, l. c. 128. — ⁴ Das. 130. — ⁵ Landw. Versuchsstat. 1881. 28, 91.

Micrococcus Freudenreichii von A. Guillebeau, *Streptococcus hollandicus*, der *Micrococcus* der langen Wei von H. Weigmann, endlich verschiedene sog. Kartoffel- oder Erdbacillen.¹

8. **Bittere Milch.** Ist die Milch schon beim Verlassen des Euters bitter, so wird dieser Fehler darauf zurückgeführt, daß entweder die Kühe altemelkend sind, oder an Euterentzündung leiden oder Bitterstoffe enthaltendes Futter erhalten haben. Tritt der bittere Geschmack erst beim Aufbewahren der Milch und mit begleitenden, tiefergehenden Zersetzungserscheinungen auf, dann ist der Fehler auf die Lebenstätigkeit von Bakterien zurückzuführen, und zwar nach F. Hueppe und H. Weigmann² auf die durch Bakterien bewirkte Umbildung von Eiweißstoffen in Peptone.

Die Fähigkeit, die Milch bitter zu machen, besitzen der *Bac. lactis amari* (Weigmann), der *Micrococcus* der bitteren Milch von Conn, der *Bac. liquefaciens lactis amari* von Freudenreich, sowie verschiedene Kartoffel- und Heubazillen.

9. **Käsige Milch.** Dieser Fehler wird wahrscheinlich durch verschiedene neben den Säuerungsbakterien vorhandene Bakterien und Pilze verursacht, welche ein labartiges und ein peptonisierendes Ferment enthalten, und solche, welche Gasbildung bewirken. Die Milch säuert nicht in normaler Weise, sondern das Kasein scheidet sich in größeren Flocken und Klumpen zusammengeballt aus.

10. **Seifige Milch,** zusammenfallend mit nicht gerinnender Milch oder nicht gerinnendem, schwer verbutterndem Rahm. Die einen unangenehmen, stechenden Geruch und einen seifigen Geschmack besitzende Milch gerinnt nicht bei längerem Stehen, sondern setzt einen schleimigen Bodensatz ab, während die überstehende Milch dünnflüssig und heller wird, häufig auch bitter schmeckt. Die Ursache dieser Erscheinung sind Bakterien, Schimmelpilze und Hefen, die ein „Lab und Pepsin“ ähnliches Ferment abscheiden.

11. **Milch kranker Tiere.** Auch die Milch von Kühen, die an bestimmten Krankheiten leiden (Tuberkulose, Maul- und Klauenseuche, Milzbrand etc.) ist oft mehr oder weniger abnorm. So fand A. Winter-Blyth³ z. B. in der Milch einer an Maul- und Klauenseuche erkrankten Kuh innerhalb 14 Tagen Schwankungen im Fettgehalt der Milch von 0.39—7.80%.

Infektion durch in der Milch vorhandene pathogene Bakterien. Der Milch kommt bei der Verbreitung infektiöser Krankheiten eine bedeutende Rolle zu, indem einerseits durch dieselbe manche tierische Infektionskrankheiten auf den Menschen übertragen werden können, andererseits aber auch die Milch als Transportmittel für Keime menschlicher Infektionskrankheiten dienen kann.

¹ Vergl. F. Lafar, l. c. 250. L. Adametz, Milchtzg. 1889. 18, Nr. 50. —
² Milchtzg. 1890. 19, 45. — ³ Chem. News. 1875, 224; Jahresber. f. Agrik. Chem. 1875/76.

Hirschberger¹ stellte durch Versuche an Meerschweinchen fest, daß Milch perlsüchtiger (tuberkulöser) Kühe in 20 Fällen 11 mal ansteckend wirkte. Nach H. C. Ernst² erwies sich die Milch von tuberkulösen Kühen in 28,5% aller Fälle infektiös, selbst in Fällen, wo eine Affektion des Euters noch nicht wahrzunehmen war. Nach anderen Forschern hat sich die Milch tuberkulöser Kühe bis zu 55% als infektiös erwiesen.³

Nach Kühnau⁴ beträgt aber die Anzahl der mit Tuberkulose behafteten Rinder in Deutschland mindestens 20% des Gesamtviehbestandes. K. Obermüller fand in 38% Berliner Milchproben Tuberkelbazillen.

L. Heim⁵ hat nachgewiesen, daß Tuberkelbazillen, auch in saurer Milch, 10—14 Tage infektiösfähig bleiben.

Tuberkelbazillen können direkt in der Milch enthalten sein, sie können aber auch erst nach dem Melken mit dem Kot der Tiere in die Milch gelangen.

Die Übertragung von Maul- und Klauenseuche, sowie von Milzbrand wird als erwiesen angenommen. (Bußenius und Siegel⁶.)

Auch die Verbreitung von Epidemien (Typhus, Cholera, Diphtherie) durch Milch ist öfter beobachtet worden.

R. G. Freeman⁷ berichtet, daß 53 Epidemien von Typhus, 26 von Scharlach, 11 von Diphtherie, 2 von Maul- und Klauenseuche durch Milch verbreitet waren.

Typhusbazillen können nach L. Heim (l. c.) und Hesse⁸ in saurer Milch bis zu 35 Tagen lebensfähig bleiben. Über Fälle der Verbreitung von Typhus durch Milch berichten Roth⁹, E. Almquist¹⁰, M. Wilkens¹¹.

Cholerabazillen bleiben in süßer Milch mindestens so lange lebensfähig, als diese im Haushalte aufbewahrt zu werden pflegt, selbst in saurer Milch vermögen sie sich einige Tage zu halten (L. Heim¹²). Nach den Mitteilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes hielten sich Cholerabazillen in sterilisierter Milch 10 Tage lang, in roher Milch waren sie nach 24 Stunden abgestorben.

Vergl. H. Weigmann, *Milchztg.* 1894. 23, 491 und F. Basenau, *Arch. f. Hyg.* 1895. 23, 170.

Diphtheriebazillen vermögen nach M. Schottelius und M. Ellerhorst¹³ in roher Kuhmilch gut zu gedeihen; in sterilisierter Milch entwickeln sie sich weniger stark.

¹ Bakt. Centralbl. 1890. 7, 5; *Molk.-Ztg.* 1889. 3, 437. — ² *Americ. Journ. of Med. Sciences* 1889, Nov.-Heft. — ³ Vergl. L. Rabinowitsch, *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1900. 3, 801. — ⁴ *Milchztg.* 1896. 25, 815. — ⁵ *Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt* 1889. 5, 305. — ⁶ *Milchztg.* 1897. 26, 73. — ⁷ *Milk as an agency in the conveyance of disease. Medical Record.* 1896. *Milchztg.* 1896. 25, 684. — ⁸ *Ztschr. f. Hyg.* 1889. 5, Heft 3. — ⁹ *Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Ges.-Pflege*, 21, Suppl. 39; 22, 238. — ¹⁰ *Ztschr. f. Hyg.* 8, Heft 1. — ¹¹ *Ztschr. f. Hyg.* 1898. 27, 264. — ¹² l. c. — ¹³ *Ctrbl. f. Bakt.* 1897. 20, 897; *Milchztg.* 26, 73.

Die Milch von kranken, mit Medikamenten behandelten Tieren kann unter Umständen Giftstoffe (Jod, Quecksilber, Blei etc.) enthalten; sie soll daher in der Regel nicht, oder wenigstens mit Vorsicht verwendet werden.

Konservierung der Milch.

Um der Milch, welche, sich selbst überlassen, sehr bald der sauren Gärung anheimfällt, gerinnt, eine längere Haltbarkeit zu geben, um ferner eine Infektion durch pathogene Keime zu verhüten, ist es nötig, die in der Milch vorhandenen Bakterien zu vernichten. Dies kann entweder durch den Zusatz chemischer Substanzen oder durch Erhitzen der Milch geschehen.

Von chemischen Konservierungsmitteln werden hauptsächlich verwendet: kohlensaures und doppeltkohlensaures Natron, Ätzkalk, Borax, Borsäure, Salicylsäure. Direkte Untersuchungen, welche A. Lazarus¹ über den Einfluß dieser Chemikalien auf das Bakterienleben, auf die Säurebildung und Gerinnung der Milch anstellte, lassen dieselben als nicht geeignete Konservierungsmittel erscheinen.

Soda und doppeltkohlensaures Natron (0.3 %; bei größerer Zugabe erhält die Milch einen seifigen Geschmack) wirken auf das Bakterienleben nicht hemmend; Soda und doppeltkohlensaures Natron binden die etwa vorhandenen freien Säuren der Milch, verdecken den Säuregeschmack und hindern durch Lösung etwa geronnenen Kaseins das Gerinnen der Milch beim Kochen oder bei längerer Aufbewahrung. Die Säurebildung wird aber nicht zurückgehalten, die Vermehrung mancher pathogener Keime, z. B. der Cholerabazillen, sogar begünstigt. Durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien wird der Milchzucker in Milchsäure und Kohlensäure zerlegt, bis ein bestimmter Säuregrad den Organismen die Bedingungen zu ihrer weiteren Entwicklung entzieht. Durch Zusatz von Soda oder Bikarbonat wird aber die Säure neutralisiert, die Stoffwechselprodukte werden beseitigt, die Bakterien können sich ungestört weiter entwickeln und wir erhalten eine Milch, die sehr viel Milchsäurebakterien enthält und deren Genuß, besonders bei Kindern, leicht Verdauungsstörungen (Diarrhöen) veranlaßt. Andererseits gedeihen in solcher alkalischen oder neutralen Milch auch Fäulnisbakterien sehr gut, sodaß unter Umständen schon in kurzer Zeit durch Zersetzung der Eiweißkörper giftige Alkaloide entstehen können.

Das konsumierende Publikum aber wird über die Frische und die reinliche Behandlung der Milch getäuscht und des einfachsten Erkennungsmittels für die verdorbene Beschaffenheit (Gerinnung) beraubt.

Ätzkalk entfaltet in den zulässigen Dosen (0.15 %) keine, Borax (0.4 %) nur geringfügige, das Bakterienleben hemmende Eigenschaften. Ein Zusatz von 0.1—0.2 % Borsäure, eine Menge, die aus Geschmacks-

¹ Ztschr. f. Hyg. 1890. 8, 207; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 137.

und sanitären Rücksichten nicht überschritten werden dürfte, ist für die Konservierung der Milch völlig wertlos.

Salicylsäure zeigt eine wesentlich energischere Bakterienhemmung; das Sauerwerden verzögert sich bei Zugabe von 0.075 % (größere Mengen beeinflussen den Geschmack) um etwa zwei Tage; Cholera-bakterien, nicht aber Typhusbazillen, gehen in dieser Lösung zugrunde. Es ist aber außerdem wohl auch noch unentschieden, ob nicht der tägliche Genuß salicylierter Milch auf den menschlichen Organismus, speziell den des Kindes, eine schädliche Wirkung ausübt (E. Vallin¹).

Das sicherste Mittel zur erfolgreichen Bekämpfung des Bakterienlebens in der Milch bietet das Erhitzen derselben. Ein 15 Minuten langes Erhitzen der Milch auf 75° (Pasteurisieren) sowie ein einige Minuten langes Aufkochen der Milch genügt, um alle in derselben vorhandenen pathogenen Keime und auch weitaus die größte Anzahl der Saprophyten, besonders die für die Kinderernährung so gefährlichen Milchsäurebakterien sicher abzutöten. Um eine völlige Vernichtung sämtlicher Keime zu erzielen, die Milch vollkommen zu sterilisieren, müßte die Milch auf ca. 120° C. erhitzt werden; bei dieser Temperatur tritt aber eine Änderung des Aussehens (Bräunung, Karamelbildung) und ein Verlust an Aroma ein. In der Praxis begnügt man sich daher mit Sterilisierungsverfahren, durch welche sämtliche vegetative Bakterienformen, sowie etwa vorhandene pathogene Bakterien sicher getötet, die Dauersporen aber, soweit sie nicht auch vernichtet sind, derartig in ihrer Entwicklungsfähigkeit abgeschwächt werden, daß sie bei Brutwärme erst nach etwa 5—8 Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Wochen ihre verderbliche Wirkung auf die Milch äußern.

Vom hygienischen Standpunkte aus muß von der Milch verlangt werden: daß dieselbe absolut keine pathogenen Bakterien und Fäulnis-erreger enthalte, auch die Zahl der Saprophyten eine möglichst geringe sei; daß die Haltbarkeit der Milch eine wesentlich längere sei; daß dieselbe noch völlig die Eigenschaften der frischen Milch besitze.

Es sind nun eine Reihe von sog. Milch-Pasteurisierapparaten konstruiert, welche bei Anwendung einer Temperatur von höchstens 75° C. eine Milch liefern sollen, die obigen Anforderungen entspricht. Nach den Untersuchungen von H. Bitter² wird aber von den meisten Apparaten das erstrebte Ziel nur unvollkommen erreicht, teils weil die Dauer des Erhitzens zu kurz ist, oder das Erhitzen zu ungleichmäßig geschieht, sodaß nicht einmal alle pathogenen Keime (Tuberkelbazillen werden erst bei einer 30 Minuten lang andauernden Einwirkung einer Temperatur von 68—69° C. getötet) vernichtet werden, teils weil eine Neuinfektion der pasteurisierten Milch vom Kühler und den Transportgefäßen nicht verhindert wird. H. Bitter und Seidensticker haben

¹ Rev. d'hygiène. Févr. 1897. — ² Ztschr. f. Hyg. 1890. 7, 240.

einen Apparat konstruiert, welcher die angedeuteten Übelstände beim Erhitzen wie beim Kühlen umgeht und eine Milch liefert, die allen oben genannten hygienischen Anforderungen genügt. Siehe auch: Neuhaus, Gronwald und Oehlmann, *Milchzeitung* 1891. 20, 434.

Zur Herstellung keimfreier Kindermilch im kleinen ist das bekannte Soxhletsche Verfahren — wenn es denjenigen, die damit umgehen, nicht an Reinlichkeit und Geschicklichkeit fehlt — wohl geeignet.

G. Gärtner (Gärtner's Fettmilch) zentrifugiert die mit gleichviel Wasser verdünnte Milch so, daß er Rahm von 3 % Fett erhält, daß also etwa gleiche Teile Magermilch und Rahm (Fettmilch) abfließen; diese Fettmilch wird dann sterilisiert oder aufgekocht und erhält noch einen Zusatz von 3.5—4 % Milchezucker.

Durch das besonders in Frankreich in letzter Zeit üblich gewordene Gefrierenlassen der Milch werden nach Bitter (l. c.) die Bakterien nicht getötet, sondern nur im Zustande des latenten Lebens gehalten. Wohl aber kann durch starkes Abkühlen der Milch direkt nach dem Melken ein bedeutend langsames Entwickeln der Keime, ein Hintanhalten der Säuerung erzielt werden.

Nach dem in den beiden letzten Abschnitten Gesagten ist die Forderung der Hygiene, daß dem Publikum eine mindestens von pathogenen Keimen freie Milch dargeboten werde, vollaufberechtigt. Da aber durch neuere Forschungen weiter nachgewiesen ist, daß auch in der Butter pathogene Bakterien sich längere Zeit lebensfähig erhalten können (H. Laser¹), so hat das Verlangen, daß auch die zur Herstellung von Butter bestimmte Milch zuvor keimfrei gemacht werde, gewiß nicht minder Berechtigung. Die Milch wird doch wohl größtenteils gekocht, die Butter aber wird roh genossen.

2. Die Frauenmilch.

Die Frauenmilch reagiert amphoter, wenngleich relativ stärker alkalisch als die Kuhmilch (G. Courant²).

Das spezifische Gewicht der Frauenmilch ist das gleiche wie das der Kuhmilch. Die Frauenmilch soll eine geringere Menge von Fettkügelchen enthalten als die Kuhmilch, die Fettkügelchen der Frauenmilch sollen aber größer sein.

Das Fett der Frauenmilch ist sehr arm an flüchtigen Säuren. Nach A. Pizzi³ beträgt die Meißelsche Zahl nur 1.42. Die flüchtigen Säuren enthalten nur Spuren von Buttersäure (E. Laves⁴).

Die Frauenmilch hat im Vergleich mit der Kuhmilch einen höheren Gehalt an Albumin im Verhältnis zum Kasein. Das Verhältnis zwischen

¹ Chem. Ztg. 1891. 15, 1201. — ² Arch. f. Physiol. 1891. 50, 109. — ³ Staz. Sperim. Ital. 1894. 26, 615; Milchztg. 1895. 24, 421. — ⁴ Ztschr. f. physiol. Chem. 1894. 19, 373.

Albumin und Kasein in der Kuhmilch ist 1:6, in der Frauenmilch 1:1. Das Kasein der Frauenmilch hat andere Eigenschaften als das der Kuhmilch. Durch Lab wird das Frauenkasein nur unvollständig zum Gerinnen gebracht; mit Säuren oder Salzen wird es nur schwer ausgefällt; in überschüssiger Säure ist der Kaseinniederschlag leichter löslich. Das Gerinnsel des Frauenkaseins ist feinflockig, das Kuhkasein fällt grobflockig und derb aus, infolgedessen auch die Verdaulichkeit des Frauenkaseins eine bessere ist als wie die des Kuhkaseins.

Nach A. Dogiel¹ wird das Kasein der Frauenmilch ebenso grobflockig ausgefällt wie das der Kuhmilch, wenn man die erstere auf den Salzgehalt der Kuhmilch gebracht hat.

Es ist indes wohl noch nicht sicher festgestellt, ob wirklich zwei verschiedene Kaseine vorliegen oder ob die Unterschiede durch die verschiedenen Salzgehalte und die verschiedene Konzentration der beiden Milchsarten bedingt ist.

Das durch Labfällung gewonnene Gerinnsel ist um so grobflockiger, je konzentrierter die Kaseinlösung, je höher der Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen und je größer die Acidität der Milch ist. Die Kuhmilch enthält aber doppelt so viel Kasein, sechsmal so viel Kalk und etwa dreimal so viel sauer reagierende Phosphate als die Frauenmilch.²

Nach von Szontagh³ und A. Wroblewski⁴ liefert das Frauenkasein bei der Pepsinverdauung kein Pseudonuklein, ist demnach kein Nukleoalbumin; nach Wroblewski ist aber die chemische Zusammensetzung der beiden Kaseine nicht die gleiche; er findet auch neben dem Kasein und Laktalbumin in der Frauenmilch noch eine schwefelreiche, kohlenstoffarme Proteinsubstanz, die er Opalisin nennt und vielleicht nichts anderes ist, als ein der Säurefällung entgangener Kaseinrest. Erw. Kobrack⁵ hat durch wiederholte Lösung und Fällung des Frauenkaseins ein Präparat erhalten, das dem Kuhkasein in seinen Eigenschaften völlig gleich ist; er glaubt, daß der bislang als Frauenkasein bezeichnete Körper eine Verbindung ist von einem dem Kuhkasein ähnlichen Nukleoalbumin mit einem basischen Eiweißkörper, vielleicht einem Histon oder Protamin.

Die Behauptung von P. Radenhausen⁶, daß die Frauenmilch überhaupt kein Kasein, sondern nur Albumin und geringe Mengen von Protoalbuminstoffen und Pepton enthalte, ist vielfach widerlegt worden. (E. Pfeiffer⁷, J. Schmidt⁸, A. Dogiel⁹, H. Struve¹⁰.)

Die Frauenmilch enthält mehr Milchzucker, aber weniger Mineralbestandteile als die Kuhmilch; sie ist reich an Nukleon.

Die quantitative chemische Zusammensetzung der Frauenmilch gibt J. König¹¹ wie folgt an (200 Analysen):

¹ Ztschr. f. phys. Chem. 1885. 9, 591. — ² Vergl. R. Neumeister, Lehrb. d. physiol. Chem. 1897, 627. — ³ Jahresber. f. Tierchem. 1892. 22, 168. — ⁴ Beiträge z. Kenntnis des Frauenkaseins. Inaug.-Diss. Bern 1894; Milchztg. 1899. 28, 249. — ⁵ Arch. f. Physiol. 1900. 80, 69. — ⁶ Ztschr. f. physiol. Chem. 1881. 5, 13. — ⁷ Berl. klin. Wochenschr. 1882, Nr. 44. — ⁸ Materialien zur Erklärung der Eigenschaften der Frauen- und Kuhmilch. Dissert. Moskau, 1882. — ⁹ l. c. — ¹⁰ Journ. f. prakt. Chem. 1883. 27, 249; 1884, 29, 70 u. 110. — ¹¹ l. c. 222.

	Wasser	Kasein	Albumin	Ges. N-subst.	Fett	Milchz.	Salze	In d. Trockensubst.		
								N. subst.	Fett	Stickst.
Min.	81.09	0.18	0.32	0.69	1.43	3.88	0.12	5.44	11.28	0.87
Max.	91.40	1.96	2.36	4.70	6.83	8.34	1.90	37.10	53.93	5.94
Mittel	87.41	1.03	1.26	2.29	3.78	6.21	0.31	18.15	30.02	2.90

Die Asche der Frauenmilch enthält nach König (4 Analysen):

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphors.	Schwefels.	Chlor
%	%	%	%	%	%	%	%
33.78	9.16	16.64	2.16	0.25	22.74	1.89	18.38

Vergl. auch die neueren Analysen von W. Camerer und F. Söldner¹, E. Pfeiffer², A. H. Carter und Droop Richmond³ u. a.

An Gasen fand E. Külz⁴ in 100 ccm Frauenmilch 1.07—1.44 cm Sauerstoff, 2.35—2.87 cm Kohlensäure und 3.37—3.81 cm Stickstoff.

Von Einfluß auf die Zusammensetzung der Frauenmilch sind:

1) Die Laktationsperiode. Die Kolostralmilch ist wesentlich

E. Pfeiffer⁵

Frauenmilch
[G. S. Gleditsch, C. 1928. I. 1884]

529 Proben, im Mittel

Fett 3.27 %
fettfreie N. Substanz 8.80 %

Mittel im 85. Proben (N. 6.38) 1.81 % Eiweiß
" " 117 " 0.29 % Asche

Milch der in Laktation kommt früher als
Asche ab. — Fett auf der ersten Laktationszeit
Folgt 35.9; R. M. Wollay-Zell 3.4; P. 2. 1.9;
Kirschner-Zahl 2.2

Monat

.52 %

an Milchzucker
zur 28. Woche,

Milch von drei
fand im Mittel:

tt Zucker Salze

39	6.07	0.24
46	6.71	0.39

er Gesamtgehalt

er. Das gleiche

256.

terregungen

g der Milch.

3. Die Ziegenmilch.

Die Ziegenmilch besitzt eine etwas gelbliche Farbe und ein eigen-
tümliches Aroma. In ihrem chemischen Verhalten steht sie der Kuhmilch
sehr nahe, sie enthält jedoch meistens mehr Fett und Albumin als die

¹ Ztschr. f. Biologie 1896. N. F. 15, 4. 535. — ² Ztschr. analyt. Chem. 1883. 22, 14. — ³ Hyg. Rundsch. 1898. 8, 648. — ⁴ Ztschr. f. Biol. 1896. N. F. 14, 180. — ⁵ Jahrb. f. Kinderheilk. 20, Heft 4. — ⁶ Compt. rend. 73, 119.

Fräuenleif
[G. S. Glesdon, c. 1928. I. 1884]

529 Proben, im Mittel

Fall 3.27 %

fallweise Z. Rückgang 8.80 %

Mittel im 85. Proben ($\overline{N} = 6.38$) 1.81 % Punkt

" " 117 " 0.29 % Apfel

Mit dieser der Relation nimmt Punkt 3
Apfel ab. - Fall auf der selben Relationzeit
Folgt 35.9; R. M. Wollay-Fall 3.4; P. 2. 1.9;
Kirschner-Fall 2.0

an
fa

ste
un

sch

Sc
Gu

de
Re

de

	Wasser	Kasein	Albumin	Ges. N-subst.	Fett	Milchz.	Salze	In d. Trockensubst.		
								N-subst.	Fett	Stickst.
Min.	81.09	0.18	0.32	0.69	1.43	3.88	0.12	5.44	11.28	0.87
Max.	91.40	1.96	2.36	4.70	6.83	8.34	1.90	37.10	53.93	5.94
Mittel	87.41	1.03	1.26	2.29	3.78	6.21	0.31	18.15	30.02	2.90

Die Asche der Frauenmilch enthält nach König (4 Analysen):

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphors.	Schwefels.	Chlor
%	%	%	%	%	%	%	%
33.78	9.16	16.64	2.16	0.25	22.74	1.89	18.38

Vergl. auch die neueren Analysen von W. Camerer und F. Söldner¹, E. Pfeiffer², A. H. Carter und Droop Richmond³ u. a.

An Gasen fand E. Külz⁴ in 100 ccm Frauenmilch 1.07—1.44 cm Sauerstoff, 2.35—2.87 ccm Kohlensäure und 3.37—3.81 ccm Stickstoff.

Von Einfluß auf die Zusammensetzung der Frauenmilch sind:

1) Die Laktationsperiode. Die Kolostralmilch ist wesentlich anders zusammengesetzt als die Milch in der späteren Zeit. E. Pfeiffer⁵ fand für den Eiweißgehalt folgende Zahlen:

1. Tag	3.—7. Tag	2. Woche	2. Monat	7. Monat
8.60 %	3.40 %	2.28 %	1.84 %	1.52 %

Während der Eiweißgehalt fällt, nimmt der Gehalt an Milchzucker stetig zu. Die Menge der abgesonderten Milch steigt bis zur 28. Woche, um dann zurückzugehen.

2) Der Ernährungszustand. Decaisne⁶ hat Milch von drei schlecht und drei gut genährten Frauen untersucht und fand im Mittel:

	Wasser	Eiweißkörper	Fett	Zucker	Salze
Schlechter Ernährungszustand	88.3	2.41	2.89	6.07	0.24
Guter Ernährungszustand	85.79	2.65	4.46	6.71	0.39

Bei dem schlecht genährten Individuum war somit der Gesamtgehalt der Milch, besonders aber der Fettgehalt ein sehr geringer. Das gleiche Resultat erhielten andere Forscher. Vgl. König l. c. I, 256.

3) Auch übermäßige Anstrengungen, Gemütsregungen der Stillenden sind von Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch.

3. Die Ziegenmilch.

Die Ziegenmilch besitzt eine etwas gelbliche Farbe und ein eigentümliches Aroma. In ihrem chemischen Verhalten steht sie der Kuhmilch sehr nahe, sie enthält jedoch meistens mehr Fett und Albumin als die

¹ Ztschr. f. Biologie 1896. N. F. 15, 4. 535. — ² Ztschr. analyt. Chem. 1883. 22, 14. — ³ Hyg. Rundsch. 1898. 8, 648. — ⁴ Ztschr. f. Biol. 1896. N. F. 14, 180. — ⁵ Jahrb. f. Kinderheilk. 20, Heft 4. — ⁶ Compt. rend. 73, 119.

Kuhmilch. Auf die Zusammensetzung und Menge wirken wie bei der Kuhmilch auch hier vor allem die Rasse und Individualität, sodann die Laktation, Fütterung u. s. w.

Bei der Ziege soll eine einseitige Vermehrung des Fettgehaltes der Milch durch entsprechende Ernährung leichter sein, wie bei der Kuh.

Die Annahme, daß die Ziegen weniger mit Tuberkulose behaftet seien, als das Rindvieh, Ziegenmilch daher zur Ernährung von Säuglingen besser geeignet sei, als Kuhmilch, erklärt F. Stohmann¹ für irrig.

Die Zusammensetzung der Ziegenmilch ist nach ca. 100 Analysen²:

	Spez. Gew. %	Wasser %	Kasein %	Albumin %	Fett %	Milchz. %	Salze %
Minimum	1.0280	82.02	2.44	0.78	3.10	3.26	0.39
Maximum	1.0360	90.16	3.94	2.01	7.55	5.77	1.06
Mittel	1.0305	85.71	3.20	1.09	4.78	4.46	0.76

4. Die Schafmilch.

Die Schafmilch ist noch reicher an Fett und Albumin als die Ziegenmilch. Bei der Schafmilch machen sich Rasse und Individualität besonders geltend. Auch beim Schaf ist eine einseitige Erhöhung des Fettgehaltes der Milch durch Ölfütterung nachgewiesen. Das Scheeren der Schafe hat eine Verminderung der Milchmenge zur Folge.

Vergl. Hucho, Milchztg. 1896. 25, 360.

Die Zusammensetzung der Schafmilch ist nach 32 Analysen³:

	Spez. Gew. %	Wasser %	Kasein %	Albumin %	Fett %	Milchz. %	Salze %
Minimum	1.0298	74.47	3.59	0.83	2.81	2.76	0.13
Maximum	1.0385	87.02	5.69	1.77	9.80	7.95	1.72
Mittel	1.0341	80.82	4.97	1.55	6.86	4.91	0.89

Schafmilch wird auch zur Käsefabrikation verwendet (Roquefort, Liptauer, Robiliono).

Siehe noch: C. Besana, Chem. Ztg. 1892. 16, 1519.

Verdaulichkeit der Milch.

Die Ausnutzung der Milch im menschlichen Darne ist eine etwas geringere als die des Fleisches.

J. Forster gab einem 4 Monate alten Kinde täglich 1217 ccm Milch mit 136,8 g Trockensubstanz; im Kot befanden sich 6,35 % der

¹ Die Milch u. Molkereiprodukte, S. 129. — ² J. König, l. c. 2, 250. — ³ J. König, l. c. 2, 252. — ³ Mittlgn. d. morph.-physiol. Ges. zu München 1878, 6. März, Nr. 3.

Trockensubstanz und 36.5 % der Asche mit 75 % des in der Milch enthaltenen Kalkes.

Bei Versuchen Cammerers¹ mit 10—12 jährigen Kindern war die Ausnutzung eine bessere: Eiweiß bis auf 4 %, Fett bis auf 2.8 %, Gesamttrockensubstanz bis auf 5.5 %.

Nach M. Rubners Versuchen² ist die Ausnutzung der Kuhmilch bei Erwachsenen eine geringere als bei Kindern; am schlechtesten wird bei Erwachsenen die Asche resorbiert. Mit der größeren Menge der zugeführten Milch nimmt auch die absolute Kotmenge zu, wobei sich jedoch die prozentige Ausnutzung der Trockensubstanz wenig ändert. Auch die absolute Menge von N, Fett und Asche im Kote wird bei Steigerung der Milchgabe erhöht; die prozentige Ausnutzung des N wird aber schlechter, die des Fettes und der Asche etwas günstiger.

Auch W. Praußnitz³ konstatiert, daß die Milch im Darms des Erwachsenen von allen animalischen und den meisten vegetabilischen Nahrungsmitteln am schlechtesten ausgenutzt wird. Die im Kote wieder ausgeschiedenen Bestandteile sind nach seinen Untersuchungen: Trockensubstanz 9.0 %; organische Substanzen 6.9 %; Stickstoff 11.2 %; Asche 37.1 %.

Auffallend ist es, daß die Ausnutzung der Milch im Darms des Erwachsenen durch Zugabe von Käse eine bessere wird.

Untersuchung der Milch; Nachweis von Verfälschungen.

Soll eine wirksame Kontrolle des Verkehrs mit Milch durchgeführt werden, so ist es in erster Linie notwendig, recht oft und recht viel Proben zu untersuchen. Da die chemische Analyse hierfür aber zu weitläufig und kostspielig ist, so ist eine häufige Vorprüfung einer großen Anzahl von Marktpuben durch geeignete Polizeiorane unbedingt erforderlich. Aufgabe dieser Organe ist es, Milch, welche in Geruch, Geschmack, Aussehen und sonstiger Beschaffenheit ein abnormales Verhalten zeigt, ferner Milch, deren spezifisches Gewicht, mit hinreichend feinen Laktodensimetern ermittelt⁴, abnorm erscheint, d. h. in Vollmilch bei 15° C. weniger als 29 und mehr als 33 Grade, in abgerahmter Milch weniger als 33 Grade zeigt, anzuhalten und von derselben möglichst schnell eine Probe zur näheren Untersuchung an die amtliche Untersuchungsstelle einzusenden.

Probeentnahme. Da die Milch sich nach einigem Stehen in eine fettreichere und fettärmere Schicht treunt, so ist ein gründlichen

¹ Ztschr. f. Biologie 1882. 18, 493. — ² Ztschr. f. Biologie 1879. 15, 130.

— ³ Chem. Ctrbl. 1889. 60, 602; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. 4, 141. —

⁴ Die nach den Angaben Soxhlets hergestellten Laktodensimeter sind von dem Mechaniker Joh. Greiner in München, Neuhauserstr. 49 zu beziehen.

Durchmischen erstes Erfordernis für ein richtiges Untersuchungsergebnis.

Auch beim Verkaufe sollte die Milch in den Transportkannen vor der Entnahme stets gehörig durchgeschüttelt oder durch wiederholtes Umgießen in ein anderes Gefäß gemischt werden.

Von der verdächtigen Probe soll $\frac{1}{2}$ Liter in eine bereitgehaltene, leere und reine Flasche von farblosem Glase eingefüllt, mit unbenutztem, reinem Korke verschlossen und versiegelt werden. Dem Händler ist auf Verlangen eine ebenso behandelte Probe zurückzulassen.

Mit der Probe ist der amtlichen Untersuchungsstelle gleichzeitig ein Begleitschreiben einzusenden, welches möglichst genaue Angaben enthält über Tag und Stunde der Entnahme, die äußere Bezeichnung des Gefäßes (ganze — abgerahmte Milch), die Menge der im Gefäße enthaltenen Milch, die gefundenen Laktodensimetergrade, Namen und Wohnort des Milchwählers sowie des Viehbesizers, im betreffenden Stalle übliche Melkzeiten, endlich etwaige vom Händler angegebene Gründe für die abnorme Beschaffenheit der Probe. Dies Schreiben ist von dem untersuchenden Polizeibeamten zu unterzeichnen.

Sofern nun nach dem Ergebnis der chemischen Analyse — um für die Beurteilung der Frage, ob und in welchem Grade eine Fälschung vorliegt, die erforderliche Grundlage zu gewinnen — die Vornahme einer Stallprobe veranlaßt erscheint, ist diese durch den Sachverständigen bei der Polizeibehörde in Anregung zu bringen.

Die **Stallprobe** besteht darin, daß in der Stallung, aus der die beanstandete Milch stammt, die Kühe, von denen die verdächtige Milch gewonnen sein soll, unter polizeilicher Aufsicht gemolken und aus der hiebei gewonnenen Milch dem Sachverständigen Proben zur Untersuchung und Vergleichung mit der beanstandeten Milch übergeben werden.

Für die Entnahme der Stallprobe gelten folgende Regeln:

1. Die Stallprobe ist innerhalb der nächsten 2—3 Tage nach der Entnahme der fraglichen Milch zu entnehmen und zwar unter polizeilicher Leitung oder in Gegenwart zweier Zeugen.

2. Dieselbe ist zu der im Stalle üblichen Melkzeit — womöglich zur gleichen Tageszeit, während welcher die beanstandete Milch gemolken wurde — vorzunehmen.

3. Die Stallprobe wird durch folgende Erhebungen eingeleitet:

- a) Anzahl der im Stalle vorhandenen milchenden Kühe;
- b) Anzahl der Kühe, welche die beanstandete Milch geliefert haben;
- c) Im Stalle übliche Melkzeiten.
- d) Art der Fütterung mit besonderer Berücksichtigung eines etwa stattgehabten Futterwechsels.
- e) Rasse, Nähr- und Gesundheitszustand der Kühe; Angabe der Zeit, welche seit dem letzten Kalben verflossen ist.

4. Die zum Melken und zur Milchsammlung dienenden Gefäße sind vor der Verwendung zu stürzen, um etwa in ihnen enthaltenes Wasser auszuleeren.

5. Jede Kuh ist vollständig auszumelken, wovon sich die anwesenden Kontrollorgane zu überzeugen haben.

6. Für die Probeentnahme ist die am Lieferungstage der beanstandeten Milch eingehaltene Sammelweise maßgebend.

Wird die Milch sämtlicher Kühe in einem Sammelgefäß gemischt, so ist nur eine Probe zu entnehmen.

Wird die Milch partienweise von mehreren Kühen gemischt, so ist von jeder Mischpartie eine Probe zu nehmen.

7. Die entnommene Durchschnittsprobe wird an Ort und Stelle auf ca. 15° abgekühlt und mit dem Laktodensimeter gemessen.

8. Die abgekühlten Proben werden in reine trockene $\frac{1}{2}$ Literflaschen gefüllt, mit reinen Korken verschlossen, sorgfältig verpackt und möglichst schnell dem Sachverständigen übermittelt.

Stammt die Milch von einer einzigen Kuh, so kann es (infolge der täglichen Schwankungen in der Zusammensetzung) unter Umständen nötig sein, mehrere fortlaufende Stallproben zu entnehmen.

Gegen die Zuverlässigkeit der Stallprobe gemachte Einwände wurden von Mader als auf unrichtigen analytischen Befunden beruhend zurückgewiesen. (Milchztg. 1894. 23, 11. Vergl. auch F. J. Herz, Mittlg. d. milchw. Vereins im Allgäu 1894. 5, 37; P. Vieth, Die neueren Massenfettbestimmungsverfahren f. Milch. S. 3).

Chemische Untersuchung der Milch.

Für die chemische Untersuchung der Milch sind eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen. Wir müssen uns damit begnügen, hier die gebräuchlichsten und besten Methoden kurz zu besprechen, im übrigen aber auf die einschlägige Literatur zu verweisen.

Der Entnahme der einzelnen Portionen für die Analyse hat

Abkühlung der Milch auf 15°C. Diese wird durch eine Wage (Fig. 4) durchgeführt. bei 15° C., der Milch in sog. 1.0 angibt; ermittelt, so kann II am Schlusse 26° am Laktodensimeter die Zahl 26, in von letzterer verbeider Kolonnen;

7. Ferner: Z. Ang. 42. 202 (1929)

Diese wird durch eine Wage (Fig. 4) durchgeführt.

bei 15° C., der Milch in sog. 1.0 angibt; ermittelt, so kann II am Schlusse 26° am Laktodensimeter die Zahl 26, in von letzterer verbeider Kolonnen;

Abkürzung des in der Pflanzkultur
aufgeführten - freidüngung, die in der Kultur
0.515°, in der Kultur 0.543-0.548° beträgt
100.

J. Krenn: L. Aug. 42. 202 (1929)



4. Die zum Melken und zur Milchsammlung dienenden Gefäße sind vor der Verwendung zu stürzen, um etwa in ihnen enthaltenes Wasser auszuleeren.

5. Jede Kuh ist vollständig auszumelken, wovon sich die anwesenden Kontrollorgane zu überzeugen haben.

6. Für die Probeentnahme ist die am Lieferungstage der bestandenen Milch eingehaltene Sammelweise maßgebend.

Wird die Milch sämtlicher Kühe in einem Sammelgefäß gemischt, so ist nur eine Probe zu entnehmen.

Wird die Milch partienweise von mehreren Kühen gemischt, so ist von jeder Mischpartie eine Probe zu nehmen.

7. Die entnommene Durchschnittsprobe wird an Ort und Stelle auf ca. 15° abgekühlt und mit dem Laktodensimeter gemessen.

8. Die abgekühlten Proben werden in reine trockene $\frac{1}{2}$ Literflaschen gefüllt, mit reinen Korken verschlossen, sorgfältig verpackt und möglichst schnell dem Sachverständigen übermittelt.

Stammt die Milch von einer einzigen Kuh, so kann es (infolge der täglichen Schwankungen in der Zusammensetzung) unter Umständen nötig sein, mehrere fortlaufende Stallproben zu entnehmen.

Gegen die Zuverlässigkeit der Stallprobe gemachte Einwände wurden von Mader als auf unrichtigen analytischen Befunden beruhend zurückgewiesen. (Milchztg. 1894. 23, 11. Vergl. auch F. J. Herz, Mittlg. d. milchw. Vereins im Allgäu 1894. 5, 37; P. Vieth, Die neueren Massenfettbestimmungsverfahren f. Milch. S. 3).

Chemische Untersuchung der Milch.

Für die chemische Untersuchung der Milch sind eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen. Wir müssen uns damit begnügen, hier die gebräuchlichsten und besten Methoden kurz zu besprechen, im übrigen aber auf die einschlägige Literatur zu verweisen.

Der Entnahme der einzelnen Portionen für die Analyse hat stets eine gründliche Durchmischung voranzugehen.

1. **Bestimmung des spezifischen Gewichtes.** Diese wird durch amtlich geprüfte Laktodensimeter, durch die Westphalsche Wage (Fig. 4) oder mittels des Pyknometers (Fig. 5) bei 15° C. ausgeführt.

Das Laktodensimeter ist ein Aräometer, welches bei 15° C., der Normaltemperatur, direkt das spezifische Gewicht der Milch in sog. Graden, d. h. unter Fortlassung der beiden ersten Ziffern (1.0) angibt; wurde das spezifische Gewicht bei anderer Temperatur ermittelt, so kann das wirkliche spezifische Gewicht aus den Tabellen I u. II am Schlusse direkt ersehen werden. Zeigt z. B. eine Milch bei 14° C. 26° am Laktodensimeter, so sucht man in der ersten Vertikalreihe die Zahl 26, in der ersten Horizontalreihe die Zahl 14 und geht nun von letzterer vertikal, von ersterer horizontal bis zum Durchschnittspunkt beider Kolonnen;

die hier stehende Zahl ist das gesuchte wirkliche spezifische Gewicht (25.8 bzw. 1.0258).

Das früher allgemein gebräuchliche Quevennesche Laktodensimeter gestattete wegen des geringen Abstandes der einzelnen Grade (2—3 mm) nur eine Ablesung von höchstens halben Graden; neuere Instrumente, wie solche von Soxhlet und im Kaiserl. Reichsgesundheitsamte eingeführt sind, haben einen Gradabstand von 8—10 mm, und jeder Grad ist nochmals geteilt, sodaß eine Ablesung von $\frac{1}{10}$ Graden leicht möglich ist. Nur diese letzteren Instrumente sind für die genaue Festsetzung des spezifischen Gewichtes zu verwenden.

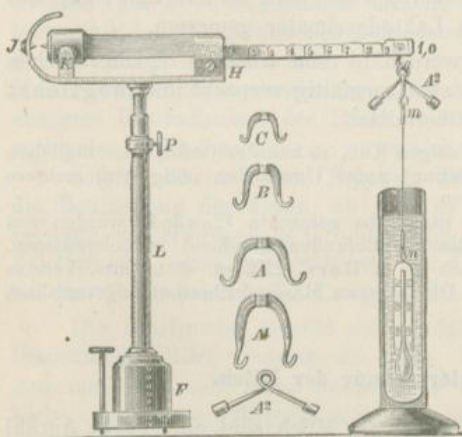


Fig. 4.

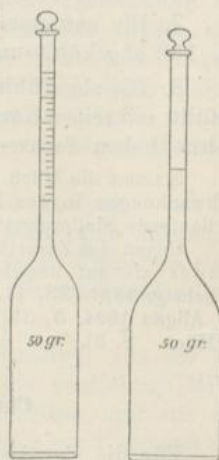


Fig. 5.

Die an älteren Apparaten sich vorfindenden Angaben über die Beschaffenheit der Milch, ob und in welchem Grade dieselbe gewässert oder abgerahmt, sind ohne jeden Wert.

Da die Milch nach dem Melken noch eine Kontraktion erfährt (A. Bouchardat¹, W. Fleischmann²), sei es infolge einer Quellung des Kaseins (G. Recknagel³), oder allmählicher Erstarrung des MilCHFettes (G. Schröder⁴) — nicht infolge Entweichens von Milchgase (Hofmann⁵) — so ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach 6—8 stündigem Stehen der Milch bei niedriger Temperatur zu wiederholen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes allein gibt keinen hinreichenden Beweis für die Reinheit bzw. Verfäl-

¹ Bouchardat, du Lait 1857, 7. — ² Fleischmann, Molkereiwesen 1875, 177. — ³ Milchtzg. 1883. 12, 419. — ⁴ Pharm. Ctrbl. 1884, 316. — ⁵ Wider die Nahrungsmittelfälscher 1881. 12, 179.

schung einer Milch; stets muß noch eine Fett- und Trockensubstanzbestimmung ausgeführt werden.

2. **Bestimmung der Trockensubstanz.**¹ Etwa 10 g Milch werden in einer Platin- oder Porzellanschale, oder praktischer in einem sog. Vogelschen Blechschiffchen² (Fig. 6), das nachher zum Zwecke der Fettbestimmung in einen Extraktionsapparat geschoben werden kann, mit ca. 15 g gewaschenem, ausgeglühtem, trockenem Quarzsande im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Um das Trocknen zu befördern, wird der Inhalt mit einem mitgewogenen leichten Glasstäbchen umgerührt und gelockert. Nach den deutschen Vereinbarungen wird bei ca. 105° im Lufttrockenschrank oder im Vakuumapparat bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Auch kann man sich des Soxhletschen Trockenapparates mit Glyzerinfüllung bedienen. — Die Bestimmung der Trockensubstanz wird stets doppelt ausgeführt.



Fig. 6.

3. Fettbestimmung.

a) Extraktion des im Vogelschen Schiffchen enthaltenen Trockenrückstandes mit wasserfreiem³ Äther im Soxhletschen Extraktionsapparate. Das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett wird noch 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und dann gewogen. (Auch aus der Gewichtsabnahme des wieder bei 100° getrockneten Schiffchens kann man das Fett berechnen).

Zum Eintrocknen der Milch behufs Trockensubstanz- und Fettbestimmung sind statt Sand auch Gips, Glaspulver, fettfreies Filtrierpapier (Adams, Anal. 1885, 46), fettfreie Watte (Th. Dietrich, Ztschr. angew. Chem. 1889, 413), Holzstoff (Sulfitstoff, Th. Gantter, Ztschr. analyt. Chem. 1887, 677), Asbest etc. empfohlen worden.

Nach Adams Methode werden 6–7 g Milch aus einer kleinen gewogenen und später zurückzuwägenden Spritzflasche auf einen horizontal ausgespannten, 50–60 cm langen und ca. 6 cm breiten,⁴ vorher mit Äther anhaltend extrahierten und getrockneten, fettfreien Filtrierpapierstreifen aufgespritzt. Nachdem der Streifen lufttrocken geworden, rollt man ihn leicht zusammen, unwickelt ihn mit einem feinen Platindraht, trocknet vorsichtig bei 100° und extrahiert ihn mit Äther.

b) Soxhlets aräometrische Methode.⁵

Prinzip: Schüttelt man eine genau bestimmte Menge Milch mit bestimmten Mengen Kalilauge und Äther, so löst letzterer alles in der Milch vorhandene Fett und nach kurzer Zeit sammelt sich die klare Ätherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Teil des Äthers bleibt

¹ D. i. die Summe aller Milchbestandteile nach Abzug des Wassergehaltes. — ² Dingl. Journ. 1880. 237, 59. — ³ Vergl. üb. d. Bestim. des Fettes in Fleischwaren S. 87. — ⁴ Unter Berücksichtigung der Größe des zur Verfügung stehenden Extraktionsapparates. — ⁵ Ztschr. d. landw. Vereins in Bayern 1880, 659 und 1882, 18.

zwar in der untenstehenden Flüssigkeit gelöst, dieser enthält aber kein Fett, da mit Äther gesättigtes Wasser keine Spur Fett löst. Das spezifische Gewicht der abgeschiedenen Ätherfettlösung steht aber im Verhältnis zu der aufgenommenen Fettmenge, sodaß man durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Ätherfettlösung den Fettgehalt derselben bzw. den der Milch genau bestimmen kann. Vergl. H. Timpe, Chem. Ztg. 1894. 18, 392.

Die Beschreibung der Methode können wir unterlassen, da jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben wird.

4. Berechnung des Fett- bzw. Trockensubstanzgehaltes.

W. Fleischmann¹ hat zwei Formeln angegeben, nach welchen man in-stande ist, aus spezifischem Gewicht und Fett die Trockensubstanz, andererseits aus spezifischem Gewicht und Trockensubstanz das Fett zu berechnen. Ist t = Trockensubstanz, f = Fett und s = spezifisches Gewicht, so ist:

$$1. \quad t = 1.2 \times f + 2.665 \frac{100s - 100}{s} \text{ und}$$

$$2. \quad f = (0.833 \times t) - \left(2.22 \frac{100s - 100}{s} \right)$$

$$3. \quad s = \frac{1000}{1000 - 3.75(t - 1.2f)}$$

Eine einfache, nicht weniger brauchbare Formel zur Berechnung des Fettgehaltes aus der Trockensubstanz und dem spezifischem Gewichte ist die von A. Halenke und W. Möslinger² veröffentlichte:

$$F = 0.8 \times t - \frac{s}{5},$$

in welcher s = Laktodensimetergrade bedeutet.

5. Berechnung des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz und des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz.

Das spezifische Gewicht der Milchtrockensubstanz = m berechnet man nach der Formel

$$m = \frac{t.s}{t.s - (100.s - 100)}$$

Der Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz = r ergibt sich nach der Formel

$$r = t - f.$$

6. Mineralbestandteile (Asche).

Veraschung von 10—20 g zur Trockne eingedampfter Milch unter Anwendung kleiner Flamme.

Die Reaktion der Asche reiner Milch ist schwach alkalisch.

Es ist zweckmäßig, die Milch zunächst mit etwas Essigsäure zu koagulieren, dann einzutrocknen und zu veraschen.

Einzelne Bestandteile der Asche (P_2O_5 , CaO , Cl etc.) werden nach bekannten Methoden bestimmt.

¹ Journ. f. Landw. 1885, 251. — ² Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Chem. 1886, 110.

7. Spezifisches Gewicht des Serums.

In ein Becherglas mit Glasstab bringt man 200—250 g Milch, stellt das Gesamtgewicht fest, gibt 2 ccm 20 proz. Essigsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade ohne Umrühren auf 55—60° C. Dann

zum Klären des Mischg. zur Luft. der Zuckerkant.

	<u>Kalkwasser</u>	<u>Kalkwasser</u>
Milch ccm	5	10
Kalkwasser ccm	150	150
Fehling I ccm	2	4
N. NaOH	1	2
NaF	0.2 g in 4 ccm H ₂ O	0.4 g in 10 ccm H ₂ O
H ₂ O ad	200	200

angewandt: 25 ccm Fehling I + 25 ccm Fehling II,
mit Natrium versetzen, + 100 ccm Kalkwasser, im Laugebad
auf Sieden ab 6' kochen lassen.

Die Klärung kann auch mit 20% Na₂WO₄ +
2/3 N H₂PO₄ erfolgen, das wird aber nicht so
gute Klarheit geben.

Vergl. noch J. König, Chem. d. Nahrungsm. 3. Aufl., 2. Bd., S. 274. —
A. Schloßmann, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. 22, 197.

9. Milchsucker.

Von dem bei der Bestimmung der Gesamt-Eiweißstoffe erhaltenen Filtrat oder von dem durch Koagulierung mittels Säuren erhaltenen zwanzigfach verdünnten Serum setzt man 100 ccm zu 50 ccm kochender Fehlingscher Lösung, erhält die Flüssigkeit 6 Minuten im Sieden und filtriert in bekannter Weise durch ein Asbeströhrchen etc.

¹ Ztschr. f. analyt. Chem. 1878. 17, 241. — ² Ein Überschuß am Alkali ist durch HCl auszugleichen. Eine kleine Probe des Filtrates darf auf Zusatz von NaOH keine Blaufärbung (Cu) und keine Trübung (Eiweiß) zeigen; die Probe wird dem Filtrat wieder zugefügt. — ³ Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. 13, 135. Hier findet sich eine Kritik anderer Methoden.

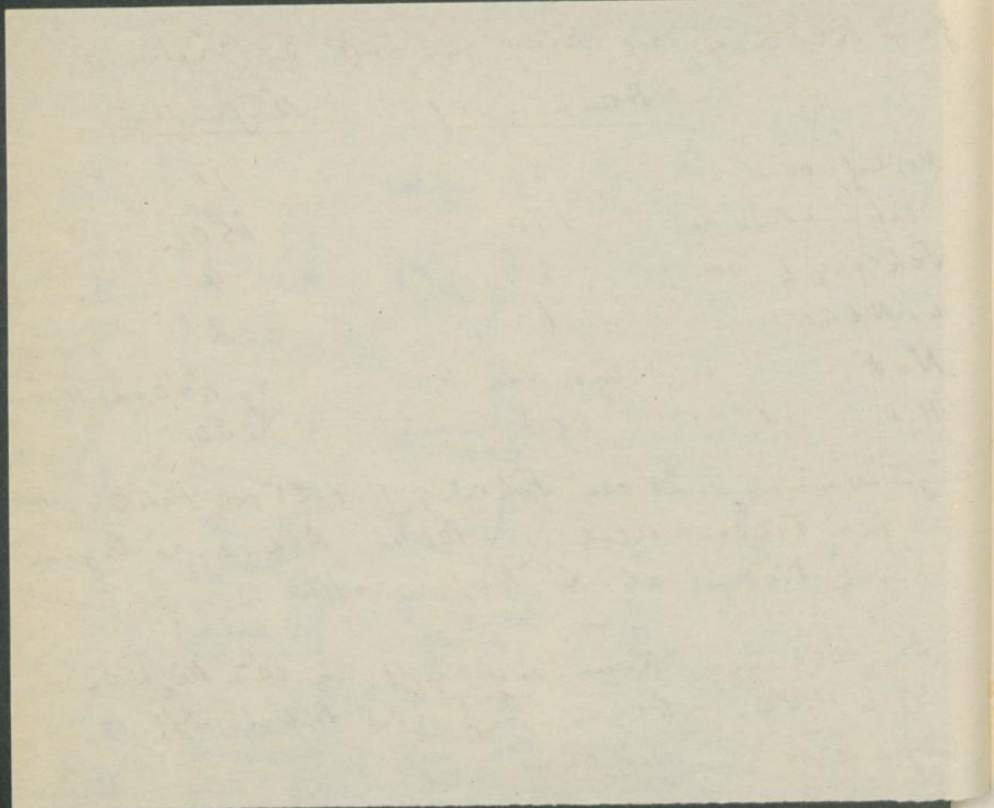
Im Filtrat wird man auf 40 fache
verdünnt; dann 100 ccm

zur Klärung des Mies zur Luft. der Gärkessel.

	<u>Ammoniak</u>	<u>Kupfer Sulf</u>
Mies 1000	5	10
Mies 1000	150	150
Fehling I 1000	2	4
n. NaOH	1	2
NaF	0.2 g in 400 cc H_2O	0.4 g in 1000 cc H_2O
H_2O ad	200	200

angewandt: 25 cc Fehling I + 25 cc Fehling II,
 zum Färben zugeben + 100 cc Wasser, um Lösung
 des Färbers ab 6' kochen lassen.

Die Klärung kann auch mit ca 10% NH_4NO_3 +
 $\frac{1}{3}$ n H_2PO_4 erfolgen, das wird etwas mehr
 voll klar wie oben.



7. Spezifisches Gewicht des Serums.

In ein Becherglas mit Glasstab bringt man 200—250 g Milch, stellt das Gesamtgewicht fest, gibt 2 ccm 20 proz. Essigsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade ohne Umrühren auf 55—60° C. Dann läßt man erkalten, füllt mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Gewicht auf, mischt gut und filtriert durch ein Faltenfilter. Das anfangs trübe ablaufende Filtrat wird nochmals auf das Filter zurückgegeben. — Im klaren Filtrate bestimmt man das spezifische Gewicht bei 15° mittels des Pyknometers. Oder man läßt die Milch, welche mit Milchsäurereinkultur oder einer Spur saurer Milch geimpft ist, an einem warmen Orte (Thermostat mit 26° C.) in geschlossener Flasche gerinnen, filtriert nach etwa 24 Stunden den Quarg ab und bestimmt im Serum das spezifische Gewicht.

8. Gesamteiweißstoffe.

a) In 10—20 g Milch wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Zum Auffangen des Ammoniaks werden 25 ccm $\frac{1}{2}$ N-H₂SO₄ vorgelegt. Vgl. S. 88. Durch Multiplikation des gefundenen N mit 6.37 erhält man die Menge der Gesamtstickstoffsubstanz bzw. Gesamteiweißstoffe.

b) Nach H. Ritthausen¹ werden 25 g Milch mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (34.63 g CuSO₄ in 1 Liter) und mit 6.5—7.5 ccm einer Kali- oder Natronlauge versetzt, welche 14.2 g KOH oder 10.2 g NaOH im Liter enthält. Die Flüssigkeit darf nach dem Absetzen schwach sauer oder neutral, aber nicht alkalisch reagieren.² Die klar gewordene Flüssigkeit wird durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt filtriert, der Niederschlag einige Male mit Wasser dekantiert, dann aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und samt dem Filter nach Kjeldahl verbrannt. Von dem gefundenen Stickstoff wird der des Filters abgezogen; die Stickstoffsubstanz wird wie oben durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs mit 6.37 berechnet.

Zur getrennten Bestimmung des Kaseins und Albumins verdünnt man nach J. Sebelien³ 10—20 g Milch mit einigen Volumen gesättigter Magnesiumsulfatlösung, sättigt dann mit dem Salze in Substanz, filtriert und wäscht den Niederschlag mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung aus. In dem Niederschlag bestimmt man nach Kjeldahl den N, und erfährt durch Multiplikation mit 6.37 die Menge Kasein (+ Globulin). Die Menge des Laktalbumins berechnet sich aus der Differenz zwischen Kasein und Gesamteiweiß.

Vergl. noch J. König, Chem. d. Nahrungsm. 3. Aufl., 2. Bd., S. 274. — A. Schloßmann, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. 22, 197.

9. Milchzucker.

Von dem bei der Bestimmung der Gesamt-Eiweißstoffe erhaltenen Filtrat oder von dem durch Koagulierung mittels Säuren erhaltenen zwanzigfach verdünnten Serum setzt man 100 ccm zu 50 ccm kochender Fehlingscher Lösung, erhält die Flüssigkeit 6 Minuten im Sieden und filtriert in bekannter Weise durch ein Asbeströhrchen etc.

¹ Ztschr. f. analyt. Chem. 1878. 17, 241. — ² Ein Überschuß am Alkali ist durch HCl auszugleichen. Eine kleine Probe des Filtrates darf auf Zusatz von NaOH keine Blaufärbung (Cu) und keine Trübung (Eiweiß) zeigen; die Probe wird dem Filtrat wieder zugefügt. — ³ Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. 13, 135. Hier findet sich eine Kritik anderer Methoden.

*für Fermentierung mit H₂O 40 fache
verdünnt; dann 100 ccm*

1 mg Kupfer ist annähernd 0.73 mg Milchzucker. Hilfstabelle V am Schlusse des Buches.

Vergl. A. Scheibe, Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch durch Polarisation und Reduktion. Ztschr. analyt. Chem. 1901. 40, 1. — Nach Sch. wird die Zuckerbestimmung in der Milch durch Kalksalze beeinflusst; er beseitigt diese durch Fluornatrium. — 25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser verdünnt, werden mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (69.28 g im Liter; Bestandteil d. Fehling'schen Lösung), dann mit 3.5–4 ccm Normalnatronlauge, und nun mit 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Fluornatrium versetzt, nach halbstündigem Stehen zu 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm Filtrat werden mit 50 ccm Fehling'scher Lösung gemischt und 6 Minuten im Sieden erhalten u. s. w.

Über die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers siehe am gleichen Orte.

10. Säuregehalt der Milch. Nach F. Soxhlet und Th. Henkel werden 50 ccm Milch mit 2 ccm einer 2 proz. Lösung von Phenolphthalein in Alkohol versetzt und mit $\frac{1}{4}$ Norm.-Natronlauge titriert, bis schwache Rotfärbung eingetreten ist.

Die Milch darf nicht mit Wasser weiter verdünnt werden. Für 100 ccm frischer Milch werden meist 7–9 ccm $\frac{1}{2}$ Norm.-Natronlauge verbraucht.

Unter einem Säuregrade versteht man bei der Milch die Anzahl Kubikcentimeter $\frac{1}{4}$ N-Lauge, welche zur Neutralisation von 100 ccm Milch erforderlich sind.

Nach E. Pfeiffer werden 10 ccm Milch mit 40 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ Norm.-NaOH titriert bis zur blassen Rosafärbung. Verbrauch ca. 2 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-NaOH.

1 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-NaOH = 0.009 Milchsäure.

H. C. Plaut¹ titriert 50 ccm Milch mit $\frac{1}{4}$ Norm.-Barytlösung.

11. Nachweis von Salpetersäure.

Natürliche Milch enthält keine Salpetersäure; es kann daher unter Umständen (bei Verwendung unreinen Wassers) der Nachweis von Salpetersäure einen Anhaltspunkt für stattgehabte Wässerung geben. Es müssen aber stets noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Wässerung der Milch mit Sicherheit behaupten zu können.

Der Nachweis der Salpetersäure geschieht nach Möslinger² in folgender Weise:

a) 100 ccm Milch werden unter Zusatz von 1.5 ccm 20 proz. Chlorcalciumlösung aufgeköcht und filtriert.

b) 20 g Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) gelöst und diese Lösung zu 100 ccm mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.

c) 2 ccm der Diphenylaminlösung (b) werden in ein kleines, weißes Porzellanschälchen gebracht. Dann läßt man von Filtrat (a) einen halben Kubikcentimeter tropfenweis in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze, ohne zu mischen, 2–3 Min. ruhig stehen. Erst dann führe man anfangs ganz gelinde Schwenkungen der Schale aus, überlasse wieder einige Zeit sich selbst u. s. w., bis die bei Vorhandensein von Salpetersäure zunächst auftretenden, mehr oder weniger intensiv blauen Streifen sich verbreitert haben und schließlich die ganze Flüssigkeit gleichmäßig mehr oder weniger intensiv blau gefärbt erscheinen lassen.

¹ Arch. f. Hyg. 1891. 13, 133. — ² Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. in Speier 1889, 82.

12. Schmutzgehalt der Milch.

Der durchschnittliche Gehalt der Milch an Schmutz beträgt etwa 10 mg im Liter. Zur quantitativen Bestimmung desselben schüttelt man die Milch nach Renk¹ tüchtig durch und gießt 1 Liter davon in einen hohen Zylinder. Wenn sich der Schmutz (nach etwa 2 Stunden) gesetzt hat, hebert man die über demselben stehende Milch bis auf etwa 30–40 ccm ab, füllt sodann mit reinem Wasser auf 1 Liter auf, läßt wieder absetzen und wiederholt das Absetzenlassen und Abhebern, bis das Wasser hell und klar bleibt. Dann filtriert man durch ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht oder extrahiert den Rückstand mit Alkohol und dann mit Äther, trocknet und wiegt denselben.

Siehe ferner: R. Eichloff, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1898. 1, 678. — P. Bohrisch und Ad. Beythien, das. 1900. 3, 319. — Alb. Schlicht, Volumetr. Best. d. Milchschnitzes. Das. 1900. 3, 343. — In jüngster Zeit ist von N. Gerber ein Apparat zur schnellen Bestimmung des Milchschnitzes konstruiert worden.

13. Nachweis gekochter Milch.²

Man läßt die Milch freiwillig gerinnen und erhitzt das klar filtrierte Serum zum Kochen. Gekochte oder bei hohen Temperaturen sterilisierte Milch bleibt hierbei klar, ungekochte Milch gibt eine starke, ein Gemisch von gekochter und ungekochter Milch eine weniger starke Ausscheidung von Albumin. M. Rubner³ trägt unter Schütteln so lange Kochsalz in die Milch ein, bis sich dasselbe ungelöst auf dem Boden des Gefäßes ansammelt, erwärmt auf 30–40° C. und prüft das Filtrat in obiger Weise.

Ungekochte Milch gibt mit frisch bereiteter Guajakintinktur und etwas Wasserstoffsuperoxyd Blaufärbung. (H. Schacht⁴, C. Arnold⁵, M. Dupony⁶.)

Fügt man zu roher Milch eine frisch bereitete Lösung von Diamidobenzol und einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt die Milch eine tiefblaue Färbung an. (H. Leffmann⁷.)

Setzt man zu 10 ccm ungekochter Milch 1 Tropfen 0,2 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen 2 proz. p-Phenylendiaminlösung und schüttelt stark um, so färbt sich die Milch tiefblau. (V. Storch⁸.)

14. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Soda und doppeltkohlensaures Natron. Nach A. Lazarus⁹ färbt sich eine Milch mit alkalischen Zusätzen (Soda, doppeltkohlensaures Natron, Borax, Ätzkalk) bei 1–2stündigem Erhitzen im weiten Reagenrohr im strömenden Wasserdampf braun bis braunrot.

E. Schmidt¹⁰ versetzt 10 ccm der fraglichen Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1:100). Reine Milch nimmt nur eine braungelbe Farbe an, mit Soda versetzte wird rosarot. (Kontrollversuch mit reiner Milch!)

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach Soxhlet-Scheibe¹¹ durch

¹ Münchener med. Wochenschr. 1891, Nr. 6 u. 7. — ² Wenn Viehseuchen herrschen, ist der Verkauf ungekochter Milch gesetzlich verboten. — ³ Hyg. Rundschau 1895, 1021. — ⁴ Arch. Pharm. 1842, 3. — ⁵ Das. 1881, 219, 41. — ⁶ Rép. de Pharm. 1897, 206; Pharm. Ctrbl. 1897, 38, 392. — ⁷ Analyst 1898, 23, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1898, 1, 650. — ⁸ Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1899, 2, 239. — ⁹ Ztschr. f. Hyg. 1890, 8, 229. — ¹⁰ Hilger, Vereinb. S. 56. — ¹¹ Hilger, Vereinb. S. 55.

Ermittlung des Kohlensäuregehaltes der Milchasche; die Asche natürlicher Milch enthält nicht mehr als 2 % CO_2 , wasserfreie Soda enthält 41.2 %.

b) Salizylsäure. Für den Nachweis von Salizylsäure kann das unter 7 gewonnene Serum oder ein Teil desselben verwendet werden, nachdem das spezifische Gewicht desselben bestimmt ist. Man schüttelt etwa 100 ccm mit Äther oder Äther-Petroläther (1:1) aus, verdunstet das Lösungsmittel, nimmt mit wenigen Kubikzentimetern Wasser auf und prüft mit verdünntem Eisenchlorid. — Auf diese Weise läßt sich 1 mg Salizylsäure in 100 ccm Milch noch völlig sicher nachweisen.

Nach Ch. Girard¹ werden 100 ccm Milch und 100 ccm Wasser von 60° C. mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand wie oben mit Eisenchlorid geprüft.

c) Borsäure. 100 ccm mit Kalkmilch alkalisch gemachte Milch werden eingedampft und verascht. Die Asche wird in Salzsäure gelöst und (wie bei Fleisch S. 94) auf Borsäure geprüft.

d) Benzoesäure. Nach E. Meißl² werden 250—500 ccm Milch mit etwas Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf etwa ein Viertel eingedunstet und unter Zusatz von Gipspulver zur Trockne verdampft; die trockne, gepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4 mal mit kaltem, 50 proz. Alkohol ausgeschüttelt. Die sauren alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Dieser Rückstand wird wieder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun mit Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers bleibt fast reine Benzoesäure zurück, welche in Wasser gelöst, mit einem Tropfen Natriumacetat und neutraler Eisenchloridlösung versetzt einen rötlichen Niederschlag von benzoesaurem Eisen gibt.

Siehe noch: G. Breustedt, Arch. Pharm. 1899. 237, 170.

e) Formaldehyd. Nach B. F. Thomson³ destilliert man von 100 ccm Milch 20 ccm ab und prüft das Destillat nach den bei „Fleisch“ S. 95 angeführten Methoden.

Vergl. K. Farnsteiner, Forschungsber. 1896. 3, 363, 369. Al. Leys, Journ. Pharm. Chim. 1899. [6.] 10, 108; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1899. 2, 867. — L. Grünhut, Ztschr. anal. Ch. 1900. 39, 329.

15. Nachweis von Mehl.

Da die Milch die Eigentümlichkeit hat, eine gewisse Menge freies Jod, das ihr in Lösung zugesetzt wird, zu binden und zu entfärben, so muß dieselbe erst mit Jod gesättigt sein, ehe die bekannte Blaufärbung eintreten kann. Zu 10 ccm Milch sollen 12—13 ccm $\frac{1}{100}$ Normaljodlösung zugesetzt werden.

16. Nachweis von Rohrzucker.

Molybdänsäure wird durch Rohrzucker, nicht durch Milchzucker reduziert.

¹ Ztschr. f. analyt. Chem. 1883. 22, 277. — ² Das. 1882. 21, 531. —

³ Chem. News. 1895. 71, 247; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 282.

10 ccm Milch werden mit 2 ccm gesättigter Ammonmolybdatlösung und 8 ccm Salzsäure (1:8) 5 Min. lang auf 80° C. erhitzt. Noch bei Anwesenheit von 0,4% Rohrzucker tritt Blaufärbung ein. (L. de Koningh.¹)

17. Untersuchung geronnener Milch.

Man schüttelt die Milch gut durcheinander und teilt dieselbe in 2 Portionen; die eine Portion filtriert man und bestimmt das spezifische Gewicht des Serums bei 15° C. Zu der anderen Portion gibt man $\frac{1}{2}$ ccm 25 proz. Ammoniak, schüttelt gut, wartet, bis die Milch dünnflüssig geworden ist und wiegt dann von derselben für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes ab, wie bei frischer Milch. Eine Milch, welche schon länger als 24 Stdn. geronnen war, soll nicht mehr untersucht werden.

Siehe auch: M. Weibull, Chem. Ztg. 1893. 17, 91; 1894. 18, 49. — R. Eichloff, Milchztg. 1895. 24, 48. — L. de Koningh, Analyst 1899. 24, 142; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 862.

18. Mikroskopische Untersuchung.

Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Eiter- oder Biotkörperchen, Kolostrum, sowie fremdartiger suspendierter Verunreinigungen.

Die Untersuchung auf pathogene Bakterien ist Sache des Bakteriologen.

19. Die Gärprobe.

Dieselbe bezweckt, auf rein praktischem Wege, ohne langwierige bakteriologische Prüfung kranke, meist durch Gärungserreger veränderte Milch in kurzer Zeit zu erkennen, um größere Schäden, besonders in Käsereien, rechtzeitig verhüten zu können.

In einem von J. Schaffer angegebenen Apparate wird die in sterile Gläser gebrachte Milch während 12–24 Stdn. auf 35–38° C. erwärmt und auf Gasentwicklung, Gerinnungsfähigkeit etc. beobachtet.

Näheres siehe: N. Gerber, Die praktische Milchprüfung.

20. Über den Nachweis von Alkohol in Milch vergl. Pharm. Centralh. 1902. 43, 125.

Polizeiliche Milchkontrolle. Schnellmethoden.

Die polizeiliche Milchkontrolle erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels amtlich geprüfter Laktodensimeter und eine annähernde Fettbestimmung.² Weil nun die gewichtsanalytische Methode verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nimmt und den Besitz einer analytischen Wage voraussetzt, zudem vom Laien nicht wohl ausgeführt werden kann, hat man eine Reihe von optischen Methoden in Vorschlag gebracht, welche eine Bestimmung des Fettes in kürzester Zeit und ohne jegliche Wägung ermöglichen sollen. Unter all den vorgeschlagenen Methoden existiert nur eine, welche — in Ermangelung einer besseren — Verwendung finden kann, die Prüfung mit dem **Feserschen Laktoskop**. Dasselbe besteht aus einem Glaszylinder, in dessen unterem Teile ein kleiner Milchglaszylinder eingesetzt ist, auf dem sich einzelne schwarze Linien befinden. Man gibt 4 ccm Milch in den Apparat und setzt unter Umschütteln so viel Wasser zu, bis die schwarzen Linien bei auffallendem Lichte eben sichtbar sind. An der auf dem äußeren Zylinder befindlichen Skala liest man am Niveau der Flüssigkeit den nötig gewesenen Wasserzusatz und den annähernden Fettgehalt der Milch ab. Dietsch versieht den äußeren Zylinder mit nur einer Marke und zwar an der Stelle, an welcher eine Milch mit

¹ Analyst. 1899. 24, 142; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 862. — ² Die marktpolizeiliche Milchkontrolle ist ohne eine Fettbestimmung vielerorts geradezu unmöglich geworden, da die Milchhändler längst gelernt haben, wie eine abgerahmte Milch durch Wasserzusatz wieder herzurichten ist, damit die Fälschung mit der Milchwaage allein nicht entdeckt wird.

ca. 2.8% Fett die schwarzen Striche erkennen läßt. Wird dann bis zu dieser Marke Wasser zugegeben und sind die Striche zählbar, so ist die Milch verdächtig und dem Chemiker zur Prüfung zu übergeben.

Der Gebrauch des Instrumentes ist an Milchsorten zu erlernen, deren Fettgehalt genau bekannt ist.

Die Angaben des Feserschen Laktoskopes sind wie die aller optischen Fettbestimmungsmethoden nicht immer verläßlich, daher vor Gericht niemals als Beweismittel anzuerkennen. Der Grund der Unsicherheit liegt einmal in der Subjektivität des Beobachters (verschiedene Empfindlichkeit des Auges für Lichteindrücke), ferner an der größeren oder geringeren Helligkeit des Ortes, wo die Probe ausgeführt wird, weiter in dem wechselnden gegenseitigen Verhältnis zwischen der Anzahl der Fettkügelchen verschiedener Größe (die Vereinigung kleiner Kügelchen zu größeren während längeren Transportes bedingt eine zu niedrige Angabe des Fettgehaltes durch das Laktoskop; bei Magermilch, welche vorzugsweise kleine Kügelchen enthält, wird der Fettgehalt stets zu hoch gefunden); endlich aber ist die größere oder geringere Undurchsichtigkeit der Milch nicht allein von dem Fettgehalt derselben abhängig, sondern auch von dem Milchserum (Quellungszustand des Kaseins) beeinflußt. Vergl. P. Vieth, Die Milchprüfungsmethoden 46; H. Vogel, Rep. anal. Chem. 1883. 3, 49.

Die übrigen optischen Milchprüfer (von Donné, Vogel, Seidlitz, Reischauer, Mittelstrass etc.¹) sind sämtlich mehr oder weniger unbrauchbar; bei den meisten ist es nicht möglich, den Fettgehalt der Milch auch nur annähernd genau zu bestimmen.

Für die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch in der Technik (Molkereien, Käsereien) sind verschiedene Schnellmethoden ausgearbeitet, von denen nun einige besprochen werden sollen.

Der **Chevalliersche Rahmmesser** (das Kromometer) ist absolut unzuverlässig. Vergl. Gerber, Chem. Ztg. 1885. 9, 67; Hilger, Vereinbarungen 51; Vieth, l. c. 24.

Das **Laktobutyrometer** von Marchand, verbessert von Salleron, später von Tollens und Schmitt² beruht auf der Tatsache, daß MilCHFett, mit Äther geschüttelt, aufgelöst wird, auf Zusatz von Alkohol aber bis auf einen geringen Bruchteil sich wieder ausscheidet. In eine ca. 40 ccm fassende, oben kalibrierte, einseitig geschlossene Glasröhre von 10—12 mm Durchmesser werden mittels Pipette 10 ccm Milch, 1 Tropfen Natronlauge von 36° Bé (oder 3 Tropfen Essigsäure von 30%) und 10 ccm Äther von 62° Tr. gegeben und kräftig geschüttelt, bis Milch und Äther eine gleichmäßige Masse bilden. Dann gibt man 10 ccm Alkohol von 92° Tr. zu, schüttelt bis keine Klümpchen von gefälltem Kasein mehr zu sehen sind und setzt nun die Röhre 5—10 Minuten in ca. 40° warmes Wasser. Hierauf bringt man sie in Wasser von 20° und liest nach 1/2 Stunde die Zehntel Kubikcentimeter ab, welche die Fettschicht erfüllt. Die entsprechenden Fettprocente (Volumprozent) sind in nebenstehender Tabelle (siehe S. 157 oben) enthalten.

Diese Methode gibt für die Praxis ganz brauchbare Resultate, für die Marktkontrolle wäre sie schon zu umständlich.

W. Schmid³ gibt in ein in 1/10 ccm geteiltes, etwa 50 ccm haltendes Reagenrohr 10 ccm Milch oder 5 ccm Rahm, setzt 10 ccm konz. Salzsäure zu und kocht unter Umschwenken 1—2 Min., bis die Eiweißstoffe sich wieder gelöst haben und die Flüssigkeit braun gefärbt ist, kühlt sodann rasch in kaltem Wasser ab, gibt 30 ccm Äther zu, schüttelt kräftig, läßt 20 Min. bei Zimmertemperatur stehen, mißt das Volum der Ätherfettlösung, pipettiert davon 10 ccm ab, gibt diese in

¹ Siehe: Abschnitt „Milch“ in Hilgers Vereinbarungen bayr. Chemiker, ferner Vieth, Die Milchprüfungsmethoden; von der Becke, Die Milchprüfungsmethoden. — ² Journ. f. Landw. 1878, 361. — ³ Ztschr. f. analyt. Chem. 1888. 27, 464.

$\frac{1}{10}$ ccm Äther- Fettlsg.	Volumproz. Fett in 100 ccm	$\frac{1}{10}$ ccm Äther- Fettlsg.	Volumproz. Fett in 100 ccm	$\frac{1}{10}$ ccm Äther- Fettlsg.	Volumproz. Fett in 100 ccm
1.0	1.339	7.0	2.563	13.0	3.787
1.5	1.441	7.5	2.665	13.5	3.889
2.0	1.543	8.0	2.767	14.0	3.991
2.5	1.645	8.5	2.869	14.5	4.093
3.0	1.747	9.0	2.971	15.0	4.195
3.5	1.849	9.5	3.073	15.5	4.297
4.0	1.951	10.0	3.175	16.0	4.399
4.5	2.053	10.5	3.277	16.5	4.501
5.0	2.155	11.0	3.379	17.0	4.628
5.5	2.257	11.5	3.481	17.5	4.792
6.0	2.359	12.0	3.583	18.0	4.956
6.5	2.461	12.5	3.685	18.5	5.129

ein gewogenes Schälchen, läßt den Äther verdunsten, trocknet bei 100° C. und wägt. — St. Bondzynski¹ benutzt statt des Reagensglases ein kalibriertes, mit zwei kugelförmigen Erweiterungen versehenes Röhrchen. — Das Verfahren soll sehr befriedigende Resultate geben. (R. Hefelmann, Pharm. Ctrbl. 1894. 35, 251.) — Vergl. noch: A. Longi, Gazz. chim. ital. 1895, 441; Pharm. Ctrbl. 1896. 37, 127. — A. W. Stokes, Milchtzg. 1897. 26, 41. — E. M. Arndt, Forschungsber. 1897. 4, 231. — M. A. Démichel, Rev. de Chim. anal. appl. 1896, Nr. 2; Milchtzg. 1897. 26, 200.

Der **Laktokrit** von C. G. Patrik de Laval. 10 ccm Milch werden mit 10 ccm eines Säuregemisches (das früher aus 95% konz. Essigsäure und 5% konz. Schwefelsäure bestand, später aber durch mit Salzsäure versetzte Äthylidenmilchsäure ersetzt wurde, weil die erstere Mischung das Fett nicht unangegriffen ließ) in ca. 30 ccm fassende Reagensröhrchen 7—8 Min. in kochendes Wasser gestellt. Die Eiweißstoffe werden gelöst und die Mischung nimmt eine violette Färbung an. Nach nun folgendem gründlichen Umschütteln wird die Lösung möglichst schnell in ein mit einem graduirten engen Glasrohr versehenes Probegefäß gegeben und dies in die auf 50° erwärmte sog. Laktokritscheibe der de Laval'schen Milchscheider (Separator) geschoben. Nach 3—5 Min. langem Schleudern (bei 6—7000 Umdrehungen in der Minute) ist das Butterfett ausgeschieden; die Menge desselben kann an der Skala des graduirten Rohres direkt abgelesen werden. Jeder Teilstrich bedeutet 0.1 g Fett in 100 ccm. Dividirt man durch das spezifische Gewicht, so erhält man die Gewichtsprocente.

Der Laktokrit gibt ebenso genaue Resultate wie die gewichtsanalytische oder die aräometrische Methode. Vergl. L. F. Nilson, Chem. Ztg. 1891. 15, 649.

N. Gerbers Acidbutyrometrie. Prinzip: Lösung sämtlicher Milchbestandteile mit Ausnahme des Fettes durch ein gewisses Säuregemisch unter Zusatz einer ganz geringen Menge von Amylalkohol, ohne Kochen. Ausschleudern des Fettes in warm gehaltenen Butyrometern mittels Handzentrifuge. Auch dies Verfahren liefert sehr genaue Resultate.

Den N. Gerberschen Apparaten für die Milchanalyse sind stets illustrierte Gebrauchsanweisungen beigegeben. Eine Zusammenstellung findet sich in N. Gerber: Die praktische Milchprüfung. Zürich.

Siehe auch: P. Vieth, Die neueren Massenfettbestimmungsverfahren für Milch. Bremen 1895. (Beschreibung, Kritik etc. d. Apparate von S. M. Babcock, N. Gerber, Lindström u. W. Thörner).

¹ Landw. Jahrb. d. Schweiz 1889; Ztschr. f. analyt. Chem. 1891. 30, 728.

Die Zentrifugalmethoden mittels des Laktokrits, ferner nach N. Gerber, W. Thörner, Babcock sollen in gerichtlichen Fällen oder bei Beanstandungen im allgemeinen nicht angewendet, oder doch durch eine der sub 3 angeführten Methoden ergänzt werden (Vereinb. f. d. Deutsche Reich).

Verfälschung und Beurteilung der Milch.

Unter Milch als Marktware verstehen wir hier Kuhmilch mit unverändertem Gehalt, wie solche von gesunden, gut gefütterten Kühen durch regelmäßiges, ununterbrochenes und vollständiges Ausmelken gewonnen wird.

Verfälscht wird dieselbe, wenn ihre Zusammensetzung in betrügerischer Absicht durch äußere Eingriffe verändert wird.

Solche Veränderungen sind:

1. Zusatz von Wasser;
2. Abrahmung bzw. Mischen von Vollmilch mit abgerahmter Milch (Morgenmilch mit abgerahmter Abendmilch);
3. Abrahmung und Wässerung nebeneinander;
4. Zusatz von Konservierungsmitteln, Mehl, Zucker u. s. w.

Für die Feststellung der drei ersten Fälschungsarten sind auszuführen die Bestimmungen (bzw. Berechnungen)

des spezifischen Gewichtes der Milch bei 15°C. (s),

der Trockensubstanz (t),

des Fettgehaltes (f),

des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz (m),

bzw. des Fettgehaltes der Trockensubstanz (p),

der fettfreien Trockensubstanz (r).

Eine wertvolle Ergänzung bildet die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Serums (se), unter Umständen die Bestimmung der Mineralbestandteile, des Milchzuckers und der qualitative Nachweis von Salpetersäure.¹

Bei der Beurteilung verfälschter Milch in obigem Sinne muß, außer in ganz eklatanten Fällen, im Prinzip an dem Vergleich mit einer rechtzeitig und richtig entnommenen Stallprobe in erster Linie festgehalten werden.

Ist es nicht möglich, eine Stallprobe zu erhalten, so legt man die durch ausgedehnte Untersuchungen und Beobachtungen für die betreffende Gegend ermittelten Durchschnittszahlen als Vergleichszahlen zu Grunde.

Fehlen auch diese, so muß man sich mit den allgemeinen Grenzwerten (spezifisches Gewicht = 1.0280—1.0330, Fett mindestens 2.5 %; Trockenrückstand mindestens 10.5 %; fettfreie Trockensubstanz mindestens 8 %; Gehalt der Trockensubstanz an Fett nicht unter 20 %; spezifisches Gewicht des Serums nicht unter 1.026 %, spezifisches Gewicht

¹ Abwesenheit von Salpetersäure beweist nicht die Reinheit der Milch.

der Trockensubstanz nicht über 1.4 %) behelfen. In letzterem Falle wird man sich zumeist mit der Bemerkung „minderwertig“ begnügen müssen.

Über die sog. „Grenzzahlen“ siehe A. Hilger, Vereinbarungen, S. 100.

Als Anhaltspunkte für die Erkennung der oben angeführten Fälschungen dienen:

Durch Wässerung der Milch werden die Werte für s, t, f, r, se erniedrigt, die Werte für p und m bleiben unverändert.

Durch Entrahmen der Milch oder Vermischen von Vollmilch mit abgerahmter Milch steigen die Werte für s und m; die Werte für p, t und besonders f fallen, diejenigen für r und se bleiben unverändert.

Durch Entrahmen und Wässern nebeneinander werden die Werte für f, t, r, p und se erniedrigt; der Wert für m steigt; der Wert für s kann normal bleiben.

Der Grad der Fälschung, die Menge des zugesetzten Wassers oder des entzogenen Fettes, läßt sich bei vorliegender Stallprobe nach folgenden von Fr. J. Herz¹ aufgestellten Formeln annähernd berechnen:

a) bei gewässerter Milch

$$1. \quad w = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_1},$$

$$2. \quad W = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_2},$$

b) bei stattgefundener Entrahmung

$$\varphi = F_1 - F_2 + \frac{F_2 (F_1 - F_2)}{100},$$

c) bei gleichzeitiger Wässerung und Entrahmung

$$\varphi = F_1 - \frac{\left[100 - \left(\frac{MF_1 - 100 F_2}{M} \right) \right] \cdot \left[F_1 - \left(\frac{MF_1 - 100 F_2}{M} \right) \right]}{100}.$$

In diesen Formeln bedeutet:

w = das in 100 T. gewässerter Milch enthaltene zugesetzte Wasser,

W = das zu 100 T. reiner Milch zugesetzte Wasser,

φ = das von 100 T. reiner Milch durch Entrahmen hinweggenommene Fett,

r_1 = fettfreie Trockensubstanz der Stallprobe,

r_2 = fettfreie Trockensubstanz der beanstandeten Probe,

F_1 = Fett der Stall-, F_2 = Fett der beanstandeten Probe,

M = 100 - w = die in 100 T. gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglich ungewässerter Milch.

Für die Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades dienen auch folgende Formeln:

¹ Chem. Ztg. 1893. 17, 836.

Bedeutung:

W = Wasserzusatz,

F₁ = Fettgehalt der Stallprobe (bezw. mittlerer Fettgehalt = 3.5 %),

F₂ = Fettgehalt der beanstandeten Probe,

s₁ bezw. q₁ = Laktodensimetergrade der Stallprobe, bezw. mittleren Milch = 31.5,

s₂ bezw. q₂ = Laktodensimetergrade der beanstandeten Milch,

so berechnet sich die Menge des zugesetzten Wassers nach H. Vogel¹ aus:

$$W = \frac{F_1 \times 100}{F_2} - 100,$$

nach G. Ambühl aus:

$$W = \frac{s_1 - s_2}{s_2} \times 100.$$

Einfacher Wasserzusatz erniedrigt das spezifische Gewicht der Milch.

Den Grad einfacher Entrahmung findet man durch Subtraktion der Fettmenge der beanstandeten Milch von der Fettmenge der Stallproben- (oder Durchschnitts-) Milch. Bei stattgefundener Entrahmung ist das spezifische Gewicht der Milch wesentlich höher als bei normaler Milch.

Die Größe einer kombinierten Fälschung (Wasserzusatz und Fettentzug) erfährt man nach folgenden, von G. Recknagel² aufgestellten Formeln:

1. w = Wasserzusatz in 100 T. gefälschter Milch = $2.8 (q_1 - q_2) + 3(F_1 - F_2)$.

2. W = Wasserzusatz auf 100 Teile reiner Milch = $\frac{100 + w}{100} \cdot w$

3. q (Fettentzug) = $\frac{100(F_1 - F_2) - F_1 w}{100 - w - F_2}$.

Andere Formeln siehe: Hilger, Vereinbarungen S. 87; Herzl. c.; Günther, Molk.-Ztg. 1891, 29.

In Berücksichtigung der verschiedenen natürlichen Einflüsse, welche auf die Zusammensetzung der Milch einwirken können, soll eine Milch erst dann als gewässert beanstandet werden, wenn der berechnete Wasserzusatz mindestens 10 % beträgt; ferner darf eine Milch erst dann als abgerahmt bezeichnet werden, wenn der Fettgehalt der Trockensubstanz in der Marktprobe um wenigstens 5 % geringer ist als in der Stallprobe.

Gefälschte (gewässerte, abgerahmte, aber als Vollmilch bezeichnete, u. s. w.) Milch ist zu beanstanden.

Abnorm zusammengesetzte (nicht gefälschte) Milch ist als minderwertig zu bezeichnen. (Stallprobe entscheidend).

Milch von anderen Säugetieren als von Kühen darf nicht ohne Deklaration und nicht mit Kuhmilch gemischt in den Handel gebracht werden.

Als frische Milch angebotene Handelsmilch darf noch nicht so sauer sein, daß sie beim Aufkochen gerinnt.

Milch, welche fremdartige Bestandteile (Konservierungsmittel, Stärke, Dextrin u. s. w.) zugesetzt erhalten hat, ist als gefälscht zu beanstanden.

Unappetitlich aussehende, ekelerregende Milch (Kot; Sand; fehlerhafte, blaue, rote, fadenziehende etc. Milch); Milch mit abnormem

¹ Hilger, Vereinbarungen, S. 88. — ² Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Ch. in München 1887, S. 86.

Geschmack und Geruch etc. ist auch, ohne daß der Nachweis der Gesundheitsschädlichkeit erbracht wird, vom Verkauf auszuschließen.

Milch, welche pathogene Organismen, Gifte (aus Medikamenten, Gefäßen etc.) enthält, ist zu beanstanden.

Normale Milch soll bei der Gärprobe innerhalb 12 Stunden nicht gerinnen; bei der Kaseinprobe dagegen soll sie in weniger als 20 Minuten normal gerinnen.

Zur **Konservierung** aufzubewahrender Milchproben wird ein Zusatz von 1⁰/₀₀ Kaliumbichromat oder 0.5⁰/₀₀ Formalin (= 40 proz. wäßrige Lösung von Formaldehyd) empfohlen. Vgl. J. Klein, Milchtztg. 1896, 25, 745.

5. Molkereiprodukte.

Rahm.

Läßt man Milch in offenen Gefäßen ruhig stehen, so steigen die spezifisch leichteren Fettkügelchen nach oben, und es bilden sich zwei Schichten, eine obere, fettreiche, der Rahm, die Sahne, Oberschmand und eine untere, fettarme, die abgerahmte Milch, Magermilch.

Das alte Aufrahmungsverfahren durch Stehenlassen der Milch bei niedriger Temperatur in flachen Gefäßen ist in neuerer Zeit durch die Entrahmung mittels Zentrifugen größtenteils verdrängt. (Schleudermilch).

Der Zentrifugenrahm ist süß, während der durch längeres Stehenlassen der Milch bei 12—15 ° C. abgesonderte Rahm durch eingetretene Milchsäuregärung entweder nur angesäuert oder bis zur völligen Gerinnung sauer geworden ist.

Je nach der Arbeit der Zentrifuge oder je nachdem der Rahm mehr oder weniger sorgfältig von der Magermilch abgehoben wird, wechselt der Fettgehalt des Rahms in weiten Grenzen.

P. Vieth¹ fand in 716 Proben „einfachen Rahms“ des Londoner Marktes 43.5—48.0 % Fett; „doppelter Rahm“ ergab im Mittel von 46 Proben 53.6 % Fett.

Dietsch² fand in gewöhnlichem Rahm 30—40 % Fett; Sendtner³ untersuchte den sog. Kaffeerahm in München und fand folgendes, wenig günstige Resultat:

1. Kaffeerahm, 40 Pfg. pro Lit.:	4.85—11.49 % Fett. (17 Proben)
2. „ 50 „ „ „	11.49—12.2 „ „ (4 „)
3. „ 60 „ „ „	4.88—16.6 „ „ (13 „)
4. „ 80 „ „ „	8.51—16.48 „ „ (2 „)
5. Schlagrahm, 100 „ „ „	8.77—10.48 „ „ (2 „)
6. „ 200 „ „ „	15.00—52.42 „ „ (3 „)

¹ Milchtztg. 1889, 18, 142. — ² Die Kuhmilch, S. 65. — ³ Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. 119.

Rahm mit 10—15 % Fett bezeichnet man gewöhnlich als Kaffee-rahm, der dickflüssigere Rahm mit 30, 40 und mehr Prozent Fett gibt das Material zum Schlagrahm (geschlagenem Rahm).

Der Rahm dient zum größten Teile zur Butterbereitung, zum geringeren Teile wird er als Zusatz zu Thee, Kaffee, Saucen etc. verwendet.

Die Untersuchung des Rahms erfolgt wie diejenige der „ganzen Milch“.

Zur Beurteilung von Rahm genügt es, dessen Fettgehalt zu bestimmen.

Bezeichnet man mit *a* den ortsüblichen Marktpreis für einen Liter Milch in Pfennigen und mit *F* den prozentischen Fettgehalt des Rahms, so erhält man den Wert eines Liters Rahm (*x*) annähernd aus der Gleichung

$$x = \frac{a \cdot F}{3.4} \text{ Pfennige.}$$

Ein Fettgehalt von 10 % ist als Minimum für Rahm anzusehen.

Süßer Rahm darf beim Aufkochen nicht gerinnen. Zusätze von Konservierungsmitteln sind auch bei Rahm zu beanstanden.

Magermilch.

Die süße Magermilch, abgerahmte Milch, wird als solche direkt als Nahrungsmittel verwendet; ferner findet sie Verwendung zur Fabrikation von Magerkäse und bei der Brotbereitung.

Ihre Zusammensetzung ist sehr verschieden; der Trockensubstanzgehalt schwankt zwischen 8,50 und 10,50 %; der Fettgehalt von Satten-Magermilch schwankt von 0,2—2,5 %, derjenige von Zentrifugen-Magermilch meist nur von 0,1 bis 0,5 Prozent. Das spezifische Gewicht der Magermilch beträgt 1,032—1,0365.

Die Magermilch verdient wegen ihres Kasein- und Zuckergehaltes als Nahrungsmittel für sich oder bei der Brotbereitung statt Wasser verwendet alle Beachtung.

Die Untersuchung derselben geschieht wie die der „ganzen Milch“.

Ein Wasserzusatz wird meist durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes schon erkannt. Auch die Magermilch des Handels darf nicht soweit gesäuert sein, daß sie das Aufkochen nicht mehr verträgt, ohne zu gerinnen.

Buttermilch.

Unter Buttermilch verstehen wir diejenige Flüssigkeit, welche nach Ausscheidung der Butter aus dem Butterungsmaterial, der gesäuerten Milch oder dem Rahm, zurückbleibt. Je nach dem bei der Buttergewinnung befolgten Verfahren ist die Buttermilch noch süß (Zentrifugiermethode, süße Magermilch) oder schon leicht sauer (bei der durch Stehenlassen erfolgenden natürlichen Aufrahmung, saure Buttermilch).

Die Buttermilch (süße und saure) enthält alle Bestandteile der Milch mit Ausnahme des ausgebutterten Fettes.

Das spezifische Gewicht der ungewässerten¹ Buttermilch schwankt zwischen 1.032 und 1.035. Die mittlere Zusammensetzung unverdünnter Buttermilch ist nach W. Kirchner²:

Wasser	90.50
Fett	0.85
Proteinstoffe	3.75
Milchzucker, Milchsäure	4.15
Asche	0.75

Die Buttermilch ist demnach ein sehr wertvolles Nahrungsmittel und verdiente eine größere Beachtung als ihr gewöhnlich geschenkt wird. Sie wird zum größten Teil als Schweinefutter verwendet; der Vorschlag Weibulls (Chem. Ztg. 1893, 501), dieselbe bei der Brotfabrikation zu verwerten, verdient Berücksichtigung. Die süße Magermilch (aus süßem Rahm erhaltene Buttermilch) nimmt bald einen widerlich bitteren Geschmack an, eine Erscheinung, welche bei der gesäuerten Buttermilch nicht auftritt. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht bekannt.

Sowohl süße wie saure Buttermilch wird zur Käsebereitung verwendet; die süße muß möglichst bald verarbeitet werden und einen Zusatz von Magermilch erhalten.

Die Untersuchung der Buttermilch erfolgt wie bei Vollmilch; eventuell vorhandene Fettklumpchen können durch Schütteln mit etwas Ammoniak wieder gleichmäßig verteilt werden.

Käsemilch. Molken.

Unter Käsemilch versteht man die Flüssigkeit, welche bei der Bereitung von Labkäse, also nach Abscheidung des Labgerinnsels (Parakaseins) zurückbleibt und aus welcher, wenn ganze Milch verkäst wurde, noch Butter, (Vorbruchbutter), in jedem Falle aber noch eiweißartige Stoffe, Ziger, Zigerkäse (durch Ansäuern und Erhitzen bis zum Kochen) gewonnen werden kann. Die Flüssigkeit, welche nach Abscheidung von Vorbruchbutter und Ziger zurückbleibt, nennt man Molken. Die Rückstände der Sauermilchkäserei nennt man Quarkmolken.

W. Fleischmann³ gibt uns folgende mittlere Zusammensetzung vorstehender Produkte bekannt.

	Käsemilch.	Molken.	Quarkmolken.
Wasser	93.15%	93.31%	93.13%
Fett	0.35 „	0.10 „	0.12 „
Eiweißartige Stoffe	1.00 „	0.27 „	1.06 „
Milchzucker u. Milchsäure	4.90 „	5.85 „	4.87 „
Mineralbestandteile	0.60 „	0.47 „	0.82 „

Das spezifische Gewicht von Käsemilch oder Quarkmolken liegt zwischen 1.025 u. 1.028, das der Molken zwischen 1.027 u. 1.029.

¹ Beim Buttern wird zuweilen zur Regelung der Temperatur kaltes oder warmes Wasser zugesetzt. — ² Handb. d. Milchwirtschaft, S. 364. — ³ Lehrb. d. Milchwirtschaft. 1893, 246.

Käsemilch oder Quarkmolken werden in Bädern zu Kurzwecken benutzt. Eine Verarbeitung derselben zu Alkohol, Essig, Molkenchampagner hat sich nicht als lohnend erwiesen.

Milchkonserven, Milchpräparate.

1. Pasteurisierte, sterilisierte Milch.

Über die Herstellung dieser Konserven siehe S. 140.

Die Untersuchung derselben ist die gleiche, wie die der frischen Milch. Durch bakteriologische und mikroskopische Prüfung ist festzustellen, inwieweit dieselbe keimfrei ist; außerdem ist auf fremdartige Beimengungen, insbesondere Konservierungsmittel und metallische Verunreinigungen zu prüfen.

Beurteilung. Pasteurisierte und sterilisierte Milch darf nicht braungelb gefärbt sein und an der Oberfläche nicht Butterklumpen oder Fettaugen in größerer Menge zeigen. Die Flaschen müssen die sog. Knackprobe geben, ein knackendes Geräusch, das durch einen leichten Schlag mit der flachen Hand auf den Boden der umgestürzten Flasche (infolge des luftverdünnten Raumes) verursacht wird; andernfalls war die Flasche geöffnet, der Verschluß undicht oder gasbildende Organismen in dem Präparat. Fremdartige Beimengungen (Konservierungsmittel, Metalle etc.) dürfen sich nicht in den Präparaten vorfinden. Präparate aus Magermilch oder teilweise abgerahmter Milch müssen als solche deutlich bezeichnet sein.

2. Kondensierte Milch.

Kondensierte Milch nennt man auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ ihres Volumens eingeeengte, gewöhnlich zur Erhöhung der Haltbarkeit noch mit Rohrzucker versetzte Milch, welche in kleine Blechbüchsen gefüllt wird, die sodann luftdicht zugelötet werden.

Möglichst frische und säurefreie, eventuell durch Zusatz von Alkalien von Milchsäurespuren (nach L. v. Lesser¹) befreite Milch wird in großen Behältern im Wasserbade auf 80° angewärmt und mit dieser Temperatur in Vakuumapparate von ca. 5000 Litern Rauminhalt eingezogen, in denen die Temperatur infolge der Luftverdünnung und der Kondensation des Wasserdampfes auf 50° C. sinkt. Zugleich läßt man Rohrzuckerlösung (10—12 T. Zucker auf 100 T. Milch, Rübenzucker ist nicht brauchbar) zufließen. Die nun bei 45—55° C. auf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ ihres Volumens eingedampfte, dickflüssige, gelblich-weiße Masse wird abgekühlt, zunächst in größere Weißblechgefäße und von diesen mittels Hähnen in etwa 0,5 kg haltende Blechbüchsen gefüllt. Die Büchsen haben kleine mit einem feinen Loch versehene Deckel. Beim Auflöten dieser Deckel dehnt sich die im Innern befindliche Masse unter der Einwirkung der Hitze aus und verdrängt die über derselben befindliche Luft zum größten Teile, worauf dann schnell auch die feine Öffnung verlötet wird.

¹ Milchztg. 1892. 21, 495.

Zur Herstellung sterilisierter, kondensierter Milch ohne Zucker wird frische, geseigte Milch mittels der Zentrifuge von nicht absehbarem Schmutz gereinigt, in Vakuumapparaten bis auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 50 % eingedickt, die eingedickte Milch in Blechbüchsen gefüllt, welche verlötet und im Sterilisator unter Dampfdruck erhitzt (sterilisiert) werden.

Vergl. Hittcher, Die Fabrikation kondensierter Milch. — Milchztg. 1900. 29, 131.

Die Zusammensetzung der kondensierten Milch ist je nach dem Grade der Eindunstung und der Größe des Zuckerzusatzes sehr verschieden. Vergl. W. Fleischmann, Lehrb. d. Milchw. 1893, 259.

Bei der Untersuchung kondensierter Milch ist vor allem auf eine gleichmäßige Durchmischung der Probe zu achten; für die einzelnen Bestimmungen sind natürlich kleinere Substanzmengen zu verwenden; man kann aber auch die kondensierte Milch in der für den Gebrauch vorgeschriebenen Menge destillierten Wassers lösen und nach den bei „Milch“ angegebenen Verfahren untersuchen.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, des Fettes, der Eiweißstoffe des Milchzuckers, Rohrzuckers und der Asche, insbesondere aber noch auf Unverdorbensein; auch auf Metalle (von den Fabrikations- und Aufbewahrungsgefäßen) und Konservierungsmittel ist Rücksicht zu nehmen.

Zur Prüfung auf Schwermetalle (Kupfer, Zink, Blei etc.) äschart man unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium ein, löst die Asche in Salzsäure, filtriert und leitet in die schwachsaure, auf etwa 70° C. erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff ein etc.

Den Gesamtzuckergehalt der kondensierten Milch (wie der Milchpulver) erhält man, wenn man sich durch die mikroskopische Untersuchung von der Reinheit der Proben überzeugt hat, durch Abzug von Fett + Eiweiß + Salzen von der Trockensubstanz.

Den Rohrzuckergehalt der kondensierten Milch kann man annähernd berechnen, wenn man annimmt, daß der ursprüngliche Gehalt der Milch an Milchzucker 60 % des Gehaltes derselben an Fett + Eiweiß + Salzen) betrug.

Zur Bestimmung von Rohrzucker neben Milchzucker in der kondensierten Milch verfährt man nach den Vorschriften der Anlage zur Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 8. November 1897 wie folgt: Es werden 100 g der kondensierten Milch abgewogen, mit Wasser zu einer leicht flüssigen Masse verrührt und in einen Maßkolben von 500 ccm Inhalt gespült. Die Flüssigkeit wird darauf mit etwa 20 ccm Bleiessig versetzt, zu 500 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert.

Vom Filtrate werden 75 ccm in einen Kolben von 100 ccm Inhalt gebracht, mit etwas Tonerdebrei versetzt, zur Marke aufgefüllt, filtriert und die direkte Polarisation (P) ermittelt.

Ferner werden 75 ccm des obigen selben Filtrates mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19 versetzt, nach Vorschrift der An-

lage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz invertiert¹, zu 100 ccm aufgefüllt, filtriert² und, wie in Anlage B vorgeschrieben, die Inversionspolarisation (J) für 20° C. bestimmt.

Die vom Rohrzucker stammende direkte Polarisation x berechnet sich nach der Gleichung

$$x = \frac{1.016 \times P - J}{1.3426},$$

worin P die beobachtete direkte, J die gefundene Inversionspolarisation bei 20° C. bedeutet.

Aus der Polarisation der verdünnten Lösung findet man durch Multiplikation mit 0.26048 den Prozentgehalt der verdünnten Lösung an Rohrzucker. Da die verdünnte Lösung 15 g der kondensierten Milch enthält, so ist der Zuckergehalt der letzteren 6.667 mal größer. Die durch Multiplikation des Prozentgehaltes der verdünnten Lösung mit 6.667 erhaltene Ziffer ist, da die vorgenommenen Untersuchungen dies als wünschenswert erscheinen lassen, mit dem Korrektionsfaktor 0.962 zu multiplizieren und das Resultat als amtlich ermittelter Gehalt der konzentrierten Milch an Zucker anzugeben.

Beispiel: 100 g kondensierte Milch, wie oben gesagt behandelt, gaben $P = + 28.10$ und $J = - 0.3$. Setzt man diese Werte in obige Gleichung ein, so erhält man

$$x = \frac{1.016 \times 28.10 + 0.30}{1.3426} = 21.48.$$

$21.48 \times 0.26048 = 5.59\%$ Rohrzucker in der verdünnten Lösung.

$5.59 \times 6.667 = 37.27\%$ Rohrzucker in der kondensierten Milch, und diese 37.27% mit dem Korrektionsfaktor 0.962 multipliziert, gibt 35.85% als amtlich ermittelten Gehalt der kondensierten Milch an Rohrzucker.

Zu dieser Methode bemerken L. Grünhut und Sev. H. R. Riiber³, daß man

1. die kondensierte Milch (um die Multirotation zu verhindern) mit siedendem Wasser übergießen und die erhaltene Lösung erkalten lassen,

2. die direkte Polarisation wie die Inversionspolarisation bei $+ 20^\circ$ C. feststellen,

3. zur Klärung nur Bleiessig verwenden,

4. den Volumfehler mit Hilfe der Methode der doppelten Verdünnung feststellen und

5. zur Berechnung die Herzfeld-Clergetsche Formel benutzen solle.

Nach der C. Scheiblerschen Methode der doppelten Verdünnung⁴ bringt man die gleiche Substanzmenge einmal auf das Volum V, ein andermal auf das Volum 2V. Die Polarisationen verhalten sich dann zueinander wie $(2V - x) : (V - x)$, worin x das Volum des Niederschlages ist, woraus man dann die wirklich angewendete Substanzmenge berechnet. Die Clergetsche Formel $x = (P - J) : 1.3266$

¹ D. h. auf $67-70^\circ$ C. im Wasserbade erwärmt und 5 Min. unter häufigem Umschütteln auf dieser Temperatur gehalten. — ² Eventuell mit $\frac{1}{2}$ —1 g Knochenkohle entfärbt. — ³ Ztschr. analyt. Chem. 1900. **39**, 19. Siehe auch S. H. R. Riiber u. C. N. Riiber, Ztschr. analyt. Chem. 1901. **40**, 97. — ⁴ Siehe: C. Scheibler, Ztschr. f. Rübenzuckerind. 1875, 1054; H. W. Wiley u. H. Ewell, Journ. Amer. Chem. Soc. 1896. **18**, 428; Jahrb. üb. Tierchemie 1896, 277. R. Woy, Ztschr. öffentl. Chem. 1898. **4**, 224.

(x = gesuchte direkte Polarisation des Rohrzuckers, P = direkte Polarisation, J = Inversionspolarisation bei 20° C.) gilt für den Fall saccharimetrischer Normal- oder $\frac{1}{2}$ Normallösungen; für andere Konzentrationen ist die Herzfeldsche (für 20° C. berechnete) Modifikation $x = (P - J) 100 : (131.84 - 0.05 J)$ zu verwenden. Die Bundesratsvorschrift berücksichtigt das Volum des Niederschlages durch Verwendung des Faktors 0.962, die nur für kondensierte Milch bestimmter Konzentration richtige Resultate liefert.

Ob bei der Herstellung der kondensierten Milch statt natürlicher Kuhmilch ganz oder teilweise abgerahmte Milch verwendet wurde, läßt sich aus dem Verhältnis des Gehaltes der Probe an Fett und Eiweiß erkennen, welches bei natürlicher Milch und aus natürlicher Milch hergestellten Konserven 100 (N-Substanz): 100 - 110 (Fett) sein muß. Wird daher weniger Fett als Stickstoffsubstanz (Eiweiß) gefunden, so liegt der Verdacht nahe, daß abgerahmte Milch verwendet sei (J. König¹).

Beurteilung. Kondensierte Milch darf, außer Rohrzucker, keine der Milch fremden Bestandteile, insbesondere keine Metalle sowie Konservierungsmittel enthalten. Abnormer (fauliger) Geruch und Geschmack ist zu beanstanden. Produkte aus abgerahmter Milch sind als solche zu kennzeichnen.

3. Milchtafeln, Milchpulver.

Die Verwandlung der Milch in ein Trockenpulver mit etwa 5% Wassergehalt geschieht durch Einkochen derselben in Vakuumapparaten. Milch in Pulverform, technisch ohne Schwierigkeit herzustellen, wäre das Ideal einer Milchkonserve; allein das Pulver hat die Eigenschaft, sich nur unvollkommen wieder zu lösen, da das Kasein sein Quellungsvermögen beim Eintrocknen verloren hat; anderseits fällt das Pulver infolge Zersetzung des Fettes (Oxydation) leicht dem Verderben anheim. Siehe übrigens: M. Ekenberg, Schwed. Tekn. Tidsskrift 1902. 32, 39; ref. Chem. Ztg. 1902, 26, Rep. 117.

Bei der Untersuchung der Milchtafeln und Milchpulver verfährt man zur Bestimmung der meisten Bestandteile, wie bei pulverförmigen Substanzen überhaupt; für die Fettbestimmung empfiehlt sich ein Vermischen des Pulvers mit Sand behufs Extraktion des Fettes mit Äther, für die Bestimmung der Eiweißstoffe nach Ritthausen ein Lösen des Pulvers mit Wasser etc. in der bei Milch angegebenen Weise.

Beurteilung: Milchtafeln und Milchpulver müssen frei von ranzigem Geruch sein und dürfen, außer Rohrzucker, keine fremdartigen Stoffe, auch keine Konservierungsmittel enthalten.

4. Kumys, Kefir.

Kumys, Kefir, Milchwein. Milchbranntwein nennt man gärende, nicht vergorene, Getränke aus Stuten- bzw. Kuhmilch, welche durch

¹ Chem. d. Nahr.- u. Genußm. 1893. 2, 288.

eine eigentümliche, durch das Kumysferment bzw. die Kefirpilze hervorgerufene Gärung gewonnen werden. Die Heimat des Kumys sind die südöstlichen Steppen Russlands, die des Kefir ist der Kaukasus.

Zur Darstellung des Kumys wird von den Kirgisen frisch gemolkene, noch warme Stutenmilch in große, aus geräucherten Tierhäuten bereitete Schläuche oder in hölzerne Bottiche gegossen und dann das Ferment oder ein Rest alten noch gärenden Kumys zugegeben. Man läßt unter öfterem Umrühren 2—3 Stunden stehen, füllt die Mischung sodann in Flaschen und überläßt diese in einem kühlen Raume der Nachgärung. Nach 3—4 Tagen beginnt die Mischung zu schäumen und ist nun zum Genuß fertig.

Das Ferment des Kefir, die sog. Kefirkörner (Hirse des Propheten), stellen in ruhendem Zustande gelblichweiße, regellos geformte Klümpchen dar, welche der Hauptmasse nach aus einem Gemisch zweier symbiotischer Fermentorganismen, dem milchsäurebildenden *Bac. Caucasicus* (der *Dispora Caucasica*) (in Zoogloeaform vorhanden) und einem Hefepilz, *Sacch. Kefir*, bestehen. Die Kefirhefe unterscheidet sich von der Bier- und Weinhefe durch ihre Fähigkeit, Milhzucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen (E. Kern¹, W. Beyerinck²). Nach Ed. von Freudenreich³ sind bei der Kefirgärung vier verschiedene Mikroorganismen beteiligt: Hefezellen, *Sacch. Kefir*, in Kettenform geordnete Kokken, kleinere Kokken und Bazillen (*Dispora Caucasica*).

Zur Herstellung von Kefir werden die lufttrocknen Körner etwa 5 Stunden in lauwarmes Wasser gelegt, in dem sie aufquellen und an der Oberfläche schwimmen. Man gießt das Wasser ab, wäscht die Körner mit gekochtem oder destilliertem Wasser, übergießt dieselben nun mit dem 10 fachen Gewichte abgekochter und auf 20° C. abgekühlter Milch und schüttelt die Mischung öfter um. Die Milch wird 5—6 Tage lang täglich erneuert, (wobei die Körner stets abgespült werden; die benutzte Milch wird fortgeschüttet) bis der Geruch des Gemisches ein sauermilchartiger geworden ist und die bis dahin am Boden liegenden Körner an die Oberfläche steigen. Die Körner sind nun für die Kefirbereitung reif und werden mit dem 10 fachen Gewicht (der lufttrocknen Körner) an abgekochter und wieder auf 20° abgekühlter Milch übergossen. Man läßt unter öfterem Umschütteln $\frac{1}{2}$ —1 Tag stehen, koliert dann durch reine Gaze und benutzt das Ferment zu einem neuen Ansatz. Von der Kolatur werden je 75 ccm in saubere Champagnerflaschen gegeben, diese mit gekochter und wieder abgekühlter Milch nahezu gefüllt und gut verschlossen (mit Draht). Unter zeitweiligem Umschütteln werden die Flaschen 2—3 Tage bei höchstens 15° C. stehen gelassen, bis der beim Schütteln entstandene Schaum nicht mehr sofort verschwindet. Der Kefir ist jetzt zum Genuß fertig.

¹ Botan. Ztg. 1882, Nr. 16. — ² Jahresb. f. Tierchem. 1892. 22, 181; vergl. H. Struve, Ber. d. deutschen chem. Ges. 1884. 17, 1364. — ³ Centralbl. f. Bakteriologie. II. Abt. 1897. 3, 47.

Während der Gärung dürfen die Flaschen nicht geöffnet werden; die Pilze werden wöchentlich abgewaschen und 2 Stunden in eine 1 proz. Sodalösung gelegt; kranke, teilweise durchsichtige Körner müssen entfernt oder wieder regeneriert werden, was durch 24 stündiges Liegenlassen in 0.02 proz. Salizylsäure- oder 3 proz. Borsäurelösung geschehen kann.

Unter dem Einflusse der Fermente werden in der Milch Alkohol, Kohlensäure, Milchsäure, Hemialbumose und Pepton gebildet; das Kasein findet sich im Kefir theils in gelöster Form, theils suspendiert vor; die absolute Menge des Kaseins wird während der Gärung vermindert, die Menge des Acidalbumins vergrößert sich nach Maßgabe der vorhandenen Milchsäure; sowohl im Kumys wie im Kefir sind dieselben Eiweißkörper vorhanden, jedoch in ganz verschiedenen Verhältnissen zu einander (J. Biel¹).

Kefir und Kumys sind leichtverdauliche und die Verdauungstätigkeit anregende Nahrungs- und Genußmittel. Ohne Kefirferment erzeugte Produkte (Pseudokefir) enthalten keinen Alkohol, keine Kohlensäure, Albumosen und Peptone, diejenigen Substanzen, welche die leichtere Verdaulichkeit des Kefir gegenüber der Kuhmilch bedingen, sind aber reich an Milchsäure.

Die Untersuchung von Kumys und Kefir erstreckt sich auf die Bestimmung von Trockensubstanz, Alkohol, Kohlensäure (wie im Bier), des Säuregehaltes (Filtrieren von 10 ccm, Waschen des Rückstandes, Titrieren des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali) und des Milchzuckers (wie in der Milch).

Kefirkörner werden zuweilen mit Brot, Hefe etc. vermischt. Guter Kefir soll wie Bier schäumen, der Milchsäuregehalt soll 1 % nicht übersteigen.

Vgl. noch: E. Deroide, Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des Kefirs. *Répert. Pharm.* 1900. [3] 12, 481; *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1901. 4, 616. — D. Schipin, Über den Kumysbazillus. *Ctrbl. Bakteriologie* II. Abt. 1900. 6, 775. *Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.* 1901. 4, 616.

Käse.

Unter Käse versteht man das durch Gerinnung aus ganzer oder mehr oder weniger abgerahmter, süßer oder saurer Milch abgeschiedene, gewöhnlich noch durch besondere Behandlung und unter dem Einflusse von Bakterien und Pilzvegetationen eigenartig veränderte und in eine bestimmte Form gebrachte Kasein (Parakasein oder eigentliches Kasein) oder auch Albumin der Milch, mit oder ohne Zusatz von Salz und Gewürz.

Zur Gewinnung von Käse dient hauptsächlich die Kuhmilch, an manchen Orten auch Schaf- und Ziegenmilch.

¹ *Pharm. Ztschr. f. Rußl.* 1886. 25, Nr. 11. 18. Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 313.

Man unterscheidet die verschiedenen **Käsesorten** im allgemeinen in:

I. Lab- oder Süßmilchkäse; das Kasein wird durch Lab (ein Ferment des Kälbermagens) aus der süßen Milch gefällt.

II. Sauermilchkäse; das Kasein wird durch Erwärmen aus saurer Milch gefällt.

III. Molkenkäse, Zigerkäse; die Masse dieser Käse besteht hauptsächlich aus Albumin, das durch Erhitzen der bei der Labkäserei erhaltenen Molke nach vorherigem Ansäuern (Zusatz von saurer Molke) gewonnen wird.

Das durch Labfällung erhaltene Kasein, das Parakasein, enthält die Gesamtmenge des in der Milch vorhandenen phosphorsauren Kalkes, während das bei der Säuregerinnung gewonnene nur einen Teil des Calciumsalzes enthält, und der größere Teil dieses Salzes durch die vorhandene Milchsäure in Lösung gehalten, nicht abgeschieden wird.

Die Lab- oder Süßmilchkäse werden eingeteilt in:

1. Rahmkäse (überfette Käse), hergestellt aus Rahm oder ganzer Milch und Rahm; der prozentige Fettgehalt übersteigt den des Kaseins beträchtlich. Hierher gehören der Neufchâteller- und Gervaiskäse, ferner der Stilton-, Stracchino und Brikäse.

2. Fettkäse, hergestellt aus ganzer Milch; ihr prozentiger Fettgehalt ist dem des Kaseins ziemlich gleich; der Holländer- oder Edamerkäse, der Schweizer- oder Emmenthaler- und Limburgerkäse, der Gorgonzolakäse (Italien), der Cheddar-, Chester-, Gloucesterkäse (England), der Roquefortkäse (Frankreich) und der Liptauer (Karpäthen), letztere beide Sorten aus Schafmilch hergestellt.

3. Halbfette Käse, hergestellt aus gleichen Teilen teilweise entrahmter (Abendmilch) und ganzer Milch (Morgenmilch). Solche sind der Greyzer- oder Gruyèrekäse, der Parmesankäse und die nach holländischer Art zubereiteten Käse.

4. Magerkäse, aus abgerahmter Milch hergestellte Käsesorten, bei denen der prozentige Fettgehalt bedeutend niedriger ist als der des Kaseins; der dänische Exportkäse, der Oberengadiner- (Simmenthaler) und der Parmesankäse. (Letzterer wird im Sommer aus abgerahmter Abend- und ganzer Morgenmilch — halbfetter Käse —, im Winter aus abgerahmter Milch hergestellt).

Nach der Herstellungsweise teilt man die Labkäse ein in Hartkäse mit geringerem, und Weichkäse mit größerem Wasser- (oder auch Fett)-Gehalt.

Die Sauermilchkäse. Bei ihrer Bereitung wird das Kasein nicht durch Lab, sondern durch Erhitzen der bereits gesäuerten Milch auf 40—50° gefällt. Diese Art Käse wird fast nur aus Magermilch, der man häufig noch Buttermilch zusetzt, gewonnen. Zu ihnen gehören die sog. Mainzer Handkäse, die Nieheimer Käse, die Harzer Käse, der sog. grüne Kräuterkäse etc.

Die Molken- oder Zigerkäse — der Ziger wird in Frankreich

recuit, in Italien ricotta genannt —, sind käseähnliche Erzeugnisse aus den Rückständen der Käseerei, welche gewöhnlich frisch verzehrt werden. Ein bekannter schweizer Zigerkäse ist der Hülzelziger im Kanton Glarus.

Der in Schweden und Norwegen beliebte Myseost, eine braune, süßlich schmeckende, krümelige Masse in der Form von vierseitigen Prismen, wird durch vorsichtiges Eindampfen der bei der Labkäserei zurückbleibenden Molken gewonnen und enthält alle mit dem Bruche oder rohen Käse nicht ausgeschiedenen Bestandteile der Milch.

Der Schottensick (Gesiede aus den Schotten oder Molken) der Gebirgsgegenden Deutschlands und Österreichs ist das gleiche Produkt wie der Myseost.

Die **Bereitung des Käse** zerfällt in 1. die Ausscheidung des Käsestoffs, das „Dicklegen“ der Milch durch Labwirkung oder durch Säuerung und Trennung desselben von den Molken;

2. die Vorgänge des „Reifens“, die Umwandlung der frischen Käsemasse in fertigen Käse.

Zur Herstellung von Lab- und Süßmilchkäsen wird süße Milch (ganze oder abgerahmte) in kupfernen (nicht verzinneten) Kesseln von 1200 — höchstens 1500 Liter Inhalt unter beständigem Umrühren auf 30–35° C. erwärmt. Die Erwärmung geschieht entweder über freiem Feuer (feste Feuerung mit beweglichem Kessel, bewegliche Feuerung mit festem Kessel) oder mit Dampf, in Amerika in verzinneten, kupfernen oder Weißblechwannen (Oneida-Käsewanne) mit heißem Wasser. Sodann wird die erwärmte Milch, nach etwaigem Zusatz von Farbstoff (käuflicher Käsefarbe), durch Zusatz von Labflüssigkeit in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zum Gerinnen gebracht.

Die Labflüssigkeit wird erhalten durch Behandeln zerkleinerter, getrockneter, mindestens 3 Monate alter Kälbermägen mit Wasser, das 3–6 % Kochsalz enthält, oder mit gesäuerten Molken, oder durch Auflösen von käufllichem Labpulver in Wasser.

Wichtig ist, daß von dem sich ausscheidenden Parakasein (nicht Kasein), dem wesentlichsten Bestandteile des Koagulums, des Bruches, auch fast alles Fett, außerdem Kalkphosphate, Milchzucker und ein großer Teil der in der Milch vorhandenen Organismen mitgerissen wird; die Anwesenheit letzterer in dem Bruch ist besonders für die später folgenden Reifungsvorgänge von großer Bedeutung.

Es folgt nun die Bearbeitung des Bruches im Käsekessel, welche bezweckt, den Gehalt des Bruches an Molken zu verringern, und denselben zur Einfüllung in Formen geeignet zu machen. Im nördlichen Europa (Holstein) wird (bei der Herstellung von Hartkäsen) der Bruch im Kessel oberflächlich zerkleinert, sodann der Bruchmühle zur weiteren Verarbeitung übergeben und nun, in Leinwand eingeschlagen, in Formen gepreßt; in der Schweiz wird der Bruch im Kessel möglichst fein zerteilt und gerührt, bis derselbe eine ganz gleichmäßige Beschaffenheit erhalten hat, dann erst aus den Molken gehoben, in Leinentuch eingeschlagen, in Formen gegeben und mittels sog. Käsepressen oder durch Beschweren mit Steinen u. s. w. von dem letzten Reste der Molken befreit.

Durch die gewaltsame Behandlung des Bruches in Bruchmühlen geht ein großer Teil des von demselben eingeschlossenen Fettes verloren; die Molken fließen milchig ab; daher sind die Schweizer Käse meist fettreicher.

Der für Weichkäse bestimmte Bruch wird gar nicht oder nur gröblich zerkleinert; er wird in Tüchern eingeschlagen, in allseitig gelochte Formen gegeben, in denen der Käse meist schon bei freiwilligem Austritt der Molken eine genügende Festigkeit erhält, andernfalls wird die Öffnung der Form mit passenden Brettchen belegt und beschwert.

Beim Pressen der Hartkäse muß der Druck allmählich gesteigert werden. Die Käse aber müssen zur gleichmäßigen Verteilung der Feuchtigkeit öfter umgewendet und in neue trockne Tücher eingeschlagen werden.

Dem Formen und Pressen der Käse folgt das Salzen derselben.

Weichkäse werden nach dem Formen (und Pressen) an ihrer ganzen Oberfläche mit Salz eingerieben und bleiben unter öfterem Wenden in dem Trockenraume, bis sie oberflächlich abgetrocknet sind.

Hartkäse werden entweder nach dem Abpressen einige Tage in eine gesättigte Kochsalzlösung gelegt, wobei eine Verdünnung der Lösung (durch das aus dem Käse austretende Wasser) durch öfteren Zusatz von Kochsalz zu vermeiden ist; oder der äußerlich abgetrocknete Käse wird an der Oberfläche mit feinem Salze bestreut, das mit der Hand über die Fläche und Seiten gleichmäßig verteilt und eingerieben wird. Nach Abtrocknung der Oberfläche wird der Käse gewendet und die Bodenfläche in gleicher Weise behandelt. Diese Arbeit wird wiederholt, so oft das Austrocknen es erfordert und solange, bis der gewünschte Salzgeschmack des Käse erreicht ist.

Beim Salzen des Käse treten durch Diffusion Salz moleküle in das Innere des Käse ein, während Wasser aus dem Käse austritt, daher dieser, auch in Salz-lösung, nicht an Gewicht zunimmt, sondern einschrumpft und fester wird.

Nach dem Salzen wird der Käse zum Reifen in den Käsekeller gebracht, wo er 4—6 Wochen verbleibt.

Die Bereitung von Sauermilchkäsen geschieht in derselben Weise, nur fällt der Zusatz von Lab fort; die saure Milch wird zur Koagulierung nur mehr auf 30—50° C. erwärmt. Das Salzen der Sauermilchkäse geschieht so, daß man das schwach gepreßte Koagulum, Quark genannt, mit Salz, manchmal auch mit Gewürz (Kümmel, Majoran u. s. w.) bestreut und dieses mit der Hand oder durch Knetmaschinen in der Masse verarbeitet.

Zur Gewinnung von 1 kg Käse sind 9—14 Liter Milch erforderlich.

Von größter Bedeutung für die Güte des Käse ist das **Reifen** desselben, der Vorgang, durch welchen die fast geschmack- und geruchlose, in Wasser wenig lösliche, schwerverdauliche Käsemasse infolge einer Reihe, durch die Tätigkeit von Mikroorganismen vermittelten Veränderungen chemischer und physikalischer Art in konsumfähigen, schmackhaften und wohlbekömmlichen „reifen“ Käse umgewandelt wird.

Bei dem Reifen des Käse findet zunächst ein nicht unbeträchtlicher Wasserverlust statt, der bis zu 10 % hinaufgehen kann (E. Schulze). Ein Teil des Wassers fließt mit der Salz-lacke ab, ein Teil verdunstet und ein anderer wird von neu entstehenden chemischen Verbindungen aufgenommen.

Das Parakasein bzw. Kasein erleidet zum Teil eine weitgehende Zersetzung; es entstehen aus demselben einfacher zusammengesetzte Stoffe, zunächst solche, welche zwischen den Eiweißkörpern und Peptonen stehen, wasserlösliche Albumosen, vor allem das Kaseoglutin von U. Weidmann (oder das Kaseon Duclaux'), später Amidosäuren, wie Leucin, in geringerer Menge Tyrosin und Phenylamidopropionsäure, endlich auch Ammoniak in sehr geringer Menge. Peptone wurden in reifen Emmenthaler Käsen nur wenig, Xanthinkörper gar nicht nachgewiesen.

Da unter den Reifungsprodukten des Käse im allgemeinen die Produkte der Eiweißfäulnis (Oxysäuren, Phenol, Indol, Skatol, flüchtige Fettsäuren, Fäulnisgase) nicht gefunden werden — vereinzelt wurde nur Indol und Paraoxyphenylpropion-

säure nachgewiesen —, so kann die Käsereifung nicht wohl als ein Eiweißfäulnisprozeß angesehen werden. Warum keine Fäulnis eintritt, wird von H. Winternitz¹ auf die fäulnishemmende Wirkung des Milchzuckers, von E. Salkowski² auf die gleiche Wirkung von aus dem Kasein entstehender Paranukleinsäure zurückgeführt.

Von dem Kasein bleibt stets noch eine nicht unbeträchtliche Menge unverändert zurück, welche durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung fällbar ist.

Vergl. U. Weidmann, Landw. Jahrb. 1882. **11**, 587; — E. Schulze u. B. Röse, Landw. Versuchsst. 1885. **31**, 115; — E. Schulze u. F. Bennecke, Landw. Jahrb. 1887. **16**, 317.

Das Fett erleidet beim Reifen des Käse zum Teil eine Spaltung in Glycerin und freie Fettsäuren. Von der Spaltung der Neutralfette des Käse werden die Glyceride der nicht flüchtigen und mehr noch die der flüchtigen Fettsäuren ergriffen. Die freiwerdenden Fettsäuren werden wahrscheinlich zum Teil durch das entstehende Ammoniak und durch organische Basen gebunden; das freigewordene Glycerin zersetzt sich, wie es scheint, sehr schnell weiter, da es bisher nicht gelungen ist, Glycerin in reifen Käsen nachzuweisen. (Zersetzung durch Mikroorganismen?)

Die Menge der entstehenden freien, flüchtigen Fettsäuren bleibt relativ gering (Verdunstung). Hand in Hand hiermit geht die Abnahme der Reichert-Meißlschen Zahlen und der Verseifungszahlen. Infolge der Vermehrung der freien nichtflüchtigen Fettsäuren nimmt die Refraktometerzahl ab; die Jodzahlen nehmen zuerst etwas ab (Spaltung von Ölsäuren), sodann aber stetig zu.

Vergl. U. Weidmann l. c. — E. Schulze u. B. Röse l. c. — K. Windisch, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt 1900. **17**, 281 (hier auch weitere Literatur).

Nach Blondeau³ sollte das Speckigwerden des reifen Käse von einer Bildung von Fett aus Kasein herrühren; eine solche Neubildung von Fett aus Eiweiß ist jedoch nach neueren Untersuchungen nicht erwiesen.⁴

Der Milchzucker ist schon nach wenigen Tagen aus dem frischen Käse verschwunden; derselbe zerfällt beim Reifen in Milchsäure oder Buttersäure; auch kann derselbe in gärunsfähige Zuckerarten gespalten und in Alkohol und Kohlensäure verwandelt werden. (Lochbildung und Blähung des Käse.)

Die Gegenwart von Milchzucker im Käse in dem ersten Stadium der Reife ist insofern günstig, als er eine rasche Entwicklung der Milchsäurebakterien bedingt und diese Milchsäurefermente ihrerseits das Aufkommen anderer, besonders der schädlichen Kolibakterien erschweren (E. v. Freudenreich⁵).

Von den Mineralbestandteilen des frischen Käse wandert ein Teil (Kalk und Phosphorsäure) beim Salzen des Käse durch Osmose in

¹ Ztschr. f. phys. Chem. 1892. **16**, 460. — ² Centralbl. f. med. Wissensch. 1893. Nr. 23 u. 28. — ³ Ann. Chim. Phys. 1864. [4] **1**, 208. — ⁴ F. Stohmann, Encyklop. Handb. d. techn. Chem. 1875. 3. Aufl. 3 Bd. 1592. — E. Brassier, Ann. de Chim. et Phys. **5**, 270. — A. Müller, Landw. Jahrb. **1**, 68. — O. Kellner, Landw. Versuchsst. **25**, 39. — Nadina Sieber, Journ. prakt. Chem. [2] **21**, 211. — E. Schulze u. F. Bennecke, Landw. Jahrb. 1887. **16**, 317. — ⁵ Milchztg. 1901. **30**, 820.

die Salzlake, während Kochsalz in das Innere des Käse eindringt; daher enthält das Innere des Käse mehr Kochsalz aber weniger kochsalzfreie Mineralbestandteile als die Rinde. Ob und wie weit die Mineralbestandteile bei den Reifungsvorgängen beteiligt sind, ist mit Sicherheit nicht bekannt.

Die Ursache der Umsetzung im reifenden Käse hat F. Cohn¹ in einer durch Fermentorganismen hervorgerufenen Gärung erblickt. Er fand in Labauszügen das *Bact. Termo*, den *Bac. subtilis* und verschiedene Mikrokokken, welche er als die Urheber der Gärung ansieht.

Auch F. Benecke² hält den *Bac. subtilis*, für den die Umwandlung des Käse verursachenden Organismus. Die Ansicht Cohns wurde durch die Arbeiten von E. Duclaux, F. Schaffer und St. Bondzynsky, L. Adametz, E. v. Freudenreich, J. Henriči, V. v. Klecki, H. Weigmann, Ed. Baier, F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries unterstützt und bestätigt. In der Tat ist gekochte, pasteurisierte, sterilisierte Milch, oder Milch, welche mit Desinfektionsmitteln behandelt ist, die jede Spaltpilzgärung verhindern, ohne die Eiweißstoffe zu verändern, für die Käsebereitung untauglich; aus solcher Milch hergestellte Käse zeigen keine Reifungserscheinungen.³

Diesen Beobachtungen gegenüber sagen S. M. Babcock, H. L. Russel und A. Vivian⁴, daß das Reifen des Käse weniger auf die Einwirkung von Organismen auf das Kasein, als vielmehr auf die Einwirkung der der Milch eigentümlichen Fermente, besonders der Galaktase zurückzuführen sei. E. v. Freudenreich und Orla Jensen⁵ geben zu, daß sich die Milchenzyme bei der Bildung von Eiweißzersetzungsprodukten im Käse beteiligen, den Hauptanteil an der Lösung des Kaseins nehmen aber die Säuerungs Bakterien.

E. Duclaux⁶ zählt 7 aerobische und 3 anaerobische, von ihm eingehender studierte Spaltpilze auf, welche bei der Reifung des Käse beteiligt sind (*Thyrotrix tenuis*, *T. filiiformis*, *T. distortus*, *T. geniculatus*, *T. turgidus*, *T. scaber*, *T. virgula* — *T. urocephalum*, *T. claviformis*, *T. catenula*).

Nach L. Adametz⁷ sind beim Reifungsprozeß des Käse weder der *Bac. subtilis* noch der Hüttische Buttersäurebacillus in irgend hervorragender Weise beteiligt. A. hat 19 verschiedene wohl charakterisierte Spaltpilzarten — Nr. 1—5 gehören der Gattung *Mikrococcus*, Nr. 6—11 der Gattung *Sarcina* und Nr. 12—19 der Gattung *Bacillus* an — und 3 Hefearten, welche zur Gruppe *Torula* gehören, reinkultiviert. Bezüglich ihrer physiologischen Eigenschaften lassen sich diese Bakterien in 3 Gruppen einteilen:

a) in solche, welche das Parakasein entweder zu lösen, oder aber in einen eigentümlichen Quellungs Zustand zu verwandeln vermögen. Es entstehen hierbei stets in größerer oder geringerer Menge lösliche Eiweißkörper und Peptone, meist begleitet von Spuren riechender (Buttersäure z. B.) und schmeckender (bittere Extraktivstoffe) Verbindungen;

¹ F. Cohn, Beiträge z. Biolog. d. Pflanzen 1873. I, 190. — ² Milchztg. 1887. 16, 591. — ³ F. Schaffer u. St. Bondzynsky, Milchztg. 1889. 18, 146. — L. Adametz, Landw. Jahrb. 1889. 18, 261. — ⁴ Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1897 u. 1899. Ctrbl. f. Bakteriolog. 1897. 3, 615; 1900. 6, 17. — ⁵ Ctrbl. f. Bakt. II. Abt. 1900. 6, 332 u. 734. — ⁶ Le Lait. Paris. 1887. p. 218. — ⁷ Landw. Jahrb. 1889. 18, 227 (mit 2 Tafeln).

b) in solche, welche sich in sterilisierter Milch nur mangelhaft entwickeln, und für welche unverändertes Parakasein kein günstiger Nährboden ist. Leicht assimilierbar sind für sie hingegen jene aus dem Parakasein durch die Tätigkeit der vorerwähnten Gruppe hervorgegangenen Substanzen;

c) endlich in solche, welche auf keinen der hier in Betracht kommenden Nährstoffe energisch einwirken können, deren Vorhandensein oder Fehlen im Gegensatz zu den unter a und b aufgeführten Bakterien, ohne jeden Einfluß auf den Käseierungsprozeß ist.

A. fand auch keine der Duclauxschen Tyrothrixformen; der *Bacillus* Nr. 19, welcher beim Reifungsprozesse beider untersuchter Käsesorten (Emmentaler Hartkäse und weicher Hauskäse) sich am stärksten vermehrte, gehörte zweifellos zur Gruppe der Milchsäurebakterien. Der *Bacillus* Nr. 16 und 17, besonders Nr. 15 produzierten Buttersäure.

E. v. Freudenreich¹ kam bei seinen Untersuchungen zu folgendem Resultat:

1. Die vielfach als Hauptfaktoren bei der Reifung der Käse angesehenen, die Gelatine verflüssigenden Bazillenarten (*Tyrothrix*-, Kartoffel- oder Heubazillen) sind im Käse und gewöhnlich auch in der Milch wenig zahlreich.

2. Weit entfernt, sich im Käse zu vermehren, scheinen sie, selbst in großen Mengen demselben zugesetzt, rasch abzusterben, außer wenn sie in Sporenform zugesetzt werden, in welchem Falle sie am Leben bleiben, jedoch ohne sich zu vermehren.

3. Der verkästen Milch zugesetzt, scheinen sie eine Reifung weder zu bewirken, noch dieselbe zu begünstigen.

4. Wahrscheinlich spielen bei der Reifung verschiedene Milchsäurefermente die Hauptrolle, wenn nicht gar die alleinige Rolle, wenigstens bei den Emmentaler Käsen. In den Weichkäsen nehmen dagegen *Oidium lactis* und auch Hefen an der Reifung Anteil.

Nach J. Henrici² sind in manchen Käsesorten neben den Bakterien auch Hefen und Schimmelpilze, und zwar oft in so überwiegender Menge, daß die Spaltpilze dagegen vollkommen zurücktreten. Die Schweizerkäse sind reich an Bakterien, arm an Hefen, bei den amerikanischen Käsen ist dies umgekehrt, der Gouda-, Cantal-, Limburger- und Münster-Käse enthielten gar keine Hefen. Obligate anaerobe Bakterien wurden in keiner Käseprobe gefunden. Da der reife Käse in Bezug auf die Bakterienflora sehr verschieden ist, so ist anzunehmen, daß der Reifungsprozeß entweder durch verschiedene Arten bedingt ist, oder daß die denselben bedingenden Arten im reifen Käse bereits abgestorben sind.

V. v. Klecki³ fand im sog. Quargelkäse einen Buttersäuregärungserreger, den *Bacillus saccharobutyricus*; wahrscheinlich ist auch das *Tyrothrix urocephalum* Duclaux ein Buttersäuregärungserreger. Die Buttersäure entsteht aus dem Milchsäure, ohne daß dieser erst in Milchsäure verwandelt wird.

H. Weigmann⁴ unterscheidet:

1. Kaseasebakterien und -Pilze = peptonisierende Bakterien und Pilze;
2. Käsepilze = Kaseasepilze mit der Wirkung auf Kasein bzw. Parakasein, daß sie den käseartigen Geruch und Geschmack verursachen;
3. Käsepilze mit spezifischem Käsecharakter = Käsebakterien und -Pilze, welche einen feineren (etwa Emmentaler Käse-) Geruch oder auch einen intensiveren, mehr fauligen Käsegeruch verursachen (Backsteinkäsegeruch), überhaupt Pilze mit einem ausgeprägten, einer bestimmten Käsesorte gleichenden Geruche und Geschmacke, *Penicillium glaucum* u. s. w.;

¹ Milchztg. 1895. 24, 55. — ² Inaug.-Diss. Basel 1894; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 15. — ³ Centralbl. f. Bakter. 1896. 2, 169. 249. 286. Milchztg. 1896. 25, 507. — ⁴ Centralbl. f. Bakter. 1896. II. 150. 207. Milchztg. 1896. 25, 280.

4. Aromatische Stoffe erzeugende Bakterien und Pilze = Bakterien der verschiedensten sonstigen Wirkung, welche die Eigentümlichkeit besitzen, fruchtsterartige oder überhaupt aromatische Stoffe zu erzeugen, einzelne vielleicht mit der Eigenschaft, in Verbindung mit anderen Pilzen käseartig aromatisch riechende Stoffe zu bilden.

Nach Ed. Baier¹ sind die Reifungsvorgänge nicht die Produkte der Tätigkeit von einzelnen (die Schimmelpilze beim Roquefortkäse ausgenommen) oder noch weniger von zufälligen Lebewesen, sondern Aroma und Käsecharakter werden vielmehr dadurch erzeugt, daß die Milchsäurebakterien in besonderen Wachstumsverhältnissen und biologischen Zuständen (Symbiose, Metabiose u. s. w.) in Aktion treten und Produkte erzeugen, die wieder chemisch aufeinander einwirken und neue Stoffe erzeugen oder auch nur in wechselnden Mengenverhältnissen vorhanden sind.

Der Reifungsprozeß ist im allgemeinen als das Produkt der in der Milch vorhandenen, schlummernden Energie, nämlich der Mikroorganismen, und der zugeführten Energie der Fabrikationsweise, besonders der Temperatur beim Laben, Nachwärmen u. s. w. anzusehen.

Die Frage, welcher Bakterienspezies beim Reifungsprozeß die Hauptrolle zukommt, beantwortet E. v. Freudenreich² dahin, daß die meiste Wahrscheinlichkeit für die Milchsäurefermente bestünde, welche sich während der Reifung stetig vermehren, und das Kasein zu lösen und größtenteils in Amidoverbindungen überzuführen vermögen, während andere Bakterien z. B. die Tyrothrixarten allmählich verschwinden, und anaerobe Bakterien (das von Weigmann aus Backsteinkäse gezüchtete *Paraplectrum foetidum*) im Emmentaler Käse kaum zu finden sind.

H. Weigmann³ teilt den Milchsäurebakterien die Aufgabe zu, den Reifungsprozeß in eine gewisse Bahn zu lenken und eine normale Reifung zu sichern; er hält dieselben aber nicht für die eigentliche Ursache der Käsereifung.

Winkler, L. Adametz und V. v. Klecki⁴ sagen, daß die wesentlichen Reifungserreger Tyrothrixarten und verwandte Bakterien sind; die Milchsäurebakterien regeln den Reifungsprozeß und bewirken die Lochbildung.

Nach Orla Jensen⁵ wirkt bei der Reifung der Emmentaler Käse anfangs vermutlich die Galaktase eiweißlösend, bis nach Ablauf der Milchsäuregärung die nur bei höherer Temperatur gut gedeihenden Milchsäurebakterien ihre eiweißzersetzende Tätigkeit beginnen.

Nach ihren weiteren Untersuchungen sahen S. M. Babcock und H. L. Russel⁶ es als erwiesen an, daß die Galaktase es ist, welche neben dem Pepsin des Labes durch ihre Einwirkung auf das Kasein die unverdauliche Käsemasse in ein für den Körper assimilierbares Produkt verwandelt. Vermehrter Zusatz von Lab beschleunigt die Reifung, aber nur dann, wenn die Milch den geeigneten Säuregrad erreicht hat. Galaktase und Pepsin wirken nur bei sehr niedrigen Wärmegraden, wo die Wirksamkeit der Bakterien aufhört.

Erwähnt sei noch, daß bei der Reifung einzelner Hartkäse (Roquefort u. s. w.) Schimmelpilze nicht fehlen dürfen, daher deren Sporen absichtlich zugesetzt werden.

Die Lochbildung im Käse ist eine Folge der Tätigkeit von Bakterien, wie H. Weigmann⁷ nachgewiesen hat. Derselbe versetzte Milch mit Bakterienkulturen, von denen vorher durch Studium ermittelt war, daß sie Milchsäure unter starker Gasentwicklung zu zersetzen imstande waren, und ließ sodann diese Milch zu Käse verarbeiten; je nach der geringeren oder größeren Anzahl zu-

¹ Milchztg. 1897. 26, 177. 193. — ² Ctrbl. f. Bakt. II. Abt. 1897. 3, 231; 1899. 5, 241. — ³ Ctrbl. f. Bakt. 1898. 4, 593. 669. — ⁴ Molkereiztg. 1900. 10, 613. 629. — ⁵ Ctrbl. f. Bakt. 1900. 6, 734. 763. 791. 826; Milchztg. 1900. 29, 628. 643. 662. — ⁶ Milchztg. 1901. 30, 421. — ⁷ Milchztg. 1890. 19, 37.

gesetzter Bakterien und je nach der Menge der entwickelten Gase mußte die Lochbildung eine normale oder abnormale sein. W. hat 3 Organismen (2 Bakterien und 1 Hefe) isoliert, welche eine Lochbildung bezw. Blähung im Käse verursachen.

Über die Lochbildung im Emmentaler Käse sagt Orla Jensen¹:
1. Die normalen Löcher im Emmentaler Käse werden nicht von Blähungserregern, Hefen oder obligat anaeroben Bakterien gebildet, sondern von den normalen Käseerzeugungserregern, unter welchen wir die Milchsäurefermente zu verstehen haben. 2. Die Gase, welchen die normalen Löcher im Emmentaler Käse ihre Entstehung verdanken, werden nicht aus dem Milchzucker, sondern aus der stickstoffhaltigen Substanz gebildet. 3. Die Käsemilchsäurefermente können unter gewissen Bedingungen Spuren von Kohlensäure aus stickstoffhaltigen Substanzen bilden, und diese Spuren von Kohlensäure sind der Anlaß zu der normalen Lochbildung im Emmentaler Käse.

Die sog. Blähungserreger sind nach J. nur die Ursache der abnormalen Lochbildung. Den Grund für die abweichende Theorie der Lochbildung bei den Emmentaler Käsen sucht J. in der bakteriologischen Beschaffenheit der hier verwendeten Labaufgüsse und in dem außergewöhnlich hohen Wärmegrade, an dem man sich dort beim Nachwärmen hält.

Vergl. C. Bächler, Beiträge z. Erforschung des Gärverlaufes in d. Emmentaler Käsefabrikation. Frauenfeld 1896. — M. W. Beyerink, Ctrbl. f. Bakt. 1889. 6, 46. — F. C. Harrison, Milchztg. 1902. 31. 212.

Die chemische Zusammensetzung der Käse ist natürlich je nach der Herstellungsweise sehr verschieden.

König (l. c. II, 338) gibt folgende mittlere Zusammensetzung dieser Käsesorten an:

	Wasser	N-substanz	Fett	Milchzucker	Asche
Neufchâteller u. Gervaiskäse (Rahmkäse)	41.04	14.32	43.22	—	1.42
Fettkäse	38.00	25.35	30.25	1.43	4.97
Halbfette Käse	39.79	26.67	23.92	1.79	4.73
Magerkäse	46.00	34.06	11.65	3.42	4.87

Über die Ausnutzung des Käses im Darm hat Rubner² Versuche angestellt, doch nicht mit Käse allein, sondern mit Milch und Käse. Unausgenutzt blieben:

	2291 Milch 200 Käse %	2050 Milch 218 Käse %	2209 Milch 517 Käse %
Trockensubstanz	6.0	6.8	11.3
Stickstoff	3.7	2.9	4.9
Fett	2.7	7.7	11.5
Asche	26.1	30.7	55.7

¹ Ctrbl. f. Bakt. II. Abt. 1898. 4, 217. 265. 325. — ² Ztschr. f. Biologie 1879. 115.

Nach diesen Versuchen wird der Käse bei Aufnahme von nicht zu großen Mengen fast völlig resorbiert. Auch die prozentige Ausnutzung der Milch ist bei gleichzeitiger Käsegabe eine bessere. Bei Aufnahme von viel Käse ist die Verwertung des Fettes und der Asche eine geringere, wogegen das Eiweiß immer noch besser ausgenützt wird als bei alleiniger Milchezufuhr. Die vielfach verbreitete Ansicht, Käse sei schwer verdaulich, entbehrt — gute Zerkleinerung vorausgesetzt — jeder physiologischen Begründung.

Käsefehler. Als solche sind bekannt:

1. Das Blähen des Käses; es besteht darin, daß die Käse sich sehr bald nach der Herstellung oder erst bei der Reifung sehr stark aufblähen (sogar aufplatzen) und später eine abnorme Lochung besitzen. Der Grund dieser Erscheinung ist in einer durch Organismen verursachten außergewöhnlich starken Gasentwicklung (Zersetzung des Milchzuckers oder auch der Eiweißkörper) zu suchen. Als Ursachen solcher Blähungen sind anzusehen: Verarbeitung fehlerhafter Milch (unreinliche Milch, Milch von Kühen, die an Euterentzündung litten, Milch von Tieren, die verdorbenes Futter [Trester], sehr verunreinigtes Wasser u. s. w. erhielten), fehlerhafte Bereitung des Käses (zu hoher Gehalt an Molken und dadurch an Milchzucker, Verwendung von verdorbenem Lab, hohe Temperatur beim Pressen, Lagern u. s. w.). Geblähte Käse zeigen einen faden oder bitteren, unangenehmen Geschmack.

Die Gase normal gereifter Käse bestehen vorwiegend aus Kohlensäure, die der geblähten enthalten immer erhebliche Mengen Wasserstoff, auch Spuren von Schwefelwasserstoff.

Der „Nißler“ hat sehr viele, aber nur kleine unregelmäßig geformte Öffnungen.

Der „Gläser“ oder blinde (Emmentaler) Käse besitzt keine Lochung (Augen), ist sonst aber normal. Ursache: zu niedere Temperatur des Reifungsraumes.

Siehe: L. Adametz, *Milchztg.* 1893. 22, 12. 14. 15. 22. — Orla Jensen, *Centralbl. f. Bakt.* II. 1898. 4, 217. — L. Adametz, *Üb. d. Ursachen und Erreger der anormalen Reifungsvorgänge b. Käse.* Bremen 1893.

2. Das Bitterwerden der Käse, eine Erscheinung, welche bei normalem Reifungsprozeß zu gewisser Zeit (besonders in der Halbreife) regelmäßig eintritt, aber auch bei reifem Käse sich zeigt und dann als ein Fehler angesehen wird, ist bedingt durch die Anwesenheit peptonartiger Produkte, welche durch die Tätigkeit gewisser peptonisierender Bakterien gebildet werden. E. v. Freudenreich¹ hat aus bitterem Käse einen Pilz gezüchtet, der die Eigenschaft hat, seinem Nährboden einen bitteren Geschmack zu verleihen, den *Micrococcus casei amari*. Vielleicht gehört hierher auch der *Tyrothrix geniculatus* Duclaux.

3. Blauer, grüner Käse. Sind die Käse in ihrer ganzen Masse

¹ Landw. Jahrb. d. Schweiz 1894. 8, 135.

blau gefärbt, so hat man es gewöhnlich mit Eisenverbindungen (Schwefel-eisen¹⁾) zu tun (M. Schmöger², Th. J. Klaverweiden³). Das Eisen kann von den Milch- und Käseerzeugern stammen, kann auch durch das Futter der Kühe in die Milch geraten sein (Hehle⁴). Ein besonders häufiges Auftreten blauer Käse soll zeitlich mit dem Höchstgehalt der Gewässer an *Crenothrix Kühniana*, der Eisenbakterie, zusammenfallen.

Die Grünfärbung von Käse stammt von Kupferverbindungen (Käsekessel, Sartori-Besana⁵).

Hat der Käse nur blaue Flecke oder eine blaue Oberfläche, so sind Bakterien die Veranlassung. Das Auftreten kleiner blauer Punkte im Edamer Käse ist an die Gegenwart des *Bac. cyaneofuscus* gebunden (H. de Vries⁶, M. W. Beyerink⁷).

Der *Bac. cyanogenus* der blauen Milch bewirkt keine Blaufärbung des Käse (L. Adametz).

4. Das Rotwerden der Käse (Bankrotwerden bei den Backsteinkäsen). Dasselbe kann durch Spaltpilze, Sproßpilze, Schimmelpilze wie auch durch chemische Wirkung verursacht sein.

Rote Flecke auf Weichkäsen, seltener auf Hartkäsen, werden durch zwei von L. Adametz⁸ aufgefundene „rote Käsemikrokokken I und II“ erzeugt, welche auch in der Milch vorkommen. Eine rote Färbung der äußeren Schichten und auch des Inneren wird bewirkt durch den *Saccharomyces ruber* (F. Schaffer⁹, Demme¹⁰); Milch, welche mit dieser Torulaart infiziert ist, erregt bei Kindern Erbrechen und Darmkatarrh. Adametz fand ferner auf einem Emmentaler Käse mit rotbrauner Rinde einen Schimmelpilz, der diese Farbe erzeugt und auf Weichkäsen mit runden orangegelben bis ziegelroten Flecken eine *Oidium*art (*Oidium aurantiacum*). Der letztgenannte Pilz wirkt aber auch bei der normalen Reifung der Weichkäse, speziell des Brikäses mit. Endlich haben H. Burstert und F. J. Herz¹¹ gefunden, daß sich im Käse während der Reifung geringe Mengen Rhodanverbindungen bilden; wenn nun die im Käse vorhandenen Eisenoxydsalze an der Oberfläche oder der Schnittfläche der Käse durch den Luftsauerstoff in Oxydsalze übergeführt werden, entsteht Ferrirhodanid. Derart rot gefärbter Käse wird durch Oxalsäurelösung entfärbt.

5. Das Schwarzwerden der Käse. Als Ursache dieses Fehlers wurde von F. Hueppe¹² eine (braune oder schwarze) Schimmelhefe, von L. Adametz ein *Hyphenpilz*, *Cladosporium herbarum* Link gefunden; Adametz hält ferner zwei von Wichmann im Wasser gefundene braunschwarze Schimmelpilze, sowie den von ihm ebenfalls aus Quellwasser

¹ Durch Einwirkung von bei d. Reifung gebildeten Ammoniak u. Schwefelwasserstoff entstanden. — ² Milchztg. 1883. 12, 483. — ³ Das. 1894. 23, 540. — ⁴ Das. 1896. 25, 732. — ⁵ Das. 1896. 25, 103. — ⁶ Das. 1888. 17, 861. 881. — ⁷ Molkereiztg. 1892. 2, 18. — ⁸ L. Adametz, Über d. Ursachen . . . Bremen 1893, 7. — ⁹ Milchztg. 1888. 17, 704. — ¹⁰ Citat in L. Adametz l. c. 10. — ¹¹ Mitteil. d. milchw. Vereins i. Allgäu 1895. 6, 213. — ¹² Milchztg. 1885. 14, 659.

isolierten schwarzen Rippenschimmel, sowie die von G. Marpmann aus Milch gezüchtete schwarze Hefe, *Saccharomyces niger*, eine *Torula*art und endlich noch das *Dematium pullulans* (Pasteur, de Bary) für gelegentliche Ursachen der Schwarzfärbung von Käse.

G. Marpmann¹ erklärt die Bildung der schwarzen Flecken, die C. Besana² als Eisensulfid erkannt hatte, durch das Vorhandensein von ferrophilen Bakterien, welche auf eisenhaltigen Nährböden Eisen in sich aufspeichern und durch Sulfidbildung und lokale Anhäufung schwarze Färbungen erzeugen. Der gleichzeitig auftretende Knoblauchgeruch stammt von Phosphorwasserstoff.

Es wird auch über Schwarzwerden von Limburger Käse durch stark bleihaltiges Pergamentpapier berichtet.³

6. Gelbe Flecken auf reifendem Käse führt C. Barthel⁴ auf die Gegenwart des *Micrococcus flavus desidens* Flügge zurück.

7. Als Reifungsfehler des Käses sind anzusehen das Weißschmierigsein (zu kalte und feuchte Keller), das Spalten der Rinde (zu trockne Luft im Keller) und Ansetzen von Schimmel in den Spalten, das Laufendwerden der Weichkäse (Verflüssigung der reifen und überreifen Teile in der Wärme).

8. Käsegift. Alte Käse, besonders Weichkäse besitzen zuweilen giftige Eigenschaften. V. C. Vaughan⁵ hat aus solchem Käse eine giftige Substanz isoliert, welche er Tyrotoxikon nannte und nach ihren chemischen Reaktionen als identisch mit Diazobenzol ansah, welches letzteres aber nach Kobert ganz andere Wirkungen zeigt.

M. L. Dokkum⁶ gewann aus faulem Käse ein dem Curare ähnliches Ptomain, das nach seinen chemischen Eigenschaften mit dem Tyrotoxikon nicht identisch war und von Dokkum „Tyroxin“ benannt wurde.

Axel Holst⁷ fand in giftigem Käse keinerlei Käsetoxin oder Ptomain, sondern eine virulente Spielart des *Bact. coli commune*, die wahrscheinlich identisch ist mit der von Jensen bei der Kälberruhr gefundenen.

9. Tierische Parasiten, welche den Käse heimsuchen, sind die Maden der Käsefliege, *Piophilæ casei* L., die Maden der gewöhnlichen Stubenfliege, *Musca domestica* L. und 2 Arten der Käsemilbe, *Acarus siro* u. *A. longior* L. Erstere kommen besonders in weicheeren, die letzteren in härteren Käsesorten vor.

Chemische Untersuchung des Käses.

Dieselbe erfolgt nach folgender Anweisung, welche der Bundesrat am 22. März 1898 erlassen hat.⁸

¹ Ctrbl. f. Bakt. 4, 21. — ² Chem.-Ztg. 1897. 21, 265. — ³ Milchztg. 1892. 21, 21. 43. — ⁴ Molk.-Ztg. 1897. 7, 479. — ⁵ Ztschr. physiol. Chem. 1886. 10, 146. Arch. Hyg. 1887. 7, 420. — ⁶ Rev. intern. des fals. Dezember 1894; Milchztg. 1895. 24, 73. — ⁷ Ctrbl. f. Bakt. I. Abt. 1896. 20, 160. — ⁸ Die der amtlichen Anweisung entnommenen Methoden sind durch Anführungszeichen gekennzeichnet.

A. Probeentnahme und Vorbereitung der Käseproben.

„Der zur Untersuchung gelangende Teil des Käses darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Teile entstammen, sondern muß einer Durchschnittsprobe entsprechen. Bei großen Käsen entnimmt man mit Hilfe des Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein zylindrisches Stück, bei kugelförmigen Käsen einen Kugelausschnitt. Kleine Käse nimmt man ganz in Arbeit. Die zu entnehmende Menge soll mindestens 300 g betragen.“

„Die Versendung der Käseproben muß entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschließbaren Gefäßen von Porzellan, glasiertem Tone, Steingut oder Glas oder in Pergamentpapier eingehüllt geschehen. Harte Käse zerkleinert man vor der Untersuchung auf einem Reibeisen; weiche Käse werden mittels einer Reibekeule in einer Reibschale zu einer gleichmäßigen Masse verarbeitet.“

B. Ausführung der Untersuchung.

„Die Auswahl der bei der Käseuntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob Milchfettkäse oder Margarinekäse vorliegt, so genügt die Untersuchung des Käsefetts.“

1. Bestimmung des Wassers.

„Die Wasserbestimmung kann mit der Bestimmung des Fettes verbunden werden. Man verfährt dabei folgendermaßen:

2.5—5 g in kleine Würfel geschnittene Hartkäse werden in einem Erlenmeyerschen Kölbchen genau abgewogen und auf 40° erwärmt, das Kölbchen wird darauf unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, um einen Teil des Wassers zu entfernen. Dies Erwärmen und Evakuieren wird solange wiederholt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der entwässerte Rückstand wird zu wiederholten Malen mit kaltem Äther digeriert, die ätherische Lösung des Fettes jedesmal durch ein gewogenes, zuvor mit Äther ausgezogenes Filter gegossen und der Rückstand in einem Schälchen zerdrückt. Nach nochmaligem Auswaschen mit Äther wird der Rückstand auf das Filter gebracht, dort wiederholt mit Äther nachgewaschen und zuletzt mit dem Filter in einen Extraktionsapparat gebracht, um ihn dort noch längere Zeit mit Äther auszuziehen. Dabei empfiehlt es sich, die Masse einige Male aus dem Extraktionsapparate herauszunehmen und wieder zu zerkleinern.

Den Rückstand trocknet man bei 100—105° in einem Trockenschranke, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Die ätherischen Lösungen sammelt man in einem zuvor gewogenen Kölbchen, destilliert den Äther ab, trocknet das zurückbleibende Fett im Dampftrockenschrank und wägt es.

Aus der Differenz des Gewichtes der ursprünglich verwendeten Käsemasse und der entfetteten Trockensubstanz ergibt sich die Menge des Wassers, vermehrt um die Menge des Fettes; zieht man die letztere hiervon ab, so erhält man die Menge des Wassers.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sowohl die für das Wasser wie für das Fett gefundenen Zahlen einige andere Körper mit einschließen. Mit dem Wasser können beim Erwärmen einige andere flüchtige Stoffe (Ammoniak und in geringer Menge vorhandene andere Zersetzungsprodukte) fortgehen, und der Äther löst außer dem Fette auch noch andere Stoffe, wie z. B. Milchsäure, auf. Wenn diese Mengen im allgemeinen auch nicht besonders ins Gewicht fallen, so ist es doch zweckmäßig, bei sauren Käsen, in Sonderheit bei Sauermilchkäsen, die Käseprobe für die Fettbestimmung mit Sodalösung bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaktion zu versetzen, den Käse zu trocknen und dann erst die Wasser- und Fettbestimmung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Das Wasser kann auch in der Weise bestimmt werden, daß 3—5 g Käsemasse in einer Platinschale mit geglühtem Sande zerrieben und im Dampftrockenschranke bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet werden“.

2. Bestimmung des Fettes.

„Die Bestimmung des Fettes kann nach Nr. 1 erfolgen, oder man bringt 3—5 g Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, und erwärmt den Mörser einige Stunden im Dampftrockenschranke. Darauf zerreibt man die Masse mit Sand, füllt diese Mischung in eine entfettete Papierhülle, spült die Schale mit entwässertem Äther aus und zieht die Mischung im Extraktionsapparat 4 Stunden mit entwässertem Äther aus. Die Käse-sandmischung wird darauf nochmals zerrieben und wiederum 2 Stunden extrahiert. Schließlich wird der Äther abdestilliert, der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen“.

Zu einer orientierenden Fettbestimmung kann man sich auch des Gerberschen Acidbutyrometers bedienen.

3. Bestimmung des Gesamtstickstoffs.

„1—2 g Käsemasse werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0.5 g Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; man verfährt dann weiter wie bei der Bestimmung des Kaseins in der Butter“.

4. Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen.

„15—20 g Käsemasse werden bei etwa 40° C. getrocknet und die getrocknete Masse in der unter Nr. 1 und 2 angegebenen Weise mit Äther extrahiert. 10 g der fettfreien Trockensubstanz verreibt man mit Wasser zu einem dünnflüssigen Breie, spült diesen in einen 500 ccm-Kolben, füllt mit Wasser bis zu etwa 450 ccm auf und läßt das Ganze unter

zeitweiligem Umschütteln 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann füllt man die Flüssigkeit bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. 100 ccm Filtrat werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas eingedampft und der Rückstand mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0.5 g Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos wird. Zur Bestimmung des Stickstoffs verfährt man dann weiter wie bei der Bestimmung des Kaseins in der Butter.“

5. Bestimmung der freien Säure.

„10 g Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vereinigt, filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit titriert man nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung die freie Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge. Die Säure des Käses ist auf Milchsäure zu berechnen; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entspricht 0.009 g Milchsäure.“

6. Bestimmung der Mineralbestandteile.

„5 g Käsemasse werden in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Weiter wird wie bei der Bestimmung der Mineralbestandteile in der Butter verfahren, ebenso bei der Bestimmung des Kochsalzes in der Käseasche.“

Auch die Phosphorsäure kann in der Asche nach bekannter Methode bestimmt werden.

7. Untersuchung des Käsefettes auf seine Abstammung.

a) Abscheidung des Fettes aus dem Käse.

α) „200—300 g zerkleinerte Käsemasse werden im Trockenschrank auf 80 bis 90° C. erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trocknes Filter filtriert.“

β) 200 g Käsemasse werden mit Wasser zu einem Breie angerieben. Der Brei wird mit soviel Wasser in eine Flasche von 500—600 ccm Inhalt mit möglichst weitem Halse gespült, daß insgesamt etwa 400 ccm verbraucht werden. Schüttelt oder zentrifugiert man die geschlossene Flasche, so scheidet sich das Käsefett in der Form von Butter oder Margarine an der Oberfläche ab. Die Butter oder Margarine wird abgehoben, mit Eis gekühlt, ausgeknetet, geschmolzen und das Fett durch ein trocknes Filter filtriert.“

b) Untersuchung des Käsefettes.

„Das Käsefett wird nach denselben Grundsätzen wie Butterfett untersucht. Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch folgende Prüfung des Käsefettes auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehaltes des Käsefettes.

1 ccm Käsefett wird mit 9 ccm Baumwollsaamenöl, das, nach dem bei „Butter“ beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem

ebenda angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat das Käsefett den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muß die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten.“

Siehe auch Karl Windisch: Über die Veränderungen des Fettes beim Reifen der Käse. — Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1900. 17, 281.

8. Milchzucker.

Zur direkten Bestimmung des Milchzuckers muß die Käsemasse zuvor entfettet werden; die extrahierte Masse zieht man mit Wasser aus, bringt sie auf ein bestimmtes Volum und bestimmt darin den Milchzucker wie bei der Milch.

Meistens wird die Differenz: (Wasser und Kasein und Fett und Salze) von 100 als Milchzucker angenommen.

9. Nachweis fremdartiger Bestandteile.

a) Fremdartige mineralische Zusätze (Gips, Schwerspat, Kreide) werden leicht erkannt, da die Käseasche neben Kochsalz hauptsächlich phosphorsauren Kalk enthält. Auch Schwermetalle, die bei der Bereitung oder durch die Verpackung in den Käse gelangen können, werden in der Asche nach bekannten Methoden nachgewiesen. Schwermetalle werden am besten in der mit Soda und Salpeter bereiteten Asche gesucht.

b) Farbstoffe. Ausziehen mit 50 proz. Alkohol u. s. w.

c) Mehlzusatz. Entfetten der Käsemasse, Extrahieren mit Wasser und Prüfung des Rückstandes auf Stärkemehl, qualitativ mit Jodlösung und mikroskopisch, und quantitativ durch Verzuckerung der Stärke u. s. w.

d) Urin. 100 g Käsemasse werden mit verdünnter Natronlauge behandelt und filtriert; das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und in verdünnte heiße Schwefelsäure gegossen. Der Niederschlag (Harnsäure u. s. w.) wird abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft; mit dem Rückstande stellt man die sog. Murexidprobe an (purpurrote Färbung durch Ammoniak, Blaufärbung auf weiteren Zusatz von Kali).

e) Käsegifte. Vergl. die oben angegebene Literatur, sowie den Nachweis von Ptomainen bei „Fleisch“.

Siehe auch: A. Stutzer, Die chem. Untersuchung der Käse. — Ztschr. analyt. Chem. 1896. 35, 493.

Beurteilung.

Als Verfälschung von Käse ist anzusehen in erster Linie die Unterschiebung von Margarinekäse für Naturkäse; dieselbe wird erkannt durch die Untersuchung des aus dem Käse abgeschiedenen Fettes. — Weiter ist als Fälschung bezw. Betrug anzusehen der Verkauf von mageren oder halbfetten Käsen für Fettkäse. Diese Frage wird entschieden durch eine Fettbestimmung oder besser durch eine Fett-, Stickstoff- und Trockensubstanz-Bestimmung und Feststellung

des Fettgehaltes der Trockensubstanz und des Verhältnisses von Fett zu Stickstoffsubstanz. Nach F. J. Herz¹ entfallen auf je 1 Teil Fett bei überfetten oder Rahmkäsen weniger als 0.67 Teile

„ vollfetten Käsen	„ „	0.67—1.25	„
„ fetten Käsen	„ „	1.25—2.00	„
„ halbfetten Käsen	„ „	2.00—3.00	„
„ Magerkäsen mehr als 3 Teile fettfreie Trockenmasse.			

Da im Vollmilchkäse (Fettkäse) stets der Fettgehalt höher ist als der Gehalt an Stickstoffsubstanz, so ist Halbfett- oder Magerkäse als vorliegend anzusehen, wenn im fraglichen Käse der Gehalt an Fett geringer ist als an Stickstoffsubstanz.

Als verfälscht sind Käse anzusehen, welche Zusätze von stärke-mehlhaltigen Stoffen (Kartoffelbrei u. s. w.) erhalten haben, ohne daß dieses deutlich bezeichnet ist.² An anorganischen Zusätzen darf der Käse nur Kochsalz enthalten. Zusätze von Gips, Kreide u. s. w. wären als Fälschung zu beanstanden.

Blaue, rote, schwarze, bittere, laufende u. s. w. Käse sind als minderwertig anzusehen.

Ekelhaft bzw. verdorben sind mit Schimmelpilzvegetationen durchwachsene Käse (abgesehen von Roquefort u. a.), ferner von Fliegenlarven und Maden bewohnte, sowie fließende Käse.

Als zufällige Beimengungen sind kleine Mengen von Schwermetallen (Blei, Kupfer, Zinn) zu betrachten, welche aus den Herstellungsgeräten, der Umhüllung (bleihaltige Zinnfolie) u. s. w. stammen können.

Mit Rücksicht darauf, daß das sog. Käsegift sich nicht immer nur in faulendem Käse findet, sondern auch in äußerlich ganz normal aussehendem nachgewiesen ist (Ch. Lepierre³), sind alle irgendwie verdächtigen Käse vom Verkehr auszuschließen.

6. Tierische Fette.

(Butter, Butterschmalz, Kunstbutter [Margarine], Schweinefett.)

Butter, Butterschmalz.

Butter ist das erstarrte, aus der Milch abgeschiedene Fett, welchem rund 15% süße oder saure Magermilch in gleichmäßiger und feinsten Verteilung beigemischt sind. Dieselbe wird entweder aus süßem Rahme direkt nach dem Abrahmen (Süßrahmbutter) oder aus dem sauren Rahme (nach 2—3tägigem Stehen) (Sauerrahmbutter) durch starke mechanische Bewegung erhalten. Die flüssigen Fettteilchen gehen hierbei in den festen Zustand über und ver-

¹ Deutsche landw. Presse 1896, 869. — ² Der Roquefort-Käse erhält kleine Zusätze von Brotkrume. — ³ Chem.-Ztg. 1894. 18, Rep. 94.

einigen sich zu größeren Massen. Aus 24—30 Liter Milch wird durchschnittlich 1 Kilo Butter erhalten. Die Süßrahmbutter soll wohl-schmeckender und haltbarer sein, während bei Anwendung von saurem Rahm die Ausbeute eine bessere ist. Auch aus Milch direkt wird Butter gewonnen, und dienen hierzu nach Fleischmann¹ der Butter-extraktor von Johanßon, der Butterseparator von de Laval und der Radiator von Galenius; mittels dieser Apparate wird die Milch zunächst entrahmt und der Rahm innerhalb 1—2 Minuten verbuttert. Diese Butter enthält mehr Wasser und Buttermilch als die auf gewöhnliche Weise gewonnene; ihr Geschmack ist jedoch zusagender als derjenige von Sauerrahmbutter.

Je nach der Jahreszeit und Fütterungsweise unterscheidet man Winterbutter und Grasbutter, je nach der Qualität Tafelbutter, Bauernbutter (Landbutter), Ballenbutter, Faktoreibutter u. s. w.

Durch fehlerhafte Herstellung und Aufbewahrung kann die Butter leicht verderben. Mangelhaftes Auskneten derselben, d. h. ungenügende Entfernung der Buttermilch läßt sie rasch in Zersetzung übergehen. Aufbewahrung in unsauberen Gefäßen, Zutritt von Luft und Licht bewirken das schnelle Ranzig- und Talgigwerden der Butter; durch die Tätigkeit niederer Organismen entstehen Fehler im Geruch, Geschmack und Aussehen der Butter (schimmelige, rote u. s. w. Butter).

In Norddeutschland wird der Butter zur besseren Konservierung 2.5—3% Kochsalz zugegeben. Das Salz wird in der Butter gelöst und verhindert bezw. hemmt die Zersetzung des Kaseins, Milchzuckers und Fettes; außerdem bewirkt die Salzlösung eine Vereinigung der noch in der Butter vorhandenen kleinen Buttermilchtröpfchen zu größeren, welche dann durch nochmaliges Auskneten der Butter leicht entfernt werden können.

Die mittlere Zusammensetzung der Butter ist nach J. König:

Fett	Wasser	Kasein	Milchzucker	Milchsäure	Mineralstoffe ²
84.39	13.59	0.74	0.50	0.12	0.66

Butterschmalz (Schmalz- oder Schmelzbutter, in Süddeutschland Rindsschmalz, Schmalz) nennt man das durch Schmelzen der Butter (zwecks Erzielung größerer Haltbarkeit) von den Milchbestandteilen (Wasser, Kasein, Milchzucker und Salzen) getrennte klare Butterfett.³

Bestandteile des Butterfettes. Das Butterfett enthält zum Unterschiede von anderen tierischen Fetten, welche fast ausschließlich aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure bestehen, außer diesen noch die Glyceride der Myristin- und Arachinsäure und vor allem noch mindestens 4 Glyceride flüchtiger Fettsäuren, der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprin-

¹ Milchztg. 1890. 19, 601. — ² Bei der Mittelwertberechnung der Mineralstoffe sind nur Butterproben mit höchstens 2% Kochsalz berücksichtigt. —

³ Da das Erstarren des Butterfettes nicht gleichmäßig vor sich geht, sondern hierbei eine Art Auskristallisieren stattfindet, können die an den Wandungen

säure; nicht sicher erwiesen ist das ständige Vorkommen der Triglyzeride der flüchtigen Fettsäuren: Laurinsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Das Butterfett enthält außerdem wenig Lecithin (nach E. Wrampelmeyer¹ etwa 0.017 %), Cholesterin und einen gelben Farbstoff.

Nach E. Duclaux² beträgt die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der Butter im Mittel 7 % (darunter 3.7—5.1 % Buttersäure und 2—3.3 % Capronsäure); das nicht flüchtige Fett besteht zu $\frac{3}{10}$ — $\frac{4}{10}$ aus Olein, im übrigen aus einem Gemenge von Palmitin und Stearin.

Charakteristisch für das Butterfett ist das Vorhandensein der flüchtigen Fettsäuren, welche in den übrigen Speisefetten nahezu völlig fehlen und als Unterscheidungsmerkmal der Butter von anderen Fettarten dienen.

Der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren und ebenso auch das Verhältnis der Glyzeride der höheren Fettsäuren ist bei den einzelnen Tieren verschieden und unterliegt selbst bei demselben Tiere im Verlaufe der Laktation Schwankungen, die manchmal ganz bedeutend sein können und durch verschiedene äußere Umstände (Fütterung, Rasse, Laktation u. s. w.) bedingt sind. Über die Wirkung dieser verschiedenen Ursachen ist wenig bekannt. Sicher ist wohl, daß mit dem Vorschreiten der Laktation die Menge der flüchtigen Fettsäuren (Meißelsche Zahl) zurückgeht, die Menge des Oleins (Jodzahl) wächst.

Vergl. L. Munier, Ztschr. analyt. Chem. 1882. 21, 394. — A. Mayer, Landw. Versuchsstat. 1888. 35, 261. — L. F. Nilson, Ztschr. analyt. Chem. 1889. 28, 175. — P. Spallanzani, Staz. sper. agr. Ital. 1889. 16, 277; Milchztg. 1889. 18, 461. 483. — M. Schrodtt u. O. Henzold, Landw. Versuchsstat. 1891. 38, 362; 1892. 40, 299. — A. J. Swaving u. C. Wellemann, das. 1891. 39, 127. — H. Kreis, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1892. 30, 449. — W. F. Morse, Journ. anal. appl. Chem. 1893. 7, 1; Chem.-Ztg. 1893. 17, Rep. 79. — P. Vieth, Milchztg. 1899. 28, 785.

Welche weitere Ursachen den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren beeinflussen können, darüber gehen die Meinungen auseinander. Als naheliegende Ursachen kommen wohl die Rasse, die Fütterung und die Haltung der Tiere in Frage.

Nach L. F. Nielson (l. c.) ist der Gehalt an flüchtigen Säuren während der Brunst auffallend gering; auch das Kolostrumfett ist arm an flüchtigen Fettsäuren.

Nach P. Spallanzani (l. c.) ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren abhängig von der Rasse der Kühe; bei der Simmentaler Rasse war der Gehalt sehr schwankend, bei der Schwyzer hoch, bei der Holländer niedrig. In

der Gefäße befindlichen, zuerst erstarrten Anteile zuweilen eine etwas andere Zusammensetzung zeigen, als die im Innern befindlichen, länger flüssig gebliebenen. Die Entmischung geht hierbei manchmal so weit, daß sich das „Butteröl“ daraus abscheidet, welches man auch erhält, wenn man geschmolzene Butter bei 20° erstarren läßt und abpreßt. Zuweilen im Handel für Backzwecke angepriesenes Butteröl hat mit der Butter nichts gemein (Baumwollsaamen- etc. Öl). — ¹ Landw. Versuchsstat. 1893. 42, 437. — ² Compt. rend. 1886. 102, 1022; vergl. P. Spallanzani, Staz. sperim. Agrar. Ital; Jahresh. f. Tierchem. 1890, 156.

Niederungsgegenden soll die Butter weniger flüchtige Fettsäuren enthalten. Durch Zentrifugieren erhaltene Butter enthält mehr flüchtige Fettsäuren, als die nach dem älteren Verfahren (Aufrahmen in Satten) gewonnene.

Nach Ad. Mayer (l. c. u. das. 1892 **41**, 15) und A. J. Swaving (l. c.) ist von hohem Einfluß auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren die Art der Ernährung der Tiere. Weidegang und grüner Klee bedingen einen höheren Gehalt als Heu, dieses wieder einen höheren als Ensilagegras.

Gering ist der Gehalt an flüchtigen Säuren bei Verzehr von fettreichem Futter, z. B. Sesam-, Baumwollsamenskuchen. H. W. Wiley (Rev. intern. des falsif. 1889. **2**, 200); W. F. Morse, l. c.; N. T. Lupton, Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. **13**, 134; Chem.-Ztg. 1891. **15**, Rep. 195; F. Soxhlet, Wochenschr. landw. Ver. in Bayern 1896, 717.

L. van Ryn (Chem.-Ztg. 1899. **23**, 453) fand, daß der gegen Ende des Weideganges beobachtete, mit der Laktationsperiode fortschreitende niedere Gehalt an flüchtigen Säuren sich fast plötzlich mit der Aufstellung hob; er führt dies auf die Änderung des Futters und außerdem darauf zurück, daß die Tiere dem Einflusse des rauhen Herbstwetters entzogen waren.

Dagegen haben einige Forscher selbst bei schroffem Futterwechsel (Übergang von Stallhaltung zum Weidegang und umgekehrt) keinen Einfluß auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Milch- oder Butterfette nachweisen können. (E. Reichardt, Arch. Pharm. 1884. **222**, 99. H. B. Cornwall und Shippen Wallace, Ztschr. anal. Chem. 1887. **26**, 317; M. Schrodt und O. Henzold, Landw. Versuchsstat. 1891. **38**, 349; 1892. **40**, 299).

Von Cornwall und Wallace wird auch der Einfluß der Rasse, Jahreszeit, des Alters, der Zeit nach dem Kalben bestritten.

Ein besonderes Interesse hat für uns die Frage, ob das Nahrungsfett oder charakteristische Bestandteile desselben in das Butterfett übergehen und ihm besondere Eigentümlichkeiten verleihen.

Nach Klien (Chem.-Ztg. 1889. **13**, 1287) geht Nahrungsfett in das Milchfett über. Butter aus Milch von mit Palmkernmehl gefütterten Tieren zeigte eine höhere Verseifungszahl. H. Harrington und H. W. Wiley (Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 731) beobachteten Ähnliches bei Fütterung mit Baumwollsamenskuchen, R. Heinrich (Milchztg. 1891. **20**, 76) bei Fütterung mit Erdnuß-, Raps- und Kokoskuchen. H. W. Wiley (l. c.) fand bei Baumwollsamenskuchenfütterung erniedrigte Meißelsche Zahl und erhöhten Schmelzpunkt des Butterfettes. Bei Verfütterung von Baumwollsamenskuchen fand N. T. Lupton (Chem. News p. 79; Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1893, 71) den Schmelzpunkt des Butterfettes erhöht, die Meißelsche Zahl erniedrigt.

Nach S. Stein (Centralbl. Agrikulturch. 1895. **24**, 93) geht bei Sesamkuchenfütterung die Substanz, welche die Baudouinsche Reaktion gibt, nicht in die Butter über, wohl aber die die Becchische Reaktion bedingende Substanz bei Fütterung mit Baumwollsamenskuchen. Ebenso E. Thorpe (The Anal. 1898, 255) und die Untersuchungen an der Hochschule zu Wye (Milchztg. 1898. **27**, 721).

R. Sendtner (Forschungsbl. 1895. **2**, 339) beobachtete nach Maiskuchenfütterung erniedrigte Meißelsche und erhöhte Jodzahlen.

Nach F. Soxhlet (l. c.) geht das Nahrungsfett nicht in die Milch über, sondern es schiebt Körperfett in die Milch; zwar sank die Meißelsche Zahl bei Fütterung von Sesamöl, das fast keine flüchtigen Fettsäuren enthält, sodaß man annehmen sollte, es sei Sesamöl in das Fett gelangt; allein der Schmelzpunkt, der dann erniedrigt sein müßte, war erhöht; üreiches Futter gibt keinen niedrigen, sondern einen hohen Schmelzpunkt, keine weiche, sondern eine harte Butter.

G. Spampani und L. Daddi (Staz. sper. agr. Ital. 1896; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 345) sowie A. Scheibe (Milchztg. 1897. **26**, 745)

wollen nach Sesamkuchenfütterung in der Butter die Sesamölreaktion erhalten haben.

H. H. Harrington und A. Adriance (Texas Stat. Bull.; Centralbl. f. Agrik. 1896. 25, 564) fanden bei Verfütterung von Baumwollsaamenkuchen an Kühe in der erzielten Butter den Schmelzpunkt und die Jodzahl erhöht, die Meißlsche Zahl erniedrigt; die Becchische Reaktion war positiv. Das Futter der Kühe wurde nach und nach durch Baumwollsaamenmehl und -hülsen ersetzt, bei $\frac{1}{4}$ Ration war wenig Änderung in der Beschaffenheit des Butterfettes nachzuweisen.

G. Baumert und Fr. Falke (Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1898. 1, 665) fanden, daß nach Verfütterung von Sesam-, Kokosöl u. s. w. Butterfette gewonnen wurden, die sich bei der Analyse wie künstliche Gemische von Butterfett mit den betreffenden Fremdfetten verhielten. Nach Soxhlets Ansicht müßte das Butterfett, gleichgültig, welches Fett im Futter zugegeben wurde, stets die gleichen, dem Rindstalg sich nähernden Zahlen aufweisen. B. und F. fanden bei Sesamölfutter den Schmelzpunkt des Fettes erhöht (wie Soxhlet); die Butter gab keine Sesamölreaktion.

O. Hehner (Milchztg. 1898. 27, 498) erhielt nach Verfüttern von Baumwollsaamenkuchen die Becchische Reaktion; ebenso A. van Engelen (Bull. assoc. belge 1898. 12, 230; Ztschr. angew. Ch. 1899, 42), der auch die Refraktion und die Meißlsche Zahl erniedrigt fand.

H. Weigmann (Milchztg. 1898. 27, 529) verfütterte Sesamkuchen, erhielt aber keine Baudouinsche Reaktion; E. Ramm und W. Mintrop (Milchztg. 1898. 27, 257. 513) gaben Sesamkuchen und Sesamöltränke, ohne eine Sesamölreaktion in der Butter nachweisen zu können; der Schmelzpunkt war erhöht, während dieser bei Leinölkuchenfütterung erniedrigt schien. Auch K. B. Sohn (Milchztg. 1898. 27, 498) erhielt keine Baudouinsche Reaktion, während M. Siegfeld (Chem.-Ztg. 1898. 22, 319) und Lehmann (Milchztg. 1898. 27, 564) eine solche erhalten haben wollen.

V. Henriques und C. Hansen (Milchztg. 1899. 28, 696. 708) verfütterten an Kühe große Mengen Leinöl und beobachteten ein allmähliches Fallen der Meißlschen Zahl (von 24—16), eine bedeutende und rasche Steigerung der Jodzahl (von 35.4 auf 58), der Refraktometerangabe und des Schmelzpunktes; dennoch ließen sich im Butterfett nur Spuren von Leinölsäure nachweisen, ein Beweis, daß das Steigen der Jodzahl nicht von einem direkten Übergang von Leinöl in das Butterfett herrührte. Wäre Rindsfett in das Milchfett übergegangen, dann hätte die Jodzahl nicht so steigen können. — Bei ungenügender Ernährung eines Tieres, in welchem Falle das Körperfett für die Milchbildung in Anspruch genommen werden mußte, stieg in dem gewonnenen Butterfett die Jodzahl, der Schmelzpunkt fiel und die Menge der flüchtigen Fettsäuren blieb unverändert. Es müssen also in diesem Falle entweder besonders die flüssigen Anteile des Fettgewebes des Körpers (Olein) als Fett in die Milch ausgeschieden werden, oder die festen Anteile (Palmitin und Stearin) müssen eine Umwandlung erfahren, ehe sie in die Milch übertreten. Von einem einfachen Übergang von Körperfett in die Milch kann keine Rede sein. Es ist anzunehmen, daß das zugeführte Fett beim Durchgange durch die Milchdrüse in der Weise verarbeitet wird, daß eine große Menge Olein und eine geringere Menge eines schwer schmelzbaren Fettstoffs (Stearin?) gebildet wird.

Zersetzungen des Butterfettes. Bei längerem Aufbewahren von Butterfett erleidet dasselbe eine Zersetzung. Hoher Wasser-, Milchzucker- und Kaseingehalt, Sonnenlicht, reichlicher Luftzutritt, hohe Temperatur, die Einwirkung von Mikroorganismen und Fermenten beschleunigen dieselbe.

Man war lange Zeit gewohnt, diese Zersetzung, die sich in dem

Auftreten eines widerwärtigen Geruches und Geschmackes (ranzige Butter), in der Vermehrung der freien Fettsäuren (saure Butter) und vielfach auch dem Auftreten eines Talggeschmackes und talgigen Aussehens äußerte, als Ranzigkeit zu bezeichnen und diese als eine Folge der Bildung von größeren Mengen freier Fettsäuren und die Menge dieser Fettsäuren als Maß für die Ranzigkeit eines Fettes anzusehen (J. Köttstorfer¹, H. Stockmeier²). Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß, wenngleich eine Butter mit 8—10 Säuregraden in der Regel auch ranzig und verdorben ist (H. Stockmeier³, Ed. von Raumer⁴), dennoch Butter mit stark ranzigem Geruch und Geschmack und geringem Säuregehalte wie auch Butter mit hohem Säuregehalte und wenig ranzigem Geruch und Geschmack vorkommt, die Ranzigkeit einer Butter also der Menge der freien Fettsäuren nicht proportional ist. Ranzigkeit und Säuregrade sind demnach wohl zu unterscheiden. (O. Schweißinger⁵, B. Fischer⁶, C. Besana⁷, Val. von Klecki⁸, R. Sendtner⁹, H. Kämmerer¹⁰).

Nur die frei gewordenen flüchtigen Fettsäuren können den ranzigen Geruch der Butter bedingen.

Über die Ursache des Ranzigwerdens gehen die Ansichten auseinander.

Nach E. Duclaux¹¹ wird das Fett unter dem Einflusse des Sauerstoffs und des Lichtes in Glycerin und freie Fettsäuren gespalten, welche Körper sodann weiter zu Oxyölsäure, Ameisensäure und schließlich Kohlensäure oxydiert werden. Durch Gegenwart von Feuchtigkeit wird die Spaltung begünstigt; die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren unterliegen früher der Spaltung als die der nichtflüchtigen. Eine Mitwirkung von Bakterien nimmt D. nur an bei schneller Zersetzung einer stark mit Kasein und Milchzucker verunreinigten Butter. — Durch Zusatz von Kochsalz wird das Ranzigwerden der Butter verzögert.

Nach M. Gröger¹² werden die Fette beim Ranzigwerden durch Wasser in Fettsäuren und Glycerin zerlegt und diese Produkte gleichzeitig durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei die Fettsäuren in C-ärmere, O-reichere Säuren zerfallen, welche teils der Fettsäurereihe, teils der Oxalsäurereihe angehören.

St. Bondzynski und H. Ruff¹³ schreiben das Ranzigwerden der Butter hauptsächlich der Entstehung von freien unlöslichen (nicht flüchtigen), nicht von freien löslichen (flüchtigen) Fettsäuren zu; die flüchtigen Säuren sollen erst in ziemlich vorgeschrittenem Stadium der Zersetzung entstehen. A. Thum¹⁴ gibt an, daß die Glyceride der ungesättigten Säuren (Ölsäure) eher der Spaltung unterliegen, als die Glyceride der gesättigten Säuren.

Nach Ed. Ritsert¹⁵ ist das Ranzigwerden der Fette ein Oxydationsprozeß,

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1879. 18, 199. 431. — ² Ber. üb. d. 8. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1889, 85. — ³ l. c. — ⁴ Forschungsber. 1895, 283. — ⁵ Ztschr. angew. Chem. 1890, 696. — ⁶ Jahresb. d. chem. Unters.-Anst. Breslau 1890/91. — ⁷ Chem.-Ztg. 1891. 15, 410. — ⁸ Dissert. Leipzig 1894; Ztschr. analyt. Chem. 1895. 34, 633. — ⁹ Forschungsber. 1895, 290. — ¹⁰ Ber. üb. d. Tät. d. städt. Unters.-Anst. Nürnberg 1897. — ¹¹ Le lait, Paris 1887; Milchztg. 1886. 15, 482. — ¹² Ztschr. angew. Chem. 1889. 2, 61. — ¹³ Ztschr. analyt. Chem. 1890. 29, 1. — ¹⁴ Ztschr. angew. Chem. 1890. 482. — ¹⁵ Naturwissensch. Wochenschr. 1890. 5.

der, durch den Sauerstoff der Luft bedingt, proportional der Einwirkung des Lichtes verläuft. Bei Luftabschluß aufbewahrte Fette werden weder im Lichte noch im Dunkeln ranzig. Das Ranzigwerden wird weder durch Bakterien, noch Fermente, noch Feuchtigkeit hervorgerufen. R. beobachtete Fette, welche nach 1—2 Monaten stark ranzigen Geschmack und Geruch, aber nur 3—7 Säuregrade besaßen.

Nach J. Arata¹ hängt die Ranzigkeit eines Fettes nicht bloß von der Menge der freien Fettsäuren, sondern mehr von der fortschreitenden Oxydation gewisser Fettsäuren ab; A. bestreitet einen bedeutenderen Einfluß von Mikroorganismen, während F. Lafar² und O. Sigismund³ den Bakterien eine wesentliche Rolle beim Ranzigwerden der Fette zuschreiben.

Nach Val. von Klecki⁴ ist die Säuerung der Butter auf die Tätigkeit von Bakterien, weniger auf Einwirkung von Luft und Licht (Oxydation) zurückzuführen, die Ranzigkeit ist das Gesamtprodukt aller Faktoren. Eine im Sonnenlicht aufbewahrte Butter kann ranzig sein, ohne sauer zu sein.

Nach Ed. Späth⁵ werden beim Ranzigwerden der Fette hauptsächlich die ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure) angegriffen, unter Bildung von Säuren mit niederem C-Gehalt; auch entstehen aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren.

E. Marx⁶ sieht die Bildung von Fettsäuren als eine Begleiterscheinung an, während die Grundursache der Ranzigkeit in der Anwesenheit aldehydartiger Körper zu suchen sei; in ranzigen wie in überhitzten Fetten werden Aldehydreaktionen beobachtet.

A. Schmidt⁷ unterscheidet saure (abnorm hoher Gehalt an freien Fettsäuren, unverändertes Glycerin), ranzige (geringer Gehalt an freien Fettsäuren, das freie Glycerin ist ganz oder teilweise zu Aldehyden oder Ketonen oxydiert) und saure und zugleich ranzige Fette (hoher Gehalt an freien Fettsäuren und Vorhandensein der Oxydationsprodukte des Glycerins).

J. Mayrhofer⁸ bestätigt die Angaben von A. Schmid; nach ihm sind in den Destillaten ranziger Butter neben Aldehyden auch säureartige Verbindungen, welche den eigentümlichen Geruch ranziger Butter, wenigstens zum Teil bedingen.

Nach C. Amthor⁹ wird der ranzige Geruch von Butter hauptsächlich durch eine Mischung geringer Mengen von freien flüchtigen Fettsäuren und Estern (besonders Äthylester) bedingt. Die Ursache der Bildung von Geruchstoffen in der Butter sind zweifellos Mikroorganismen, welche aus dem Milchzucker Alkohol bilden, während gleichzeitig durch Spaltung der Glyceride die zur Esterbildung nötige Säure geliefert wird.

Nach R. Reinmann¹⁰ wird das Ranzigwerden der Butter durch Fermente verursacht, deren Wirkung sich im Dunkeln wie im Lichte vollzieht und in einer gewissen Beziehung zum Sauerstoff der Luft und zu dem Gehalte der Butter an Eiweißstoffen und Milchzucker steht. Bei absolutem Luftabschluß tritt kein Ranzigwerden ein. Butter aus sterilem Rahm wird nicht ranzig. Die Bakterien, welche die Butter ranzig machen, sind bisher nicht isoliert.

A. J. Nikitin¹¹ fand, daß ein Ranzigwerden der Fette nur unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Licht zustande kommt und der Grad des Ranzigwerdens direkt proportional sei der Dauer der Einwirkung dieser Faktoren, der Temperatur und der Stärke des Lichtes. Das Ranzigwerden äußert sich in

¹ Annali de Istituto d'Igiene. Roma 1891; Jahresber. f. Agrikulturchem. 1893. 16, 424. — ² Arch. f. Hygiene 1891, 1. — ³ Inaug.-Diss. Halle 1893. — ⁴ Diss. Leipzig 1894; Ztschr. analyt. Chem. 1895. 34, 633. — ⁵ Ztschr. analyt. Chem. 1896. 35, 471. — ⁶ Seifenfabr. 1897, 384. — ⁷ Ztschr. analyt. Chem. 1898. 37, 301. — ⁸ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 552. — ⁹ Ztschr. analyt. Chem. 1899. 38, 10. — ¹⁰ Ctrbl. f. Bakter. II. 1900. 6, Nr. 5. 6. 7. — ¹¹ Dissert. Petersburg; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 109.

der Bildung von freien und in geringerem Maße von flüchtigen Säuren, nebenbei tritt auch die Zersetzung und Polymerisierung ungesättigter Säuren auf.

Jos. Hanus¹ führt das Ranzigwerden der Butter auf die Bildung aldehydartiger Verbindungen zurück; nach ihm geht die Spaltung der Glyceride der nichtflüchtigen (unlöslichen) Säuren früher, leichter und schneller vor sich, als die der Glyceride der flüchtigen Säuren; ferner geht die Spaltung der Glyceride der gesättigten wie der ungesättigten Säuren gleichzeitig und gleich schnell vor sich; endlich tritt die Spaltung der Glyceride der gesättigten wie ungesättigten Säuren im Verhältnis zu den flüchtigen zugleich ein, und zwar in demselben Verhältnis, in dem sie in der Butter vorhanden sind.

Das **Sauerwerden** der Butter kann durch die Tätigkeit von Mikroorganismen veranlaßt sein, welche aus dem Milchzucker Milchsäure bilden; ferner kann das Sauerwerden von Fetten auf einer Spaltung desselben durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht beruhen; endlich ist nach W. Siegmund² auch eine Wirkung fettspaltender Fermente nicht ausgeschlossen.

V. v. Klecki³ züchtete aus saurer Butter 5 Spezies anaërober Bakterien.

Das **Talgigwerden** deruht auf einer Oxydation, die das Fett an der Luft unter Einwirkung des Lichtes, besonders des Sonnenlichtes erleidet.

Vergl. noch: F. Lafar, Technische Mykologie. Jena, I, 180.

Wie über die Ursache und das Wesen der Ranzigkeit die Ansichten verschieden sind, so auch über den **Einfluß der Zersetzung der Fette auf das analytische Ergebnis**.

Während E. Meißl (Dingl. Journ. 1879. 233, 229) einen Einfluß des Alters und der Ranzigkeit der Butter auf die Reichert-Meißlsche Zahl (R.M.Z.) bestreitet, beobachteten ein Sinken der R.M.Z.: C. Virchow, Rep. anal. Chem. 1886. 6, 489; O. Schweißinger, Pharm. Ctrhl. 1887. 28, 244; P. Spallanzani, Staz. sper. agr. Ital. 1889. 16, 377; P. Corbetta, Chem. Ztg. 1890. 14, 406; C. Besana, Staz. sper. agr. 1890. 18, 676; A. H. Allen u. C. G. Moor, Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 336.

Dagegen fanden eine Erhöhung der R.M.Z.: P. Vieth, Milchztg. 1891. 20, 69; Ed. von Raumer, Forschungsber. 1894. 2, 22; Ed. Späth, Ztschr. anal. Chem. 1896. 35, 471; J. A. Mjoen, Forschungsber. 1897. 4, 194.

A. J. Swaving, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 759, beobachtete bei ranziger Butter stets eine erniedrigte R.M.Z.; diese erschien bei Aufbewahrung in offenen Gefäßen niedriger, wie in geschlossenen Gefäßen, bei Lichtabschluß niedriger (Bakterienwirkung?), wie bei Lichtzutritt. Bei ausgelassener Butter (Schmalz) wurde in allen Fällen eine erhöhte R.M.Z. beobachtet, im geschlossenen Gefäße höher als im offenen Gefäße; hier ergab Lichteinwirkung keine wesentlichen Differenzen.

In ranzig gewordenen Fetten ist die Hehnersche Zahl und die Jodzahl erniedrigt, die Refraktometerangabe erhöht.

Über die chemische **Einwirkung der Schimmelpilze** auf die Butter berichten J. Hanus und Alb. Stocky (Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1900. 3, 606), daß diese Pilze anfangs auf Kosten des

¹ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 324. — ² Monatsh. f. Chem. 1890. 2, 272. — ³ v. Klecki, Unters. üb. d. Ranzigw. u. d. Säurezahl d. Butter. Leipzig 1894.

Kaseins und des Milchzuckers leben, später aber die Glyzeride angreifen. Die Säurezahl wird sehr erhöht, die Verseifungszahl und die R.M.Z. werden erniedrigt, die Jodzahl wird nicht wesentlich geändert.

Butter mit pathogenen Bakterien.

Durch neuere Forschungen ist nachgewiesen, daß pathogene Bakterien längere Zeit in Butter lebensfähig bleiben können. (H. Laser¹, A. Scala und G. Alessi², A. Sticker.³) Es können daher, gelegentlich wenigstens, Infektionskrankheiten durch Butter verschleppt werden. Bei der großen Verbreitung der Tuberkulose unter dem Rindvieh, und in Anbetracht der Tatsache, daß sich etwa 50 % der Milch tuberkulöser Tiere als infektiös erwiesen hat, konnte man vermuten, daß auch in der Butter öfter Tuberkelbacillen sich vorfinden. Diese Vermutungen wurden leider bestätigt.

Vergl. die Arbeiten von K. Obermüller, Hyg. Rundsch. 1897, 712. — Lydia Rabinowitsch, Deutsche med. Wochenschr. 1897, Nr. 32; Ztschr. f. Hyg. 1897, 26, 90; Deutsche med. Wochenschr. 1899, 25, 5. — Hormann u. Morgenroth, Hyg. Rundsch. 1898, 8, 217. — R. J. Petri, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1898, 27, 188.

Durch die Untersuchungen von L. Rabinowitsch wurde jedoch auch festgestellt, daß einerseits die Butter häufig einen nur für Meer-schweinchen pathogenen Bacillus enthält, der mit dem Tuberkelbacillus leicht verwechselt werden kann, anderseits in Molkereibutter infolge gleichzeitigen Verarbeitens der Milch von vielen Kühen das Vorkommen von Tuberkelbacillen ein öfteres ist, als in Butter von einzelnen Kühen und kleineren Betrieben, in Butter von Tieren, die größtenteils im Stall gehalten werden ein häufigeres, als in Gebirgsbutter (Weidegang).

Siehe noch: Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1900, 3, 801.

Verdaulichkeit des Butterfettes. Die Butter ist infolge ihres Wohlgeschmackes und ihrer leichten Verdaulichkeit ein beliebtes Nahrungsmittel. Ad. Mayer⁴ stellte Versuche über die Verdaulichkeit des Butterfettes an und fand, daß dasselbe bis auf rund 2 % ausgenützt wurde.

Verfälschungen der Butter. Als solche sind zu betrachten:

1. Erhöhung oder Nichtentzug⁵ von Wasser.
2. Zusatz fremder Stoffe, hauptsächlich fremder Fette; außerdem wurde auch Beimischung von gekochten Kartoffeln, zerriebenem Käse u. s. w. beobachtet.
3. Zusatz fremder Farbstoffe (Safran, Saflor, Gelbholz, Kurkuma, Kalendula, Chromgelb, Viktoriagelb u. s. w.).

¹ Ztschr. f. Hyg. 1891, 10, 513. — ² Atti di reale accad. med. di Roma 1891; Hilgers Vierteljahrsschr. 1892, 7, 24. — ³ Arch. animal. Nahr. 1892, 8, 8. — ⁴ Landw. Versuchsstat. 1883, 29, 215. — ⁵ R.G. IV. Strafsenat v. 24/31. 1. 88; R. X, 64; E. XVII, 99.

4. Übermäßiger Zusatz von Kochsalz; Zusatz von Konservierungsmitteln.

Für das Butterschmalz kommt als Verfälschung fast ausschließlich nur der Zusatz von fremden Fetten in Betracht.

Die Untersuchung der Butter.

Für die chemische Untersuchung von Butter und Butterschmalz hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende, unter dem 1. April 1898 vom Reichskanzler bekannt gegebene Anweisung erlassen.¹

A. Probeentnahme.

„1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Buttevvorrats zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmäßig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl. Die entnommene Menge soll nicht unter 100 g betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Bauerbutter, Tafelbutter u. s. w.) zu versehen.

3. Aufzubewahren und zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefäßen von Porzellan, glasiertem Tone, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkelgefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschließen sind. Papierumhüllungen sind zu vermeiden. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurteilung eines Fettes auf Grund des Säuregrades ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung sowie Unreinlichkeit von Belang.“

B. Ausführung der Untersuchung.

„Die Auswahl der bei der Butteruntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Untersuchung einer Butter auf fremde Fette, so ist zunächst die Prüfung auf Sesamöl, die refraktometrische Prüfung und demnächst die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren auszuführen. Je nach dem Ausfalle dieser Bestimmungen kann die Anwendung anderer Prüfungsverfahren notwendig werden; die Wahl der Verfahren hat der Chemiker von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der näheren Umstände vorzunehmen.“

1. Bestimmung des Wassers.

„5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem, ausgeglühtem Bimssteine beschickten, tarierten flachen Nickelschale abgewogen, indem man mit einem blanken Messer dünne Scheiben der Butter über dem Schalenrand

¹ Die der Anweisung entnommenen Kapitel sind durch Anführungszeichen hervorgehoben.

abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Verteilung Sorge zu tragen. Die Schale wird in einen Soxhletschen Trockenschrank mit Glycerinfüllung oder einen Vakuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschranke erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.“

2. Bestimmung von Kasein, Milchzucker und Mineralbestandteilen.

„5—10 g Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° C. vom größten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteile).

Zur Bestimmung der **Mineralbestandteile** wird das Filter samt Inhalt in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wäßrigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann gibt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat zur Trockne, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandteilen von der Gesamtmenge von Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteilen ab, so erhält man die Menge des im wesentlichen aus Kasein und Milchzucker bestehenden „organischen Nichtfettes“.

Die Bestimmung des **Chlors** erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch in dem wäßrigen Auszuge der Asche, bzw. bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Teile des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Aschenausguges nach folgenden Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch.

Der wäßrige Auszug der Asche oder ein abgemessener Teil derselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem geringen Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen

Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0.247 g Chlor oder 0.408 g Chlornatrium.

b) Maßanalytisch.

Man versetzt den wäßrigen Aschenauszug bzw. einen abgemessenen Teil desselben mit 1—2 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat und titriert ihn unter fortwährendem sanften Umschwenken oder Umrühren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt. Jedem Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0.003545 g Chlor oder 0.00585 g Chlornatrium.

Zur Bestimmung des **Kaseins** wird aus einer zweiten etwa gleichgroßen Menge Butter durch Behandlung mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtrieren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt gibt man in ein Rundkölbchen aus Kaliglas, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0.5 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillierkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destilliert das dadurch freigemachte Ammoniak über, fängt es in einer abgemessenen überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure auf und titriert die Schwefelsäure zurück. Durch Multiplikation der gefundenen Menge des Stickstoffs mit 6.25 erhält man die Menge des vorhandenen Kaseins.

Der **Milchzucker** wird aus der Differenz von Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteilen und den einzeln ermittelten Mengen von Kasein und Mineralbestandteilen berechnet“.

3. Bestimmung des Fettes.

„Der Fettgehalt der Butter wird mittelbar bestimmt, indem man die für Wasser, Kasein, Milchzucker und Mineralbestandteile gefundenen Werte von 100 abzieht“.

Zur direkten Bestimmung des Fettes werden ca. 5 g Butter in einer Porzellan- oder Platinschale oder in einem sog. Vogelschen Schiffchen geschmolzen und mit ca. 20 g Gips gemischt, 6 Stunden bei ca. 100° C. getrocknet und sodann im Soxhletschen Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung extrahiert.

4. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Borsäure.

„10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen

Streifen gelbes Kurkumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhr-
glase bei 100° C. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte
Stelle des Kurkumapapiers eine rote Färbung, die durch Auftragen eines
Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in blau übergeht.

b) Salizylsäure.

„Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkohol von 20 Vol.-%
mit 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm
Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man das mit
dem Daumen verschlossene Probierröhrchen 40 bis 50 mal umschüttelt.
Bei Gegenwart von Salizylsäure färbt sich die untere Schicht violett.“

c) Formaldehyd.

„50 g Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt
mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter ge-
schmolzen ist, destilliert man unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm
Flüssigkeit ab. 10 ccm Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer
Silberlösung versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht
bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammo-
niakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat
in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak,
bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und
Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm).“

Jede Butter enthält Bestandteile, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind
und sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, weniger scharf
gegen das Fuchsinreagens und Metaphenylendiamin als aldehyd- oder ketonartige
Verbindungen charakterisieren. Daher sind zum einwurfsfreien Nachweise des
Formaldehyds andere Verfahren zuzuziehen. (J. Mayrhofer, Ztschr. f. Unters.
d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 552. Siehe auch unter „Fleisch“ S. 95.

5. Zusätze von Mehl, Kartoffeln u. s. w.

Diese verraten sich beim Auflösen der Butter in Alkohol-Äther und
können allenfallsige Rückstände mikroskopisch weiter geprüft werden.

6. Untersuchung des Butterfettes.

„Zur Gewinnung des Butterfettes wird die Butter bei 50 bis 60° C.¹
geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trocknes
Filter filtriert. Zu allen im folgenden beschriebenen Untersuchungs-
verfahren wird das geschmolzene, klar filtrierte und gut durchgemischte
Butterfett verwendet.“

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

„Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das geschmolzene
Butterfett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen

¹ Längeres, stärkeres Erhitzen des Butterfettes beim Ausschmelzen kann
eine Erhöhung der Köttstorferschen Verseifungszahl (Ed. Späth, Ztschr. f.
Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 377) der Reichert-Meißischen Zahl
(V. Planchon) und der Refraktometeranzeige, eine Abnahme der Jodzahl zur
Folge haben.

von $\frac{1}{2}$ bis 1 mm Weite von U-Form aufgesaugt, so daß die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, daß das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 cm weites Probierröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glyzerin) befindet, hineingebracht, und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muß, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes bringt man eine 2 bis 3 cm hohe Schicht des geschmolzenen Butterfettes in ein dünnes Probierröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, daß die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probierröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und läßt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang stehen, um dann weiter zu sinken. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.

b) Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefraktometer der Firma Carl Zeiß, optische Werkstätte in Jena.

Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers (vergl. Abbildung 7) sind 2 Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, sodaß die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinander gelegt und voneinander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; läßt man warmes Wasser hindurchfließen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse *A* ist eine Metallhülse für das Thermometer angesetzt, dessen Quecksilbergefaß bis in das Gehäuse *A* reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingeteilte Skala angebracht ist. *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.¹

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers

¹ Eine ausführliche Beschreibung der Konstruktion des Instrumentes siehe Pulfrich, Ztschr. f. Instrumentenkunde 1898, S. 107.

kann die in Abbildung 8 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer *T* und einem sog. Thermo-regulator *L* mit Gasbrenner *B* versehen. Der Rohrstutzen über *HK* steht durch einen Gummischlauch mit einem (in Fig. 2 nicht abgebildeten) $\frac{1}{2}$ bis 1 m höher stehenden Gefäße mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. Vor Anheizung des Kessels läßt man ihn durch Öffnen des Quetschhahnes voll Wasser fließen, schließt dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück *G* mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei *B*. Durch Drehen an der Schraube *P* reguliert man den

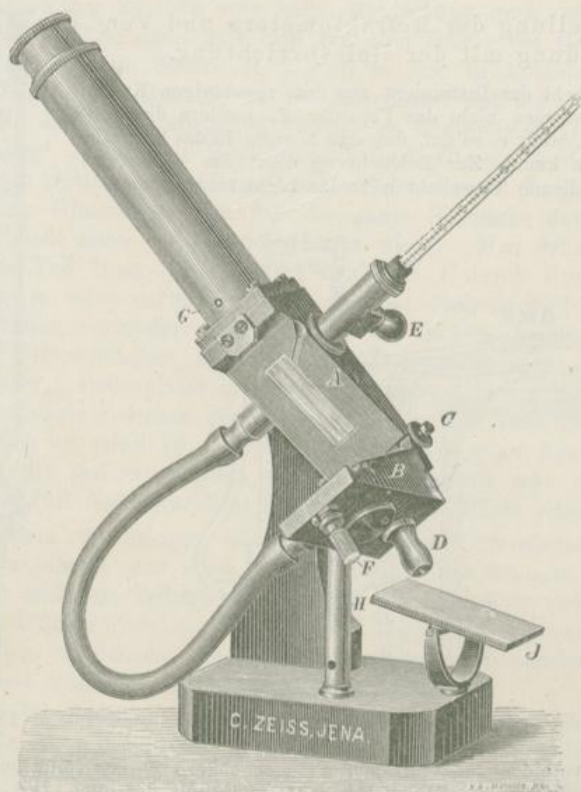


Fig. 7.

Gaszufluß zu dem Brenner *B* ein- für allemal in der Weise, daß die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, daß man das hochstehende Gefäß mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke *D* des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fließen läßt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäße bis auf 40° gesunken ist, muß es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben, das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter bzw. Schweineschmalz eingerichtete Einteilung (Fig. 9). An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett bzw. Schweineschmalz erfahrungsgemäß bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

α) Aufstellung des Refraktometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung.

„Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr *K*, sondern die Fußplatte anfaßt, stellt es so auf, daß man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

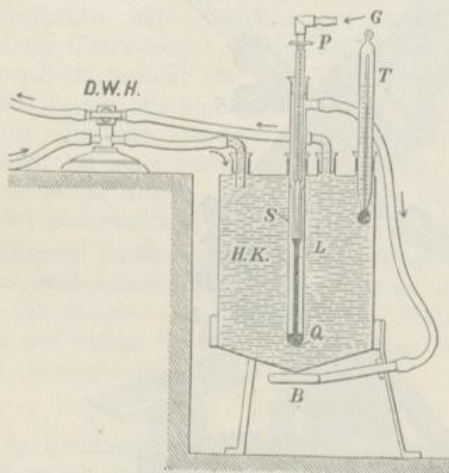


Fig. 8.



Fig. 9.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse *B* des Refraktometers (Abbildung 7) angebrachte Schlauchstück *D* z. B. mit dem von *D.W.H.* (Fig. 8) ausgehenden Gummischlauch des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück *E* einen Gummischlauch, den man zu einem tieferstehenden leeren Gefäß oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn und läßt aus dem höher gestellten Gefäß (vgl. Anm. auf S. 198) Wasser in den Heizkessel fließen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauches durch das Schlauchstück *D* (Abbildung 7) in das Prismengehäuse *B*, von hier aus durch den in Abbildung 7 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse *A* gedrängt und fließt durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen *E* und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäß des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahnes regelt man den Wasserzufluß zu dem Heizkessel so, daß das aus *E* austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfließt, und daß bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.“

β) Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

„Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift *F* (Abbildung 7) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann läßt sich die eine Hälfte des Gehäuses (*B*) zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in der in Abbildung 7 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, daß die freiliegende Fläche des Glasprismas *B* annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrierten Butterfettes auf die Prismenfläche, verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, daß die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schließt dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Teil *B* an *A* und führt den Stift *F* durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil *B* am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und gibt dem Spiegel eine solche Stellung, daß die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muß. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohres so, daß man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, daß für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0.55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0.55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refraktometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44.5, am Thermometer aber 46.7° abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes $44.5 - 46.7 = - 2.2$.

Die Refraktometerprobe kann nur als Vorprüfung herangezogen werden; sie hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Wert.“

γ) Reinigung des Refraktometers.

„Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig unter Benutzung von etwas Äther.“

δ) Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

„Vor dem erstmaligen Gebrauche und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparat beigegebenen Normalflüssigkeit.¹ Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, läßt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muß die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalen-teile	Bei einer Temperatur von	Skalen-teile	Bei einer Temperatur von	Skalen-teile
25° Celsius	71,2	19° Celsius	74,9	13° Celsius	78,6
24° „	71,8	18° „	75,5	12° „	79,2
23° „	72,4	17° „	76,1	11° „	79,8
22° „	73,0	16° „	76,7	10° „	80,4
21° „	73,6	15° „	77,3	9° „	81,0
20° „	74,3	14° „	77,9	8° „	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung *G* (Abbildung 7) mit Hilfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen.“

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades).

„5–10 g Butterfett werden in 30–40 ccm einer säurefreien eventuell mit $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali neutralisierten Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein (in 1 proz. alkoholischer Lösung) als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge titriert. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt.

Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind.“

Da ein Teil der freien Säuren in dem Wasser der Butter enthalten

¹ Dieselbe ist von der Firma Carl Zeiss in Jena zu beziehen.

sein kann, so ist es empfehlenswert, auch in der nicht ausgeschmolzenen Butter den Säuregrad zu bestimmen.

Unter „Säurezahl“ versteht man die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen befindlichen freien Fettsäuren notwendig sind. $\text{Säurezahl} \times 1.78 = \text{Säuregrade}$; $\text{Säuregrade} \times 0.56 = \text{Säurezahl}$.

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meißlschen Zahl).¹

Die Reichert-Meißlsche Zahl gibt die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Norm. Alkali an, welche zur Neutralisation der aus 5 g geschmolzenem und filtriertem Butterfett unter bestimmten Bedingungen abdestillierten flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind.

„Genau 5 g Butterfett“² werden mit einer Pipette in einem Kölbchen von 300—350 ccm Inhalt (Hartglaskolben. D. V.) abgewogen und das Kölbchen auf das kochende Wasserbad gestellt. Zu dem geschmolzenen Fette läßt man aus einer Pipette unter Vermeidung des Einblasens 10 ccm einer alkoholischen Kalilauge (20 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol von 70 Vol.-% gelöst) fließen. Während man nun den Kolbeninhalt durch Schütteln öfter zerteilt, läßt man den Alkohol zum größten Teile weggehen; es tritt bald Schaumbildung ein, die Verseifung geht zu Ende und die Seife wird zähflüssig; sodann bläst man solange in Zwischenräumen von etwa je $\frac{1}{2}$ Minute mit einem Handblasebalg unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens Luft ein, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrzunehmen ist. Der Kolben darf hierbei nur immer so lange und so weit vom Wasserbade entfernt werden, als es die Schüttelbewegung erfordert. Man verfährt am besten in der Weise, daß man mit der Rechten den Ballon des Blasebalges drückt, während die Linke den Kolben, in dessen Hals das mit einem gebogenen Glasrohre versehene Schlauchende des Ballons eingeführt ist, faßt und schüttelt. Auf diese Art ist in 15, längstens in 25 Minuten die Verseifung und die vollständige Entfernung des Alkohols bewerkstelligt. Man läßt nun sofort 100 ccm (ausgekochtes CO_2 freies), destilliertes, d. V.) Wasser zufließen und erwärmt den Kolbeninhalt noch mäßig einige Zeit, während welcher der Kolben lose bedeckt auf dem Wasserbade stehen bleibt, bis die Seife vollkommen klar gelöst ist. Sollte hierbei ausnahmsweise keine völlig klare Lösung zu erreichen sein, so wäre der Versuch wegen ungenügender Verseifung zu verwerfen und ein neuer anzustellen.

Zu der etwa 50° warmen Lösung fügt man sofort 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Raumteil konzentrierte Schwefelsäure auf 10

¹ E. Reichert, Ztschr. analyt. Chem. 1879. 18, 69. — E. Meißl, Dingl. Journ. 1979. 233, 229. — ² Anstatt genau 5 g Butterfett abzuwägen, wiegt man schneller und richtiger ca. 5 g ab und rechnet später auf 5 g um.

Raumteile Wasser) und einige erbsengroße Bimssteinstückchen. Der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben wird darauf sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Teiles nicht unter 50 cm) verbunden, und sodann werden genau 110 ccm Flüssigkeit abdestilliert (Destillationsdauer nicht über $\frac{1}{2}$ Stunde). Das Destillat mischt man durch Schütteln, filtriert durch ein trockenes Filter und mißt 100 ccm ab. Diese werden nach Zusatz von 3–4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge titriert. Der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Teiles auf die Gesamtmenge des Destillates berechnet. Bei jeder Versuchsreihe führt man einen blinden Versuch aus, indem man 10 ccm der alkoholischen Kalilauge mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Verseifung von 5 g Fett ungebunden bleibt, und sonst wie bei dem Hauptversuche verfährt. Die bei dem blinden Versuche verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge werden von den bei dem Hauptversuche verbrauchten abgezogen. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meißsche Zahl. Die alkoholische Kalilauge genügt den Anforderungen, wenn bei dem blinden Versuche nicht mehr als 0.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge zur Sättigung von 110 ccm Destillat verbraucht werden.“

Die Meißsche Methode wurde von Wollny als eine mit zu vielen Fehlerquellen behaftete bezeichnet; R. Sendtner¹ hat indes nachgewiesen, daß auch die Wollnysche Methode keine besseren Resultate zu liefern vermag, als die obige, von ihm modifizierte Meißsche.

„Die Verseifung des Butterfettes kann statt mit alkoholischem Kali auch nach folgendem Verfahren² ausgeführt werden. Zu genau 5 g Butterfett gibt man in einem Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt 20 g Glycerin und 2 ccm Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wasser, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgießen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie gerät alsdann ins Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5–8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, daß die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Teilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhaltes herab. Dann läßt man die flüssige Seife auf etwa 80–90° abkühlen und wägt 90 g Wasser von etwa 80–90° hinzu. Meist entsteht sofort eine klare Seifenlösung; andernfalls bringt man die abgeschiedenen Seifenteile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt die Seifenlösung mit 50 ccm verdünnter

¹ Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. in Speier 1888, 92; E. v. Raumer, das. 103. — ² Von H. Leffmann und W. Beam, Anal. 1891. 16, 153.

Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthaltend) und verfährt weiter wie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali.“

Vergl. noch H. Kreis, Chem.-Ztg. 1892. 16, 1394 und J. Pinette, das. 1893. 17, 395.

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorferschen Zahl).¹

Die Köttstorfersche Verseifungszahl gibt die Milligramme Kalihydrat an, welche zur vollständigen Verseifung von 1 g Butterfett erforderlich sind, bildet also ein Maß für die Sättigungskapazität der gesamten Fettsäuren.

„Man wägt 1—2 g Butterfett in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 ccm Inhalt ab, setzt 25 ccm einer annähernd $\frac{1}{2}$ -normalen alkoholischen Kalilauge hinzu (25—30 ccm, mittels einer Bürette gemessen, d. V.) verschließt das Kölbchen mit einem durchbohrten Korke, durch dessen Öffnung ein 75 cm langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem kochenden Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, ist der Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluß, zu mischen. Das Ende der Verseifung ist daran zu erkennen, daß der Kolbeninhalt eine gleichmäßige, vollkommen klare Flüssigkeit darstellt, in der keine Fetttropfchen mehr sichtbar sind. Man versetzt die vom Wasserbade genommene Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (einer 1 proz.) und titriert die noch heiße Seifenlösung sofort mit $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure² zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf; die Flüssigkeit wird beim Übergang in die saure Reaktion rein gelb gefärbt.³

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung von Fett, auszuführen, um den Wirkungswert der alkoholischen Kalilauge gegenüber der $\frac{1}{2}$ -normalen Salzsäure festzustellen“.

Beispiel: Angew. Substanz = 2.6573 g Fett
10 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Säure = 10.08 ccm Alkali

$$1 \text{ ccm Alkali} = 27.777 \text{ mg KOH} \left(\frac{1.008}{0.028} = \frac{1}{x} \right)$$

Zugegeben 26.6 ccm Alkali;

Zurück 5.1 ccm $\frac{1}{2}$ N.-S. = $5.1 \times 1.008 = 5.14$ unseres Alkali

Verbraucht = $26.6 - 5.14 = 21.46$ ccm Alkali

$$\frac{2.6573}{21.46} = \frac{1}{x}; \quad x = 8.07 \text{ ccm} \times 27.777 = 224.2 \text{ mg.}$$

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1879. 18, 199. 431. — ² Schwefelsäure würde in Alkohol unlösliches Kaliumsulfat bilden und die Endreaktion beeinträchtigen. — ³ Ranzige Fette, welche bei der Verseifung braunrot gefärbte Lösungen geben, titriert man nach G. de Negri u. G. Fabris (Die Öle. Rom 1891 und 1893) zweckmäßig unter Zusatz von Alkaliblau 6^b (2% alkohol. Lsg.) von Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M.

Oder: Vorgelegt sind 26.6 ccm obigen Alkalis,
entsprechend 26.38 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Alk.
Zurück 5.1 $\frac{1}{2}$ N.-Säure

Verbraucht 21.28 $\frac{1}{2}$ N.-Alkali für 2.6573 g Fett, oder für
1 g Fett = 8 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Alk., welche, da 1 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Alk. = 28 mg KOH,
224 mg KOH entsprechen. Nach Köttstorfer verlangt 1 g reines Butterfett im
Mittel 227 (222—232) mg KOH; die zur Fälschung dienenden Fette im Mittel
195.5 mg.

Die Größe eines etwaigen Fettzusatzes berechnet sich nach:
(227—195.5) : (227 — gef. KOH-Verbrauch) = 100 : x.

Über die Verseifung von Fetten in der Kälte siehe R. Henriques
Ztschr. angew. Chem. 1895, 721; 1896, 221. 423; 1897, 366. 398.

Die Bestimmung der Reichert-Meißschen sowie der Köttstorferschen
Zahl kann nach H. Bremer¹ auch in folgender Weise verbunden werden:

Man löst 20 Gewichtsteile möglichst blanke Stangen mit Alkohol gereinigten
Ätzkalis in etwa 60 Gewichtsteilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln
in einer verschlossenen Flasche auf. Sodann läßt man absetzen und gießt die
obere klare Lösung durch Glaswolle oder Asbest ab. Ihr Gehalt an Kalium-
hydroxyd wird bestimmt und die Lösung darauf soweit mit Wasser und Alkohol
verdünnt, daß sie in je 10 ccm etwa 1.3 g Kaliumhydroxyd und einen Alkohol-
gehalt von ungefähr 70 Vol.-% aufweist.

Ferner vermischt man verdünnte Schwefelsäure mit Wasser und Alkohol
in der Weise, daß eine alkoholische Normalschwefelsäure in 70 volumproz. Alkohol
(49 g Schwefelsäure im Liter) erhalten wird.

Genau 5 g Butterfett werden darauf in einem starkwandigen Kolben von
Jenaer Glas von etwa 300 ccm Inhalt abgewogen und mit einer genau geeichten
Pipette 10 ccm der vorstehend beschriebenen alkoholischen Kalilauge mit der
Vorsicht hinzugemessen, daß man nach Ablauf von nahezu 10 ccm erst 1 bis
2 Minuten wartet, bevor man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben
wird sodann mit einem 1 m langen ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches
oben durch ein Bunsensches Ventil abgeschlossen ist, und auf ein siedendes
Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destilliert und die ersten Tropfen
zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade kräftig, jedoch
unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluß, so lange um, bis
eine gleichmäßige Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch
mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während
dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade.
Nachdem der Kolbeninhalt soweit erkaltet ist, daß kein Alkohol mehr aus dem
Kühlrohre zurücktropft, läßt man durch das Bunsensche Ventil Luft eintreten,
nimmt das Kühlrohr ab und titriert sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenol-
phthaleinlösung mit der alkoholischen Normalschwefelsäure bis zur rotgelben Farbe.
Dann setzt man noch 0.5 ccm Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit einigen
Tropfen der alkoholischen Normalschwefelsäure scharf bis zur rein gelben Farbe.
Die verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem
blinden Versuche für 10 ccm Kalilauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz
durch Multiplikation mit $0.2 \times 56.14 = 11.23$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiel: 10 ccm alkoholische Kalilauge = 22.80 ccm alkoholische Normal-
schwefelsäure.

5.0 g Butterfett zurücktitriert mit 2.95 ccm Schwefelsäure.

Somit 22.80

— 2.95

19.85, und $19.85 \times 11.23 = 222.9$ Verseifungszahl.

¹ Forschungsber. 1895. 2, 431.

Zu dem Kolbeninhalte werden darauf etwa 10 Tropfen der alkoholischen Kalilauge hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbade unter Schütteln des Kolbens, schließlich durch Einblasen von Luft, in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt. Die trockne Seife wird in 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt. Das Ansäuern mit Schwefelsäure, das Übertreiben und Titrieren der flüchtigen Säuren, sowie die Berechnung der Reichert-Meißschen Zahl und die Ausführung des blinden Versuchs geschehen darauf in der unter d angegebenen Weise.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehnerschen Zahl).

Die Hehnersche Zahl¹ gibt die Menge der in 100 Teilen Fett enthaltenen unlöslichen (nicht flüchtigen) Fettsäuren an.

„3–4 g Fett werden in einer Porzellanschale von etwa 10 ccm Durchmesser mit 1–2 g Ätznatron und 50 ccm Alkohol versetzt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Fett vollständig verseift ist. Die Seifenlösung wird bis zur Sirupdicke verdampft, der Rückstand in 100–150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtriert durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papiere. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, füllt man das Filter zunächst zur Hälfte mit heißem Wasser an und gießt erst dann die Flüssigkeit mit den Fettsäuren darauf. Man wäscht mit siedendem Wasser bis zu 2 Liter Waschwasser aus, wobei man stets dafür sorgt, daß das Filter nicht vollständig abläuft.

Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden sie samt dem Filter in ein Wügelgläschen gebracht und bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet oder in Äther gelöst, in einem tarierten Kölbchen nach dem Abdestillieren des Äthers getrocknet und gewogen. Aus dem Ergebnisse berechnet man, wieviel Gewichtsteile unlösliche Fettsäuren in 100 Gewichtsteilen Fett enthalten sind, und erhält so die Hehnersche Zahl.“

Wenn man mit Hehner 87.5% unlösliche Fettsäuren für Butterfett annimmt und 95.5% für sonstige tierische oder pflanzliche Fette, so würde sich z. B., wenn 91% unlösliche Fettsäuren gefunden würden, die Größe des Zusatzes fremder Fette wie folgt berechnen: $95.5 - 87.5 = 8$ und $91 - 87.5 = 3.5$; also $8 : 3.5 = 100 : x = 43.5\%$ fremde Fette.

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.²

Die Hüblsche Jodzahl gibt die Prozente Jod an, welche ein Fett zu addieren vermag, bildet also ein Maß für den Gehalt des Fettes an ungesättigten Fettsäuren.

Die Fettsäuren der Essigsäurereihe nehmen kein Jod auf, die der

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1877. 16, 145. — ² Dingl. Journ. 1884. 253, 281; Rep. anal. Chem. 1884. 4, 301. Weitere Literatur siehe J. Ephraim, Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel, S. 130; ferner in den verschiedenen Jahrgängen der Hilgerschen Vierteljahrsschrift.

Ölsäure- (oder nach ihrem Anfangsgliede Akrylsäure-)Reihe 2 Atome¹, die der Leinölsäurereihe 4 Atome, wobei die doppelte bzw. dreifache Bindung der C-Atome in eine einfache übergeht.

„Erforderliche Lösungen:

1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, anderseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm fuselfreiem Alkohol von 95 Vol.-% gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen erfolgt zu gleichen Teilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche stattfinden.

2. Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter etwa 25 g des Salzes. Die bequemste Methode zur Titerstellung ist die Volhardsche; 3.870 g (genau 3.8694 g, d. V.) wiederholt umkristallisiertes und nach Volhards Angaben geschmolzenes Kaliumbichromat löst man zum Liter auf. Man gibt 15 ccm einer 10 proz. Jodkaliumlösung in ein dünnwandiges Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen von etwa 250 ccm Inhalt², säuert die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und verdünnt sie mit 100 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf 20 ccm der Kaliumbichromatlösung zu. Jeder Kubikzentimeter derselben macht genau 0.01 g Jod frei. Man läßt nun unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und läßt unter jeweiligem kräftigen Schütteln noch soviel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt.

Die Kaliumbichromatlösung läßt sich lange unverändert aufbewahren und ist stets zur Kontrolle des Titors der Natriumthiosulfatlösung vorrätig, welche besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 ccm der Kaliumbichromatlösung 0.2 g Jod freimachen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wieviel Jod 1 ccm Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, die Koeffizienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.³

¹ Die Ölsäure hat nach J. Baruch (Berl. Ber. 1894. 27, 172) die Konstitutionsformel:



² Nach R. Sendtners Angaben von Joh. Greiner, München zu beziehen. —

³ Die Umsetzung zwischen Jodkalium, Salzsäure und Kaliumdichromat verläuft nach folgender Gleichung: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{JK} + 14\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 8\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$, d. h. 1 Molekül = 294.5 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entsprechen 6 Atomen = $6 \times 126.85 = 761.1$ g Jod; 3.8694 (rund 3.87) g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, d. i. 1000 ccm der Kaliumdichromatlösung ent-

3. Chloroform: am besten eigens gereinigt.
4. 10 proz. Jodkaliumlösung; (das Jodkalium sei frei von Jodsäure. D. V.).
5. Stärkelösung: Man erhitzt eine Messerspitze voll „löslicher Stärke“ in etwas destilliertem Wasser; einige Tropfen der unfiltrierten Lösung genügen für jeden Versuch.¹

Ausführung der Bestimmung der Jodzahl.

Man bringt 0.8 bis 1 g geschmolzenes Butterfett in ein Kölbchen der unter Nr. 2 beschriebenen Art, löst das Fett in 15 ccm Chloroform und läßt 30 ccm Jodlösung (Nr. 1) zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muß so groß sein, daß noch nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Die Versuche sind bei Temperaturen von 15—18° anzustellen, die Einwirkung direkten Sonnenlichtes ist zu vermeiden.²

Man versetzt dann die Mischung mit 15 ccm Jodkaliumlösung (Nr. 4), schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Man läßt nun unter oftmaligem Schütteln solange Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die wäßrige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert.

Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titers der Jodlösung zu verbinden.³

sprechen also 10.0 g Jod und 20 ccm der $K_2Cr_2O_7$ -Lösung = 0.2 g Jod. — Wären zur Bindung des durch 20 ccm $K_2Cr_2O_7$ -Lösung aus Jodkali frei gemachten Jodes 15.4 ccm Natriumthiosulfatlösung benötigt, so würden diese 15.4 ccm $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 0.2 g Jod oder 1 ccm der $Na_2S_2O_3$ -Lösung = 0.013 g Jod entsprechen. — ¹ Die Bereitung löslicher Stärke geschieht nach K. Zulkowsky (Berl. Ber. 1880. 13, 1395): In 1 kg konz. Glycerin werden ca. 60 g zerriebener Kartoffelstärke eingebracht und unter fortwährendem Umrühren bis auf 190° C. erhitzt, sodaß das Glycerin in dichten Nebeln fortzugehen beginnt. Die Stärke ist nun in die lösliche Modifikation übergegangen und beim Eingießen einer kleinen Probe in Wasser entsteht keine Trübung mehr. Durch Einfließenlassen der Lösung in die 2—3 fache Menge starken Alkohols fällt man die lösliche Stärke, wäscht mit Alkohol aus und bewahrt unter Alkohol auf. — ² Nach H. Bremer (Forschungsber. 1894. 1, 318) genügt in der Regel ein Jodüberschuß von 10%, bei trocknenden Ölen empfiehlt sich ein solcher von 30% der absorbierten Jodmenge. — ³ Bei längerer als zweistündiger Einwirkungsdauer (bei trocknenden Ölen) ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Hübischen Lösung sowohl bei Beginn des Ver-

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wieviel Gramm Jod von 100 g Butterfett aufgenommen worden sind und erhält so die Hüblsche Jodzahl des Butterfettes.

Da sich bei der Bestimmung der Jodzahl die geringsten Versuchsfehler in besonders hohem Maße multiplizieren, so ist peinlich genaues Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau eingeteilte Pipetten und Büretten, und zwar für jede Lösung stets das gleiche Messinstrument zu verwenden“.

Beispiel: 20 ccm $K_2Cr_2O_7 = 0.2$ g Jod forderten 16.9 ccm $Na_2S_2O_3$;
1 ccm $Na_2S_2O_3$ demnach = 0.01183 Jod.

20 ccm Jodquecksilberchloridlösung = 38.6 ccm $Na_2S_2O_3$. Angewendetes Fett = 0.6835 g.

Vorgelegt 50 ccm HgJ-Lösung = 96.5 $Na_2S_2O_3$

Zurück = 61.1 „

Verbraucht 35.4 $Na_2S_2O_3$

$$\frac{0.6835}{35.4} = \frac{100}{x} = 5185; 5185 \times 0.01183 = 61.33 \text{ Jodzahl.}$$

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile.

„10 g Butterfett werden in einer Schale mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol verseift; die Seifenlösung wird in einem gleichen Raumteile Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift und die mit dem gleichen Raumteile Wasser verdünnte Seifenlösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen“.

i) Nachweis fremder Farbstoffe.

„Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spezifischen Gewichte 0.638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett erteilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.“

Zum Nachweise gewisser Teerfarbstoffe werden 2—3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot“.

suches als auch am Ende der Einwirkung auszuführen (nach 18—20 Stdn.), da innerhalb dieser Zeit eine merkliche Abnahme des Titors der Jodlösung stattfinden kann. Vergl. E. Dietrich, Helfenbergers Ann. 1891, 15; ferner Ztschr. analyt. Chem. 1886. 25, 431.

Zur näheren Prüfung der Natur des künstlichen Farbstoffs sind die Verfahren von Stebbins und A. R. Leeds zu empfehlen. Siehe R. Benedikt- und F. Ulzer, *Analyse der Fette* . . . 1897, 552.

Zu empfehlen ist auch die Ausschüttelung von 50–100 g Butter mit ca. 60 proz. Alkohol unter Erwärmen; in der wäßrig-alkoholischen Lösung prüft man auf:

- a) Curcuma; Braunfärbung mit Ammoniak.
- b) Orleans; Blaufärbung durch konz. Schwefelsäure.
- c) Viktoriagelb (Dinitrokresolkali); kristallinischer Niederschlag auf Zusatz von Salzsäure unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit; Ausschütteln und Lösen in Benzol.

Tritt bei Bildung des gelben Niederschlages keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist Martiusgelb vorhanden; Zusatz von Natronlauge zu einer neuen Probe bewirkt sodann einen rotbraunen Niederschlag.

- d) Safran, Saflor, Ringelblumen; Zusatz von Eisenchlorid: ein schwarzbrauner, flockiger Niederschlag soll auf Ringelblumen, braunschwarze Färbung auf Saflor, dunkelbraunrote Färbung auf Safran deuten.

Siehe noch R. W. Moore, *The Anal.* 11, 363; *Z. anal. Chem.* 1887. 26, 389.

k) Nachweis von Sesamöl.

„α) Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure rot färben, so werden 5 ccm geschmolzenes (und zur Entfernung von Kasein filtriertes, d. V.) Butterfett mit 0.1 ccm einer alkoholischen Furfurolösung (1 Raumteil farbloses Furfurol in 100 Raumteilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 mindestens $\frac{1}{2}$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rotfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen.

β) Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure rot gefärbt werden, so schüttelt man 10 ccm geschmolzenes Butterfett in einem kleinen zylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde rotgefärbte Salzsäureschicht läßt man abfließen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fette nochmals 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 und schüttelt wiederum $\frac{1}{2}$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch rot gefärbt, so läßt man sie abfließen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125, bis letztere nicht mehr rot gefärbt wird. Man läßt alsdann die Salzsäure abfließen und prüft 5 ccm des so behandelten, geschmolzenen Butterfettes nach dem unter α beschriebenen Verfahren auf Sesamöl.

Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande notwendig ist“.

Längeres Erwärmen der mit Salzsäure und Furfurol versetzten Fettprobe ist zu vermeiden; nur die sofort eintretende Rotfärbung ist als Sesamöl-Reaktion zu betrachten.

In alten, ranzigen Fetten tritt die Reaktion nicht oder nur schwach auf.

Gegen die Verwendung der Sesamölreaktion als Erkennungszeichen für Margarine sind vielfach Einwände erhoben worden, wie z. B. daß Curcuma und manche Teerfarbstoffe mit Salzsäure rote Färbungen veranlassen (L. v. d. Grinten, *Milchztg.* 1897. 62, 554; E. v. Raumer, *Zeitschr. angew. Chemie* 1897, 749); daß sich die durch Teerfarben veranlaßte Färbung nur durch öfteres Ausschütteln mit Salzsäure entfernen lasse, wobei zugleich auch der die Baudouinsche Reaktion veranlassende Stoff wenigstens zum Teil entfernt würde; endlich daß der die Reaktion bedingende Stoff des Sesamöls auch bei der Fütterung der Tiere mit Sesamkuchen in das Milchfett übergehe (s. S. 188).

Daß der Reaktionsstoff des Sesamöls bei rationeller, nicht einseitiger, fehlerhafter Fütterung der Tiere mit Sesamkuchen in das Milchfett übergehe, glaube ich nach den Untersuchungen von H. Weigmann, G. Baumert und Fr. Falke u. a., die gewiß mit größter Vorsicht durchgeführt wurden, trotz gegenteiliger Mitteilungen bezweifeln zu müssen.

Die Curcumasalzsäurereaktion (ohne Furfurol) unterscheidet sich von der Furfurolsalzsäurereaktion dadurch, daß letztere beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt, während die Curcumaefärbung verschwindet.

P. Soltsien¹ empfiehlt an Stelle der Baudouinschen Reaktion die Anwendung von Zinnchlorür, bei welchem Verfahren etwa zugesetzte Farbstoffe, welche die Salzsäure rot färben, nicht mehr störend einwirken können.

Man mischt zu 2—3 Teilen des zu prüfenden Fettes, das in einem Reagensglase im Wasserbade geschmolzen wurde, 1 Teil salzsaure Zinnchlorürlösung (Bettendorfsche Lösung)², schüttelt einmal kräftig durch, sodaß eine Emulsion entsteht und stellt das Glas sofort wieder senkrecht in das warme Wasserbad, doch nur so tief, als die Zinnchlorürlösung reicht; diese setzt sich rasch ab und ist je nach dem Gehalte des Gemisches an Sesamöl hellhimbeerrot bis dunkelweinrot gefärbt. Bei sehr geringem Gehalt an Sesamöl kann nach wiederholtem Schütteln die zuerst aufgetretene Färbung wieder verblassen oder gar verschwinden.

Ranzige Fette geben nicht zu verwechselnde Braunfärbungen. Die Reaktion tritt nur mit Sesamöl ein, und in Gemischen noch sehr deutlich bis zu 1 % herab.

• Bei Anwesenheit von Curcuma tritt schon in der Kälte eine karmoisinsrote Färbung auf, die beim Erwärmen verschwindet, wogegen die Reaktion mit Sesamöl erst in der Wärme auftritt.

¹ *Ztschr. öff. Chem.* 1897, 65; 1898, 269. — ² Herstellung: 5 Tle. kristall. Zinnchlorür werden mit 1 Tl. HCl zu einem Brei angerührt und letzteres vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt; die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert. — In kleinen mit Glasstopfen verschlossenen möglichst angefüllten Flaschen aufzubewahren (sonst Bildung von Zinnoxychlorid).

1) Nachweis von Verdorbenheit.

Ob eine Butter oder ein Butterfett verdorben ist, entscheidet in erster Linie die Sinnenprüfung, welche sich auf Geruch, Geschmack und das Aussehen bezieht.

Außerdem ist die Butter auf Schimmelpilze zu prüfen; diese machen sich beim Schmelzen der Butter im Becherglase als schleimige Massen bemerklich und können leicht aus der geschmolzenen Masse herausgefischt (auch abfiltriert) und dann mikroskopisch nach Behandlung mit Äther u. s. w. untersucht werden.¹

Zu beachten ist, ob die Schimmelpilzvegetation bloß an der Oberfläche vorkommt oder ob auch das Innere der Probe von ihr ergriffen ist.

Rote Butter, wie solche zuweilen beobachtet wird, ist auf Rosahefe zu prüfen; auch grüne, Algen enthaltende Butter wurde schon beobachtet.²

Über die Beziehung zwischen Verdorbenheit und Säuregrad s. S. 189 und 190.

Die Literatur birgt außer den vorstehenden Methoden noch eine Menge Vorschriften zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten. Wir verweisen auf das ausgezeichnete Werk von R. Benedikt, *Analyse der Fette und Wachsarten*. Berlin 1897.

Anhaltspunkte zur Beurteilung von Butter und Butterschmalz.

a) Zusammensetzung der Butter.

Auf Grund des § 11 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897 (Reichsgesetzblatt S. 475) hat der Bundesrat beschlossen:

„Butter, welche in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichtsteile Fett oder in ungesalzenem Zustande mehr als 18 Gewichtsteile, in gesalzenem Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält, darf vom 1. Juli 1902 als gewerbsmäßig nicht verkauft oder feilgehalten werden.“³

Der Kochsalzgehalt der Butter soll 2% nicht übersteigen.

Mineralische Beimengungen außer Kochsalz, sowie Beimengungen von Mehl, Kartoffelbrei, Käsemasse u. dergl. sind als Verfälschungen zu beanstanden.

b) Nachweis fremder Fette.

„Die Vermischung von Butter oder Butterschmalz mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels mit diesen Mischungen ist verboten.“ (Ges. v. 15./6. 97.)

¹ R. Gripenberg (Milchztg. 1899. 28, 626. 644. 662) fand in Lagerbutter am häufigsten *Penicillium crustaceum* und *Trichosporium collae*. — ² Butterfett kann auch wohl einmal durch fettsaures Kupfer (aus kupfernen Gefäßen) grün gefärbt sein. Über den Nachweis von Kupfer, Blei u. s. w. in Fetten siehe H. Fresenius u. A. Schattenfroh, *Ztschr. anal. Chem.* 1895. 34, 381. — ³ Für feine Tafelbutter ist diese Bestimmung zweifellos zu weitgehend.

Für die Beurteilung des Butterfettes auf Reinheit sind vorwiegend die Reichert-Meißlsche Zahl und die Köttstorfersche Verseifungszahl maßgebend; erstere beträgt bei reinem Butterfett 26—32 cem, letztere 222—232 mg.

Da der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, wie früher ausgeführt, von mancherlei Umständen abhängig ist, so ist bei der Beurteilung des Butterfettes auf Grund der Meißlschen Zahl große Vorsicht nötig.

Die Fälschung von Butter mit Margarine tritt, da eine innige Mischung von Butter und Margarine ohne maschinelle Einrichtung schwierig ist, zurück gegen die leicht ausführbare Vermischung und Fälschung von Butterschmalz mit Margarine und anderen fremden Fetten.

Da der Inhalt der Butterschmalzgebinde (in Süddeutschland) stets das Butterfett einer größeren Anzahl von Kühen, vielfach aus verschiedenen Stallungen und zu verschiedenen Zeiten angekauft, darstellt, so erscheint es nicht tunlich, für die Beurteilung der Reinheit desselben die untere Grenze der Meißlschen Zahl (26) zu verlassen und Ausnahmefälle heranzuziehen, wie solche bei Butterfett von einzelnen Versuchskühen oder bei Anwendung abnormen Futters beobachtet sind. Indessen soll keineswegs gesagt sein, daß nicht auch unter Umständen Ausnahmen vorkommen können. Diese Umstände genau zu erfahren, die Wirkung natürlicher, aber abnormer Verhältnisse zu prüfen, ist eben Aufgabe des Sachverständigen. Bei Streichbutter von ein oder zwei Kühen aus kleinbäuerlichem Betriebe, oder bei Butter aus größeren Stallungen, in denen ein abnormes, einseitiges Futter (Treber, Palmkernmehl, Maisschlempe) gegeben wird, kann die Meißlsche Zahl auch bedeutend unter 24 cem sinken; in solchen Fällen kann nur die Vornahme einer Stallprobe entscheidend sein.¹

Überhitztes, beim Schmelzen angebranntes Schmalz, das sich schon durch Farbe und Geruch als solches kennzeichnet, darf nicht nach der Meißlschen Zahl beurteilt werden.

Der Einfluß des Ranzig- und Sauerwerdens der Fette auf die Meißlsche Zahl wurde S. 192 u. f. genügend besprochen; derselbe ist zweifellos vorhanden, jedoch keineswegs so bedeutend, daß echte Butter den Charakter einer Mischbutter annehmen könnte.

c) Zusätze von chemischen Konservierungsmitteln außer Kochsalz sind unstatthaft.

d) Die künstliche Färbung der Butter, auch wenn sie mit unschädlichen Farbstoffen geschieht, ist eine Unsitte und sollte nicht geduldet werden.² Dort, wo die Färbung allgemein gebräuchlich und mit Wissen

¹ Vergl. R. Sendtner, Forschungsber. 1895. 2, 339. — E. Meißl, Chem. Rundsch. 1897, 127; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. 12, 27. — K. Farnsteiner u. W. Karsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 16. —

² In den Vereinigten Staaten wird jede gefärbte Butter als Kunstbutter behandelt.

der Käufer geschieht (Norddeutschland), wird man nicht gegen dieselbe einschreiten können, weil das Täuschungsmoment fehlt. Als Fälschung ist jedoch die künstliche Färbung, auch mit unschädlichen Farben, dort anzusehen, wo z. B. garantiert frische Grasbutter durch alte, künstlich gefärbte Winterbutter ersetzt wurde, ferner dort, wo man ungefärbte Butter vorzieht (Süddeutschland), eine gefärbte Butter also nicht wünscht und in der mehr oder weniger gelben Farbe der Butter ein Kennzeichen ihrer Güte erblickt. Die Verwendung schädlicher Farbstoffe ist selbstverständlich unzulässig.

e) Der Säuregrad feiner Tafel-(Streich-)butter hält sich unter 5°. Butter mit einem höheren Säuregrade ist nicht immer verdorben, doch pflegt in den meisten Fällen eine saure Butter auch ranzig, mit Schimmelpilzen behaftet u. s. w., somit verdorben zu sein.

Bei Kochbutter mag, soweit dieselbe im übrigen normal, d. h. nicht ranzig oder sonst verdorben ist, ein höherer Säuregrad gestattet werden, weil bei deren Verarbeitung beim Kochen und Braten ein Teil der freien Säure (nach K. Farnsteiner $\frac{1}{5}$) verloren geht, doch sollte der Säuregrad der Kochbutter 10° nicht übersteigen.

Als verdorben zu beanstanden ist talgige, ranzige, grabelnde, verschimmelte, ölige, bittere, wie überhaupt Butter, welche ekelerregendes Aussehen, ekelhaften Geschmack oder Geruch besitzt.

Margarine.

Margarine im Sinne des Reichsgesetzes vom 15. Juni 1897 sind diejenigen, der Milchbutter oder dem Butterschmalze ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt.

Die Herstellung der Margarine nach dem Verfahren des Erfinders Mège-Mouriès (1872) geschah wie folgt:

Bestes, frisches Rindsfett (Nierenfett) wurde zunächst, um das einhüllende Bindegewebe zu zerreißen, zwischen gezahnten Walzen zerkleinert, die zerkleinerte Masse dann in Bottichen unter Zusatz von 300 kg Wasser, 1 kg Pottasche und zwei zerkleinerten Schweins- oder Schafsmägen auf je 1000 kg mittels Wasserdampf auf 45° C. erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Darauf wurde das an der Oberfläche abgeschiedene Fett unter Benutzung eines Siebes in ein zweites Gefäß abgelassen, in dem es nach Zusatz von 2% Kochsalz bei 45° C. bis zur erfolgten Klärung verblieb, um nun in Eisenblechgefäße von ca. 25 Liter Inhalt gefüllt und in ca 25° C. warmen Räumen 24 Stdn. sich selbst überlassen zu bleiben. Während dieser Zeit scheidet sich aus der flüssigen Masse der schwerer schmelzbare Teil des Rinderfettes, das Stearin und Palmitin, zum Teil aus, während der leichter schmelzbare Teil, das Olein, flüssig bleibt und eine gewisse Menge Palmitin und Stearin in Lösung hält.

Aus dieser halbflüssigen, öligen und mit körnigen Fettkristallen durchsetzten Masse wurden mittels geeigneter Vorrichtungen Tafeln von $\frac{3}{4}$ —1 cm Dicke geformt, die, in starke Leinwandtücher eingehüllt, je auf eine Eisenplatte gelegt und mit einer gleichen Platte bedeckt wurde. Eine größere Anzahl solcher Fetttafeln wurden dann der Wirkung einer hydraulischen Presse ausgesetzt, die sich in dem geheizten Kristallisierräume befand, sodaß das Fett auch in der

Presse einer Temperatur von ca. 25° ausgesetzt wurde. Auf diese Weise wurden aus 100 Tln. des ausgeschmolzenen Fettes, „premier jus“, 40–50 Tle. fester Rückstand, Preßtalg, mit dem Schmelzpunkte 40–50° C. und 50–60 Tle. Oleomargarin mit dem Schmelzpunkt 20–22° C. gewonnen.

Die Preßrückstände dienen für die Kerzenfabrikation oder mit Pflanzenölen gemischt zur Herstellung von Speisefetten und sog. amerikanischem Schweinefett. Das nochmals mit Wasser gewaschene Oleomargarin diente zur Bereitung der künstlichen Butter, der Margarine: 50 kg Oleomargarin wurden mit 25 kg Milch und 25 kg Wasser, in dem 100 g Milchdrüse extrahiert waren, und etwas Orleanfarbstoff gemischt, in einem Butterfasse bei 20° C. zur Erzielung einer Emulsion kräftig geschlagen, die gewonnene Emulsion abgekühlt und wie Rahm weiter verbuttert.

Seit Mitte der 80er Jahre hat die Darstellung der Margarine eine erhebliche Veränderung erfahren. In der Hauptsache wird zwar nach dem alten Verfahren gearbeitet, aber es gelangt wesentlich anderes Rohmaterial zur Verarbeitung und, was das Bedenklichste ist, Material von zweifelhafter Herkunft, größtenteils aus dem Auslande bezogen.

Als Ersatz für das früher allein verwendete, aus tadellosem Rohmaterial stammende, Oleomargarin, bzw. als Zusätze kommen jetzt vorwiegend in Betracht:

1. Neutral lard (Neutralschmalz), gereinigtes Schweineschmalz;
2. Baumwollsaamenöl (Kottonöl) oder der feste Anteil desselben, das Baumwollsaamenstearin oder Kottonstearin;
3. Sesamöl;
4. Erdnußöl (Arachisöl);
5. seltener Palmkernöl, Palmöl, Kokosöl und dergl. Fette.

Vielfach wird die Herstellung des Oleomargarins aus Talg vollständig umgangen und letzterer nur mit entsprechenden Zusätzen von flüssigen Ölen direkt zur Herstellung der Margarine verwendet.

Siehe noch: F. Wallenstein, Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1901. 8, 61. 82. 112. (Margarine, welche bräunt und schäumt).

Eigenschaften und Zusammensetzung. Die Margarine unterscheidet sich in der Farbe und Konsistenz fast gar nicht, im Geschmack nur wenig von Kuhbutter. Ihr Gehalt an Wasser, Fett, Salzen u. s. w. ist im allgemeinen der der Kuhbutter; dagegen unterscheidet sich das Fett der Margarine von dem Butterfett unter anderem wesentlich dadurch, daß ihm der hohe Gehalt des Butterfettes an löslichen, flüchtigen Fettsäuren fehlt; daher auch beim Verseifen des Margarinefettes der charakteristische Geruch der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes nicht wahrzunehmen ist.

Die Veränderungen, welche die Margarine durch mangelhafte Zubereitung, Aufbewahrung u. s. w. erleiden kann, sind denen der Butter und des Butterschmalzes ähnlich.

Über verschimmelte Margarine berichtet G. Amthor, Chem.-Ztg. 1899. 22, 741. Über das Vorkommen von Tuberkelbazillen in der Margarine siehe A. Morgenroth, Hyg. Rundsch. 1899. 9, 481. 1121. — Lydia Rabinowitsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 801.

Die **Verdaulichkeit** der Margarine ist derjenigen der Naturbutter ziemlich gleich.

Vergl.: A. Jolles, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Math. Naturw. Cl. Bd. 103. Abt. II. März 1894. Wien. — Ad. Mayer, Landw. Versuchsstat. 1883. 29, 215. — R. Kayser, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. 5, 101. — H. Lührig, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 484. 769.

Die **Verfälschungen** der Margarine können bestehen in:

1. Verwendung von Fett, das von Tieren stammt, die mit infektiösen oder toxischen Krankheiten behaftet waren. (Milzbrand, Rauschbrand, Schweineseuche u. s. w.) Die Krankheitskeime, die in solchen Fetten enthalten sind, werden bei der niedrigen Temperatur, die zur Margarinegewinnung erforderlich ist, nicht zerstört.

Vergl. E. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1886. I, 404; ferner A. Scala, u. G. Alessi, Atti. d. reale accad. med. di Roma 1891; Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1892, 24; Hilger, Vierteljahrsschr. 1892. 7, 24.

2. Anwendung von verdorbenen Fetten; (Fette von Abdeckereien, Seifensiedereien).

3. Beimengung fremder Körper (Talk oder kiesel-saure Magnesia, Bleikarbonat u. s. w.)

4. Ein die gesetzlichen Bestimmungen überschreitender Gehalt an Kuhbutter.

5. Zusatz von Konservierungsmitteln.

Chemische Untersuchung von Margarine und Margarineschmalz.

Diese wird ausgeführt, wie die der Butter und nach den daselbst zusammengestellten amtlich vorgeschriebenen Methoden. Außerdem ist noch folgende Prüfung vorzunehmen.

Schätzung des Sesamölgehaltes der Margarine.

„0,5 ccm des geschmolzenen, klar filtrierten Margarinefettes werden mit 9,5 ccm Baumwoll-samenöl, das, nach dem bei Butter S. 211 beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem daselbst angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muß die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten.“

Über den Nachweis von Eigelb und von Rohrzucker in Margarine siehe Mecke, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. 5, 231. 496. —

Beurteilung der Margarine.

Die Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter gelten mit Ausnahme derer für den Nachweis fremder Fette in der Butter sinngemäß auch für die Margarine.

Die Verfälschungen sub 1 können nur durch eine strenge Kontrolle der Margarinefabriken verhindert werden.

Der Nachweis der Verwendung von verdorbenen Fetten, welche durch künstliche Manipulationen (Bleichen mit Salpeter- oder Schwefelsäure) geruch- und farblos gemacht wurden, ist nicht immer mit Sicherheit zu liefern.

Da nach § 3 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 ein Zusatz von 100 Gewichtsteilen Milch oder einer dementsprechenden Menge Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette, also

ein Gehalt an rund 4 $\frac{0}{10}$ Milchfett — die Milch wird in der Praxis kaum mehr als 4 $\frac{0}{10}$ Fett enthalten — mit einer Meißlschen Zahl von 1.00—1.50 ccm gestattet ist, das Margarinefett etwa eine Meißlsche Zahl von 1 liefert, so müssen Meißlsche Zahlen bis zu 3 für Margarine unbeanstandet gelassen werden.

Höhere Zahlen brauchen indes nicht durch einen die erlaubte Grenze überschreitenden Zusatz von Butterfett bedingt zu sein, sondern können auch durch Beimischung von Palmkern- oder Kokosfett verursacht sein, welche Meißlsche Zahlen von 4—5 bzw. 7—8 haben. Diese Zusätze lassen sich an der niedrigen Jod- und hohen Verseifungszahl nachweisen. Vergl. R. Sendtner, Forschungsber. 1895. 2, 116.

Zusätze von Konservierungsmitteln sind verboten. Vergl. Fleischbeschaugesetz S. 102.

Verdorbene, verschimmelte, wie überhaupt Margarine mit ekel-erregendem Aussehen, ekelhaftem Geschmack oder Geruch ist zu beanstanden.

Anhang.

Sana ist ein Butterersatzmittel, in welchem die Milch durch eine wäßrige Lösung von Emulsin (Synaptase) oder durch die Emulsin enthaltende Mandelmilch (vegetabilische Milch) ersetzt ist. Über ihre Herstellung, Verdaulichkeit u. s. w. siehe H. Lührig, Milchzeitung 1900. 29, 722. 758. 787. — Auch in der Sana wurden Tuberkelbazillen nachgewiesen. L. Rabinowitsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1900. 3, 801.

Schweinefett

(Schweineschmalz, Schmalz, Schmeer).

Schweinefett ist das aus dem Rohfett des Schweines durch Ausschmelzen gewonnene und von den Rückständen (Grieben) befreite Produkt. Das Rohfett ist teils im Unterhautbindegewebe, teils in der Nähe der Nieren und des Darmnetzes abgelagert. Behufs Gewinnung des Fettes muß die Membran, welche das Rohfett einschließt, zerrissen und das Fett nach dem Zerkleinern vorsichtig ausgeschmolzen werden. Unsere einheimischen Metzger verwenden vorwiegend das Nierenfett (Blumen, Flohmen, Flaumen, Schmeer, Linsen) sowie das Darmfett (Gekröse), seltener das Rückenfett (Speck) oder das Fett von anderen Körperteilen des Tieres.

In den Vereinigten Staaten von Amerika liegt die Schmalzerzeugung fast ganz in den Händen großer Schlacht- und Packhäuser (packing houses); hier wird vielfach das ganze Schwein auf Fett verarbeitet; von Amerika wird namentlich das Dampfschmalz oder Rohschmalz

(steam lard) eingeführt, das in eisernen Kesseln unter Druck durch unmittelbare Einwirkung von Dampf auf das Fett gewonnen wird.¹

Das „Raffinieren“ des Schmalzes besteht darin, daß das geschmolzene Rohschmalz bei 10—15° C. zur Kristallisation aufgestellt und dann im Winter bei 7—13, im Sommer bei 13—18° C. (wie der premier jus bei der Herstellung des Oleomargarins) ausgepreßt wird, wobei Schmalzöl, lard oil, abfließt und lard stearine zurückbleibt, welches letzteres mit gewöhnlichem Dampfschmalz soweit vermischt wird, daß die Mischung eine genügende Konsistenz erhält (refined lard).

Das Schweinefett besteht, wie alle tierischen Fette (außer Butter) hauptsächlich aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure ($\frac{3}{4}$ Tripalmitin und Tristearin, $\frac{1}{4}$ Triolein); es enthält außerdem etwa 0.2—0.3 % freie Fettsäuren.

Als Verfälschungen des Schweinefettes kommen in Betracht

1. Der Zusatz von fremden Fetten und Ölen (Preßtalg, Rinds- oder Hammeltalg; Baumwollsaamenöl und -Stearin (Kottonstearin), Erdnuß-, Sesam-, Palmkern-, Kokosöl u. s. w.);

2. der Zusatz von gewichtsvermehrenden fremden Stoffen außer Fetten (Konserviersalze, Kochsalz u. s. w.), sowie das vereinzelt beobachtete teilweise Verseifen (mit Ätzalkalien oder Kalk) zur Bindung größerer Wassermengen.²

Über die in den letzten Jahren allerdings nicht mehr in so grober Weise ausgeführten Fälschungen des amerikanischen Schweinefettes siehe R. Grimshaw, Ztschr. angew. Chem. 1889, 225; nach Journ. of the Franklin Institute 77, 191. — H. W. Wiley, Schmalz u. dessen Verfälschungen. U. S. Dept. of Agric. Bull. 13. Bd. 4. Teil; Ztschr. angew. Chem. 1889, 620.

Untersuchung des Schweinefettes.

A. Probeentnahme.

„Die Entnahme der Proben geschieht nach denselben Grundsätzen wie bei der Butter“.

B. Ausführung der Untersuchung.

„Bei der Untersuchung des Schweineschmalzes sind die refraktometrische Prüfung, die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfungen auf Pflanzenöle stets auszuführen, die übrigen Verfahren nur unter besonderen Umständen“.

Die refraktometrische Prüfung kann nur zur Orientierung dienen und hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Wert; sie ist durch das Alter, den Säuregrad des Schmalzes beeinflusst. Vergl. E. Späth, Ztschr. analyt. Chem. 1896. 35, 471.

¹ Je nach der Art der Gewinnung und der Art des Fettes werden in Amerika verschiedene Schmalzsorten unterschieden. Siehe hierüber: H. W. Wiley, U. S. Dept. of Agric. Bull. 13. Bd. 4. Teil; Ztschr. angew. Chem. 1889, 621. — Fleischertg. 1896. Nr. 7; Ztschr. angew. Chem. 1896, 579. — ² A. Klinger u. A. Bujard, Ztschr. angew. Chem. 1892, 69.

1. Bestimmung des Wassers.

„Die Bestimmung des Wassers ist nur dann erforderlich, wenn beim Schmelzen der Schmalzprobe sich dessen Gegenwart zu erkennen gibt. Sie erfolgt dann in gleicher Weise wie bei der Butter“.

2. Bestimmung der Mineralbestandteile.

„10 g Schmalz werden geschmolzen und durch ein getrocknetes, dichtes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtriert. Man entfernt die größte Menge des Fettes von dem Filter durch Waschen mit entwässertem Äther, verascht alsdann das Filter und wägt die Asche“.

3. Bestimmung des Fettes.

„Man erhält den Fettgehalt des Schmalzes, indem man die Werte für den Gehalt an Wasser und Mineralbestandteilen von 100 abzieht“.

4. Untersuchung des klar filtrierten Schmalzes.

„a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes. Vergl. S. 197.

b) Bestimmung des Brechungsvermögens. Vergl. S. 198.

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades). Vergl. S. 202.

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meißelschen Zahl). Vergl. S. 203.

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorferschen Zahl). Vergl. S. 205.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehnerschen Zahl). Vergl. S. 207.

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. Vergl. S. 207.

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. Vergl. S. 210.

i) Nachweis von Sesamöl. Vergl. S. 211.

Diese Bestimmungen erfolgen in derselben Weise wie bei dem Butterfette mit folgenden Abweichungen:

1. Will man sich bei der Bestimmung des Brechungsvermögens eines besonders eingerichteten Thermometers bedienen, so muß es ein solches sein, das auch für Schweineschmalz bestimmt ist und eine dementsprechende Einteilung besitzt.

2. Bei dem Nachweise des Sesamöls ist auf Teerfarbstoffe keine Rücksicht zu nehmen“.

k) Nachweis von Baumwollsaamenöl. Reaktion von E. Bechi.¹ Erforderliche Lösungen.

„1. 1 g Silbernitrat wird in 200 g reinem Alkohol von 98 Vol.-% gelöst und die Lösung mit 0.1 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.153 und 40 g Äther versetzt; die schwach saure Mischung wird filtriert.

¹ Chem. Ztg. 1887. 11, 1328; vergl. G. de Negri und G. Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 561.

2. Man mischt 100 g reinen Amylalkohol (Siedepunkt 130—132° C.) und 15 g Rapsöl.

Zunächst hat man sich davon zu überzeugen, daß beim Erhitzen einer Mischung der beiden Reagentien keine Reduktion des Silbernitrats eintritt, indem man 1 ccm der Silbernitratlösung und 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung miteinander mischt, gut durchschüttelt und an einem gegen die Einwirkung des Tageslichtes geschützten Orte $\frac{1}{4}$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Hierbei darf nicht die geringste Bräunung oder Schwärzung eintreten, wenn die Reagentien brauchbar sein sollen.

Ist die Brauchbarkeit der Reagentien erwiesen, so bringt man 5 ccm geschmolzenes und klar filtriertes Schmalz in ein dünnwandiges Kölbchen, fügt 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, erwärmt die Mischung im Wasserbade bis zur Lösung, gibt dann 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung und 1 ccm der Silbernitratlösung zu, schüttelt das Ganze gut durch, hängt das Kölbchen an einem vor der Einwirkung des Tageslichtes möglichst geschützten Orte ins kochende Wasserbad und beläßt es genau $\frac{1}{4}$ Stunde darin.

Bei Gegenwart von Baumwollsaamenöl tritt eine Reduktion des Silbernitrates ein, wobei die Mischung eine tiefbraune bis schwarze Färbung annimmt.

1) Prüfung mit Salpetersäure auf Baumwollsaamenöl.

Nach Benedikt und Lewkowitsch¹ bringt Salpetersäure vom spec. Gew. 1.375 mit dem gleichen Volumen Fett geschüttelt in kottonöhlhaltigen Gemischen eine kaffeebraune Färbung hervor. Es empfiehlt sich, die Probe nach dem Schütteln mit Salpetersäure 24 Stunden stehen zu lassen.

m) Nachweis von Pflanzenölen im Schmalz mit Phosphormolybdänsäure (Reaktion nach P. Welmans).²

„1 g des geschmolzenen und klar filtrierten Schmalzes löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel verschließbaren Probierröhrchen in 5 ccm Chloroform, setzt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natron und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig durch. Bei Abwesenheit von fetten Ölen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduktion ein: die Mischung nimmt eine grünliche, bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an.

Durch Vergleich mit reinem Schmalz läßt sich der Unterschied zwischen gelb und grün leichter beobachten. Läßt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere (Chloroform) erscheint wasserhell, während die obere grün gefärbt ist.

¹ Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes.

— ² Pharm. Ztg. 1891. 36, 789; 1892. 37, 7.

Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustande wieder abscheidet.

Macht man die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch, so geht die grüne Farbe in blau über, dessen Intensität der vorigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer ist unberücksichtigt zu lassen“.

n) Nachweis von Baumwollsamensöl nach Halphen.¹

Gleiche Volumina (etwa 10 g) geschmolzenes und filtriertes Fett, Amylalkohol und 1 % Schwefel enthaltender Schwefelkohlenstoff werden in einem Kolben, der mit einem etwa 1 m langem Kühlrohr versehen ist, im siedenden Kochsalzbade oder im gewöhnlichen Wasserbade erhitzt.

Je nach der Menge des anwesenden Baumwollsamensöls tritt früher (10 Minuten) oder später (1—1½ Stunde) Rotfärbung der Mischung ein.

o) Nachweis von Erdnußöl nach A. Rénard.²

Derselbe wird geführt durch Isolierung der in dem Erdnußöl vorhandenen Arachinsäure, welche durch einen hohen Schmelzpunkt (75° C.) charakterisiert ist.

Das fragliche Fett wird verseift, aus der Seife die Fettsäuren abgeschieden, und durch fraktionirte Krystallisation aus heißem Alkohol wird die Arachinsäure, welche sich zuerst ausscheidet, isoliert und auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Näheres siehe R. Benedikt und F. Ulzer. Analyse der Fette 1897, 479.

p) Nachweis von Phytosterin in Schmalz, nach E. Sal-kowsky.³

Die vegetabilischen Öle, mit Ausnahme des Olivenöls enthalten Phytosterin, von animalischen Fetten enthält nur das Butterfett diese Substanz.

„Zu 50 g Fett setzt man in einem Kolben 20 g Kaliumhydroxyd, ebensoviel Wasser und, wenn sich das Kaliumhydroxyd gelöst hat, 50 ccm Alkohol (von 70 Vol.-%); man erwärmt solange auf dem Wasserbade, bis Verseifung eingetreten ist, verdünnt die Seifenlösung mit Wasser auf 1000—1200 ccm und schüttelt sie in einem großen Scheidetrichter mit 500 ccm Äther durch. Der Äther wird nach dem Absetzen, das durch Zusatz von etwas Alkohol gefördert werden kann, von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, wenn nötig, durch ein trockenes Filter filtriert, verdunstet, der Rückstand, welcher stets noch etwas unverseiftes Fett enthält, nochmals mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und die wäßrige Lösung wiederum mit wenig Äther geschüttelt. Nachdem die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter abgelassen ist, wird der Äther zur Entfernung von aufgenommener Seife mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand in heißem Alkohol

¹ Journ. Pharm. Chim. 1897. 6, 390; Chem. Ctrbl. 1897. II, 1161. —
² Ztschr. anal. Chem. 1873. 12, 231; J. Herz, Rep. anal. Ch. 1886. 6, 604;
 G. de Negri u. G. Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 553; H. Kreis,
 Chem.-Ztg. 1895. 19, 451. — ³ Ztschr. anal. Chem. 1887. 26, 557.

gelöst, letzterer bis auf 1—2 ccm verdunstet und die beim Erkalten sich bildende Kristallmasse auf einer porösen Tonplatte ausgebreitet. Nach dem Trocknen bestimmt man ihren Schmelzpunkt (siehe bei „Butter“ S. 197).

Das Phytosterin der Pflanzenfette schmilzt bei 133—136° C., das sich sonst ähnlich verhaltende Cholesterin, das sich in tierischen Fetten findet, schmilzt bei 146—147° C.“

Nach A. Forster und Richelmann¹ kann die zu verseifende Menge an Phytosterin bezw. Cholesterin angereichert werden, wenn man 50 g Fett zweimal mit je 75 ccm 95—96 proz. Alkohol am Rückflußkühler unter häufigem Schütteln je 5 Minuten lang kocht, das Fett durch rasches Abkühlen ausscheidet, den überstehenden Alkohol abfiltriert, das alkoholische Filtrat mit 15 ccm 50 proz. Natronlauge versetzt, am Rückflußkühler verseift und die Seife nach Entfernung des Alkohols mit Äther auszieht.

In Chloroform gelöstes Phytosterin gibt mit Schwefelsäure eine blaurote, Cholesterin eine kirschrote Färbung.

Nach A. Bömer² werden zur Gewinnung des Phytosterins bezw. Cholesterins aus Fetten 50 g Fett in einem Erlenmeyerschen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 Liter 70%igem Alkohol) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt klar geworden ist, und dann noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde die Seife unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Seifenlösung wird noch warm in einen Schütteltrichter von 1— $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt gegeben und die Seifenreste mit 200 ccm Wasser aus dem Kolben in den Scheidetrichter nachgespült. Nach genügender Abkühlung setzt man 500 ccm Äther hinzu, schüttelt den Inhalt $\frac{1}{2}$ bis 1 Min. kräftig durch, läßt die Schichten sich absetzen und trennt sie in üblicher Weise. Das Ausschütteln wird noch zwei- oder dreimal mit 200—250 ccm Äther wiederholt, die ätherischen Auszüge zur Entfernung geringer Wassermengen filtriert und der Äther abdestilliert. In dem Destillationskolben bleiben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück, aus dem sich bei langsamem Erkalten bereits Cholesterin- bezw. Phytosterinkristalle abscheiden. Diesen Alkohol verjagt man durch Eintauchen des Kolbens in das kochende Wasserbad und Einblasen von Luft. Den Rückstand verseift man zur Entfernung etwa noch vorhandenen unverseiften Fettes mit 10 ccm obiger Kalilauge 5—10 Min. am Rückflußkühler, gibt den Kolbeninhalt wie oben in einen Scheidetrichter (unter Nachspülen mit 20 ccm Wasser) und schüttelt mit 80 bis 100 ccm Äther aus. Wenn sich die Ätherlösung abgesetzt hat, läßt man die untenstehende wäbrig-alkoholische Schicht abfließen und wäscht die Ätherlösung 2—3 mal mit 5—10 ccm Wasser. Nach dem Abfließen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther in ein kleines Becher-

¹ Ztschr. öffentl. Chem. 1896. 2, 10. — ² Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1898. 1, 21. 81. 532; 1899. 2, 46.

glas und dunstet denselben ab. Aus dem Rückstand wird das Phytosterin bzw. Cholesterin durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol rein dargestellt. Über die Kristallformen des Cholesterins und des Phytosterins siehe A. Bömer l. c.

Nach F. Wirthle¹ genügt es meist, 25 g Fett zu verarbeiten; er findet einen etwas größeren Wasserzusatz zur alkoholischen Seifenlösung vorteilhafter (180 ccm Wasser statt 100 ccm bei Anwendung von 25 g).

Vergl. auch E. v. Raumer, Ztschr. angew. Chem. 1898, 555; H. Kreis u. O. Wolf, Chem.-Ztg. 1898, 22, 805; C. Virchow, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899, 2, 559. (Phytosterin geht aus phytosterinhaltiger Nahrung [Baumwollsaamenöl u. s. w.] nicht in das tierische Fett über).

Über die Böhmersche Phytosterinacetatprobe siehe Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4, 1070.

Zum Nachweise von vegetabilischen Ölen in tierischen Fetten kann ferner noch dienen die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren nach dem Verfahren von J. Muter und L. de Koningh² unter Berücksichtigung der Arbeit von F. Wallenstein und H. Fink³. Vgl. A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 1, 534; ferner R. Benedikt und F. Ulzer, l. c. 169. —

q) Mikroskopische Prüfung.⁴

1—2 g des geschmolzenen Fettes werden in einem Reagenrohr in 10 ccm Äther gelöst; das Rohr wird mit einem Wattepfropf verschlossen und die Lösung an kühlem Orte der Kristallisation überlassen. Sobald der Boden des Glases, aber nur dieser, mit Kristallen bedeckt ist, wird die überstehende Flüssigkeit, die noch ganz klar sein muß, vorsichtig abgegossen und an deren Stelle einige Kubikzentimeter farbloses Arachis- oder Kottonöl gegeben. Haben sich die Kristalle mit Öl umhüllt, so fischt man mittels einer Platinöse eine Kristalldruse heraus und bringt sie mit Öl auf einen Objektträger, drückt mit einem Deckgläschen vorsichtig auseinander und beobachtet bei 300facher Vergrößerung.

Das aus dem Äther zuerst Herauskristallisierende besteht bei Gegenwart von Rindstalg fast nur aus Kristallen von Rindstearin; Hammeltalg kristallisiert nicht so schön aus; von letzterem ist erst ein Zusatz von 15%, von ersterem ein Zusatz von 5% nachweisbar. Rindstearin bildet große Büschel, die von einem Punkte ausgehend sich verbreitern, teils gerade, teils gebogen sind und aus vielen einzelnen Nadeln bestehen.

Schweinestearin bildet keine Nadeln, sondern wohl ausgebildete Platten, die auch von einem Knotenpunkte ausgehend, am Ende schräg abgeschnitten erscheinen.

¹ Chem.-Ztg. 1899, 23, 250. — ² Analyst 1889, 14, 61. — ³ Chem.-Ztg. 1894, 18, 1189. — ⁴ Belfield, Rep. anal. Chem. 1883, 3, 383; A. Goske, Chem.-Ztg. 1892, 16, 1597 u. 1895, 19, 1043; C. A. Neufeld, Arch. f. Hyg. 1893, 17, 542.

Beurteilung.¹

Speisefette, welche als „Schweinefett“ oder „Schmalz“ feilgehalten und verkauft werden, müssen frei von jedem fremden Zusatz sein.

Für Gemische von Schweinefett mit anderen Fetten tierischen und pflanzlichen Ursprungs ist allein die Bezeichnung „Speisefett“ oder eine andere, welche die Zusammensetzung erkennen läßt, zulässig.

Für die Beurteilung der Reinheit eines Schweinefettes dienen folgende Anhaltspunkte.

1. Für den Nachweis der Verfälschungen gibt meist die Hüblsche Jodzahl im Verein mit den qualitativen Vorproben die wertvollsten Anhaltspunkte.

Hierbei ist folgendes zu beachten:

Die Jodzahlen für Schweinefett, soweit es überhaupt als Speisefett in Betracht kommt, können zwischen 46 und 64 schwanken.

Wenn auch der eine oder andere Forscher, wie H. W. Wiley² für das Fett der Füße und des Kopfes erheblich höhere Jodzahlen gefunden haben, so sind diese vom Nahrungsmittelchemiker deshalb außer acht zu lassen, weil diese Fette wegen ihrer geringen Menge in Wirklichkeit zur Herstellung des Schweinefettes als Speisefett keine Verwendung finden.

Die Jodzahlen des Fettes vom Bauch (Wamme, Schmer) und vom Darm (Gekröse) des Schweines, welche vorzugsweise zur Schweinefettbereitung Verwendung finden, schwanken von 46.4—62.9³; jene vom Rückenspeck erheben sich nach E. Späth bis 63.6 und nach E. Dieterich bis 66.0.

Bezüglich der letzteren darf man nicht unberücksichtigt lassen, daß der Rückenspeck nur in seltenen Fällen mit zur Herstellung des als Speisefett im Handel vorkommenden Schweinefettes Verwendung findet. Wenn man also in Betracht zieht, daß hierfür nur Mischungen des Fettes der zuletzt besprochenen drei Fettpartien in Frage kommen, dann ist die Jodzahl 64 als oberste Grenze gerechtfertigt.

Da die Jodzahlen des Baumwollsamensöls, das erfahrungsgemäß namentlich in Amerika zumeist als Fälschungsmittel benutzt wird, weit höher liegen (102—108.5), so läßt sich, wofern nur dieses oder ein anderes Öl (Sesam-, Arachisöl) mit ähnlich hoher Jodzahl Verwendung fand, der Nachweis mittels der v. Hüblschen Methode leicht erbringen, um so leichter, als dann in der Regel die geschilderten, qualitativen Reaktionen die fremden Zusätze stark markieren.

Doch begegnet man einer derartigen, verhältnismäßig rohen Fälschung allmählich seltener; viel häufiger sind kombinierte Fälschungen, indem

¹ Nach d. Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich. — ² Ztschr. anal. Chem. 1891. 30, 510. — ³ E. Dieterich, Helfenb. Annal. 1887, 8; 1888, 40; C. Amthor und J. Zink, Ztschr. anal. Chem. 1892. 31, 534; E. Späth, Ztschr. angew. Chem. 1893, 133; C. A. Neufeld, Arch. f. Hyg. 1893, 452.

die hohe Jodzahl der Öle durch den Zusatz solcher Fettbestandteile, deren Jodzahlen noch unter denen des reinen Schweinefettes bleiben, geschickt verdeckt wird (Stearin des Rinds- und des Hammeltalg).

In solchen Fällen ist oft der Nachweis einer Fälschung sehr erschwert, namentlich dann, wenn das fette Öl (Baumwollsamöl, Sesam-, Arachisöl) behufs Entsäuerung oder Entfärbung chemischen Reagentien oder höheren Temperaturen unterworfen wurde. Dann versagen nämlich sowohl die Bechische, wie die Welmanssche Reaktion.¹

Es ist somit unter Umständen eine normale Jodzahl und das Ausbleiben einer Reduktion von Silberlösung oder Phosphormolybdänsäure noch kein Beweis für die absolute Echtheit eines Schweinefettes.

In derartigen Fällen können die Prüfung auf Phytosterin nach E. Salkowsky oder A. Bömer und die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren unter Umständen Aufschluß über eine vorliegende Fälschung geben.

2. Bezüglich des Nachweises von Talg im Schweinefett ist folgendes zu bemerken:

Als unterste Grenze ist für Schweinefett nach C. A. Neufeld die Jodzahl 46 anzunehmen. Schweinefette, welche eine unter diesen Wert fallende Jodzahl besitzen, sind als mit Talg verfälscht zu erklären. Rindstalg hat die Jodzahlen 35.6—40.0; Rinderpresttalge geht bis zu 17—20 herab. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß

a) von Einfluß auf die Jodzahl nach C. Amthor und J. Zink², sowie Ed. Späth³ das Alter des Schweinefettes ist, insofern als mit einer Zunahme von freien Fettsäuren eine Abnahme der Jodzahl Hand in Hand geht;

¹ Den Reaktionen von Bechi und von Welmans zum Nachweise von Baumwollsamöl im Schweinefette ist kein großer Wert beizulegen. Das Eintreten der Reaktionen ist kein sicherer Beweis für die Anwesenheit, das Ausbleiben derselben kein sicheres Zeichen für die Abwesenheit von Baumwollsamöl. Auch reine, ranzig gewordene oder überhitzte oder brenzliche Stoffe enthaltende Fette geben die Reaktionen nach Bechi und Welmans. Andererseits gibt altes, stark erhitztes Baumwollsamöl oder Öl, durch welches längere Zeit Luft geleitet war, die Bechische Reaktion nicht mehr. Mit der Welmansschen Reaktion sind Kottonölsätze unter 10—15% nicht mehr sicher nachzuweisen. Vergl. E. Dieterich, Helfenb. Ann. 1890, 2; J. Möllinger, Chem.-Ztg. 1892, 16, 725; P. Soltsien, Ztschr. öff. Chem. 1899, 5, 229, 306; 1900, 6, 187; Wilson, Chem. News, 59, 53; F. Wallenstein u. H. Fink, Chem.-Ztg. 1894, 18, 1189; P. Welmans, Ztschr. öff. Chem. 1900, 6, 127. — Die Halphensche Reaktion übertrifft alle bisher bekannten an Empfindlichkeit; die Färbung ist wochenlang haltbar und tritt noch bei Anwesenheit von 1% Baumwollsamöl sicher auf. Alter und Ranzigkeit des Fettes, Erhitzen des Öles bis zu Temperaturen, die es für Speisezwecke nicht unbrauchbar machen, verhindern nicht die Reaktion; durch Oxydation des Öles wird die Reaktion abgeschwächt, aber nicht aufgehoben. Vergl. Wauters, Chem.-Ztg. 1899, 23, 600; P. N. Raikow und N. Tscherniwanow, das. 1025; P. Soltsien, Ztsch. öff. Chem. 1899, 5, 106, 135. — ² Ztschr. analyt. Chem. 1892, 31, 534. — ³ Forschungsber. 1894, 1, 344; Ztschr. anal. Chem. 1896, 35, 471.

b) eine unter 46 sinkende Jodzahl des Schweinefettes auch von einem Gehalt desselben an Kokosöl oder Palmkernöl herrühren kann. Letztere Fette werden an der hohen Verseifungszahl und Reichert-Meißlschen Zahl erkannt.

Über den Nachweis des Talges mittels der Kristallform des Talgstearins vergl. H. W. Wiley, Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 510; A. Goske, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 1560 und 1895. **19**, 1043; P. Soltzien, Pharm. Ztg. 1893. **38**, 634; C. A. Neufeld, Arch. f. Hyg. 1893. **17**, 452; O. Hehner, Chem.-Ztg. 1894. **18**, 367; E. v. Raumer, Ztschr. angew. Chem. 1897, 210, 247.

3. Besondere Beachtung ist auch bei Schweinefett der Verwendung von schlechten, verdorbenen Fetten zu widmen. Ranziges, verdorbenes, mit Pilzvegetationen u. s. w. durchsetztes Schweinefett ist zu beanstanden.

4. Reines Schweinefett enthält nur Spuren von Wasser, Mineralbestandteilen u. s. w.; größere Mengen von Wasser, mineralische Zusätze und organische Füllmittel außer Fett sind als Verfälschungen zu beanstanden.

5. Über das Färben von Fetten sowie den Zusatz von Konservierungsmitteln siehe S. 102.

Sonstige tierische Fette.

Rindsfett.¹

Das Rindsfett, Rinderfett, Rindstalg, findet teils als solches im Haushalte für Kochzwecke Verwendung (Nierenfett), der größte Teil desselben wird aber noch besonders raffiniert; hiefür wird das Eingeweidefett (Bandelfett), Herzfett, Lungenfett, Stichfett (Fett der Halsteile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett verarbeitet. Durch Ausschmelzen bei 60—65° C. und Abgießen von den Verunreinigungen wird der Talg raffiniert (premier jus); dann läßt man das Fett bei ca. 30° C. kristallisieren und preßt bei dieser Temperatur aus. Der Rückstand (Preßtalg) dient zur Kerzenfabrikation und zur Herstellung künstlicher Speisefette; das abgepreßte Fett (Oleomargarin) wird zur Herstellung der Margarine verwendet.

Ein Zusatz von Hammelstalg zum Rindsfett kann nicht sicher nachgewiesen werden.

Hammeltalg.

Das Fett von Hammeln, Schafen und Ziegen findet als Speisefett wenig Verwendung; es dient hauptsächlich zu technischen Zwecken.

¹ Nach d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich.

Pferdefett.

Das gelb bis braungelb gefärbte Pferdefett findet zuweilen als geringwertiges Speisefett und vielfach als Maschinenöl und Lederfett Verwendung.

Analysen von Pferdefett siehe: C. Amthor u. Zink, Ztschr. analyt. Chem. 1892. **31**, 381; W. Kalmann, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 922; F. Filsinger, Das. 792.

Gänsefett.

Dasselbe ist durchscheinend, blaßgelb und von körniger Konsistenz; es wird namentlich in jüdischen Haushaltungen vielfach als Speisefett verwendet. Zusätze von Schweinefett zum Gänsefett dürften nicht immer mit Bestimmtheit durch die chemische Analyse nachzuweisen sein.

Über die Unterschiede, welche die verschiedenen Fette bezüglich des spezifischen Gewichtes, Schmelz- und Erstarrungspunktes, der Verseifungszahl, Jodzahl u. s. w. zeigen, siehe die Tabelle S. 340/41.

II. Pflanzliche Nahrungsmittel.

Literatur: W. Behrens: Hilfsbuch zur Ausführung mikroskopischer Untersuchungen, Braunschweig 1883. — Otto Berg: Anatomischer Atlas zur pharmazeutischen Warenkunde, Berlin 1865. — E. Dammer: Lexikon der Verfälschungen, Leipzig 1887. — J. F. Hanausek: Die Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, Kassel 1884; Lehrbuch der technischen Mikroskopie, Stuttgart 1900. — J. König: Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1893. — J. Möller: Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, Berlin 1886. — H. Molisch: Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, Jena 1891. — Arth. Meyer: Die Grundlagen u. die Methoden für die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern, Jena 1901. — A. F. W. Schimper: Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Jena 1900. — A. Tschirch und O. Oesterle: Anatom. Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde, Leipzig 1893. — A. E. Vogl: Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, Wien 1899. — L. Wittmack: Anleitung zur Erkennung organ. u. unorganischer Beimengungen in Roggen- u. Weizenmehl, Leipzig 1884.

1. Getreidefrüchte, Cerealien.

Rohstoffe.¹ Unter den pflanzlichen Nahrungsmitteln nehmen die Körner der Getreidefrüchte, Brotfrüchte, die Cerealien, die erste Stelle ein. Zu diesen rechnet man in erster Linie den Weizen, den Roggen, die Gerste, den Hafer und den Buchweizen, dann den Reis, den Mais und die Hirsearten. Mit Ausnahme des Buchweizens, welcher der Familie der knöterichartigen Pflanzen (Polygoneae) angehört, entstammen die Cerealien der Familie der Gräser (Gramineae).

¹ Nach d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 1.