

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.

1. Weizen. *Triticum vulgare*. Man unterscheidet nackte Weizen, bei denen die Körner leicht aus den Spelzen fallen, und bespelzte Weizen, bei denen die Körner mit den Spelzen umhüllt bleiben und die ganze Ähre in die einzelnen Ährchen zerbricht. — Von den nackten Weizen unterscheidet man drei Unterarten, *Triticum vulgare* im engeren Sinne (auch *T. sativum* genannt), die am meisten gebaute Art; *Triticum turgidum*, bauchiger oder sog. englischer Weizen; *Triticum durum*, Hartweizen, im Süden gebaut. — Der Proteingehalt des Hartweizens ist sehr hoch, oft 18–20%, daher dieser Weizen vorzugsweise zur Fabrikation der Nudeln und Maccaroni geeignet ist. Der Proteingehalt des englischen Weizens beträgt zuweilen nur 6–8%, der des gemeinen Weizens steht in der Mitte.

Von den bespelzten Weizen unterscheidet man ebenfalls drei Unterarten: *Triticum spelta*, Spelz oder Dinkel, *Triticum dicoccum* oder *amyleum*, Zweikorn oder Emmer und *Triticum monococcum*, Einkorn. Spelz und Emmer werden in Süddeutschland viel gebaut.

Grünkern ist ein durch Dörren und Schälen unreifer Spelzkörner gewonnenes beliebtes Suppenmaterial.

Beim gewöhnlichen Weizen unterscheidet man noch Sommerweizen und Winterweizen; letzterer ist großkörniger und kleberärmer als ersterer.

Im Großhandel unterscheidet man den gewöhnlichen Weizen meist nach seiner Herkunft als polnischen, pommerschen, russischen u. s. w.

2. Roggen, *Secale cereale*, wird vorzugsweise in Norddeutschland und als „Winterroggen, Winterkorn“ gebaut.

3. Gerste. Man unterscheidet drei Arten: *Hordeum hexastichum*, sechszeilige, *H. testastichum*, vierzeilige und *H. distichum*, zweizeilige Gerste; die letztere heißt im Handel große, die beiden ersten kleine Gerste. Die größte Bedeutung hat die Gerste als Rohmaterial für die Bierbrauerei.

4. Hafer, *Avena sativa*; derselbe dient besonders zur Herstellung der Grütze (grob zerkleinerter Hafer) und zur Bereitung von Suppenmehlen. Zu Brot wird Hafermehl in Schottland, Schweden und Norwegen verarbeitet.

5. Reis, *Oryza sativa*, ein einjähriges Sumpfgas, wird besonders in Ostasien, Westindien, im tropischen Amerika, in Afrika und im südlichen Europa (Italien) gebaut. Die an Kieselsäure reichen Spelzen werden meist im Ursprungslande, die eigentliche Kornschale, das Silberhäutchen, damit der Reis während der Seereise den angenehmen Geschmack nicht verliere, erst bei uns in eigenen Reismühlen entfernt, worauf dann die Körner noch poliert werden (Tafelreis). Vor dem Schälen wird der Bruchreis ausgeschieden. Beim Schälen wird auch der fettreiche Keim entfernt, welcher mit den sonstigen mehligten Abfällen und dem Silberhäutchen das Reisfuttermehl bildet.

6. Mais, *Zea Mays* (türkischer Weizen, Welschkorn). Im Handel werden nur der gewöhnliche, gemeine Mais und der Pferdezaunmais unterschieden. — Als Verkaufsartikel findet man vorwiegend Maisgries und Maisstärke (Maizena, Maismon, Sirona, Panin), weniger das sehr fette, leicht ranzig werdende Maismehl.

7. Hirse: Die gemeine Hirse, Rispenhirse, *Panicum miliaceum*; die Kolbenhirse, *Panicum italicum* und die Mohrenhirse (Dari, Durrha), *Sorghum vulgare*. — Die Durrha dient besonders im tropischen Afrika als Brotfrucht; die gemeine Hirse wird als Nahrungsmittel in England, Holland, Deutschland, als Grütze in Österreich verwendet.

8. Buchweizen, Haidekorn, *Polygonum Fagopyrum* wird zu Mehl und Grütze verarbeitet. Gebaut wird er in den Mooregegenden Norddeutschlands, wo er in den eingeseicherten Moorboden gesät wird (Moorrauch), ferner auch im Norden der Vereinigten Staaten und in Kanada. Die Polenta der Italiener, der Sterz der Steiermärker werden aus Buchweizen hergestellt.

Der **anatomische Bau** der Getreidekörner ist bei den einzelnen Körnern im wesentlichen derselbe.

Die äußere Haut, die Fruchtsamenschale besteht aus vier verschiedenen aus verholzter Cellulose bestehenden Schichten: der Epidermis, der Mittelschicht, der Querszellenschicht und der Samenhaut.

An die Samenhaut schließt sich die Kleberschicht,¹ und auf diese folgt der stärkemehlhaltige Kern. In der Nähe des einen Poles befindet sich noch der aus sehr zarten Zellen bestehende, eiweiß- und fettreiche Keim.

Die **Bestandteile der Cerealien** sind: Eiweißsubstanzen (Kleber, Pflanzenalbumin, Nuklein), Fett, Kohlehydrate (Stärkemehl, Gummi und Dextrin, Traubenzucker, Cellulose) und mineralische Salze (besonders Kaliumphosphat).

Die Menge der einzelnen Bestandteile in den verschiedenen Körnerfrüchten ist aus folgender Tabelle ersichtlich:²

	Weizen	Roggen	Gerste
Wasser	13.37	13.37	14.05
N-Substanz	12.04	11.52	9.66
Rohfett	1.91	1.84	1.93
N-freie Extraktstoffe	69.07	68.88	66.99
Rohfaser	1.90	2.45	4.95
Asche	1.71	1.94	2.42

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Wasser	—	6.85—18.68	8.70—21.59
N-Substanz	—	7.27—19.71	6.70—15.81
Fett	—	0.21— 3.01	0.80— 3.08
N-freie Extraktstoffe	—	60.68—73.71	59.35—72.14
Holzfasern	—	1.05— 5.10	3.31— 9.63
Asche	—	0.53— 4.18	1.56— 6.50

	Hafer	Mais	Reis ³	Buchw.
Wasser	12.11	13.35	11.99	14.12
N-Substanz	10.66	9.45	6.48	11.32
Rohfett	4.99	4.29	1.65	2.61
N-freie Extraktstoffe	58.37	69.33	70.07	54.36
Rohfaser	10.58	2.26	6.48	14.32
Asche	3.29	1.29	3.33	2.77

Schwankungen einzelner Bestandteile:

	Hafer	Mais
Wasser	6.21—20.80	4.68—22.20
N-Substanz	6.00—18.84	5.55—14.31
Fett	2.11—10.65	1.73— 8.87
N-freie Extraktivstoffe	48.69—64.63	52.08—74.57
Holzfasern	4.45—20.08	0.76— 7.71
Asche	—	0.82— 3.93

¹ Die Kleberschicht enthält kein Eiweiß oder Kleber. — ² Nach König, l. c.
— ³ Vergl. O. Keller u. M. Nagaoaka, Wochenschr. f. Brauerei, 1893, 787.

Die Zusammensetzung der Getreidekörner ist von verschiedenen äußeren Umständen abhängig, so vom Klima, der Jahreswitterung, dem Boden und dessen Düngungszustande, endlich der Beschaffenheit der Körner (ob klein oder groß, ob hart oder weich). Der russische Weizen ist z. B. besonders reich an Stickstoffsubstanzen; harter Weizen und kleine Körner enthalten mehr N-Substanzen, sind aber ärmer an Stärkemehl. Arm an Eiweiß, dagegen reich an Stärkemehl ist der Reis.

Siehe auch: Über die chemische Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswaschen. Von R. Scherpe. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1899. 2, 550.

Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Asche verschiedener Cerealien (nach J. König):

	Weizen		Roggen	Gerste
	Winter	Sommer		
K ₂ O	31.16 %	30.51 %	32.10 %	20.92 %
Na ₂ O	3.07 „	1.74 „	1.47 „	2.39 „
CaO	3.25 „	2.82 „	2.94 „	2.64 „
MgO	12.06 „	11.96 „	11.22 „	8.83 „
Fe ₂ O ₃	1.28 „	0.51 „	1.24 „	1.19 „
P ₂ O ₅	47.22 „	48.94 „	47.74 „	35.10 „
SO ₃	0.39 „	1.32 „	1.28 „	1.80 „
SiO ₂	1.96 „	1.46 „	1.37 „	25.91 „
Cl	0.32 „	0.47 „	0.48 „	1.02 „

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Ges. Asche	1.6—2.5 %	1.6—3.5 %	1.9—3.1
K ₂ O	23.2—41.1 „	27.8—37.5 „	11.4—32.2
CaO	0.9—8.2 „	1.3—6.3 „	1.2—5.6
P ₂ O ₅	39.2—53.7 „	39.9—51.0 „	26.0—46.0

	Hafer	Mais	Reis	Buchweizen
K ₂ O	17.90 %	29.78 %	17.51 %	23.07 %
Na ₂ O	1.66 „	1.10 „	5.53 „	6.12 „
CaO	3.60 „	2.17 „	4.00 „	4.42 „
MgO	7.13 „	15.52 „	10.76 „	12.42 „
Fe ₂ O ₃	1.18 „	0.76 „	1.84 „	1.74 „
P ₂ O ₅	25.64 „	45.61 „	40.64 „	48.67 „
SO ₃	1.78 „	0.78 „	0.86 „	2.11 „
SiO ₂	30.18 „	2.09 „	18.26 „	0.23 „
Cl	0.94 „	0.91 „	0.86 „	1.30 „

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Ges. Asche	2.3—4.3 %	1.0—1.7 %	—	—
K ₂ O	12.6—26.2 „	24.2—38.1 „	—	—
CaO	1.3—8.4 „	0.6—3.8 „	—	—
P ₂ O ₅	15.6—35.1 „	37.6—53.7 „	—	—

Krankheiten und Feinde des Getreides. Von Schmarotzerpilzen sind hier zu nennen:

1. *Tilletia caries*, der die Fäule, nasse Fäule, den Pfefferbrand verursachende Pilz (besonders auf Weizen).

2. *Ustilago segetum*, der Erreger des sog. Staub- oder Flugbrandes; er befällt besonders Roggen, Gerste, Hafer, weniger den Weizen.

3. *Claviceps purpurea*, dessen Sklerotium als Mutterkorn bezeichnet wird. Das im Mutterkorn enthaltene Ergotin erzeugt die sog. Kriebelkrankheit, den Ergotismus.

Von **niederen Tieren** sind als Feinde des Getreides zu nennen die Larven zweier Käfer und eines Schmetterlings:

1. Die Larve vom Getreidesamenfresser, *Sitophilus granarius*, der schwarze Kornwurm genannt.

2. Die Larve vom Getreidesamenstecher, *Apion frumentarium*, als roter Kornwurm bekannt.

3. Die Raupe der Kornmotte, *Tinea Granella*, welche als weißer Kornwurm bezeichnet wird.

Endlich ist noch zu erwähnen das sog. Weizenälchen, *Anguillula tritici*, ein Tierchen aus der Ordnung der Nematoden.

Verfälschungen und Verunreinigungen des Getreides.

Verfälschungen des rohen Getreides kommen selten vor, abgesehen vom Vermischen verschiedener (besserer und schlechterer) Sorten der gleichen Art; manchmal ist ein Mischen des Getreides notwendig, z. B. eines kleberreichen und kleberarmen, um ein gutes backfähiges Mehl zu erzielen. Als Verfälschung ist anzusehen das Anfeuchten oder Netzen des Getreides, das Ölen desselben (bei Weizen, Reis¹), das Färben (bei der Hirse, sog. Goldhirse), das Schwefeln der Gerste.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Getreides bilden außer Sand, Staub, Steinen u. s. w. die Samen verschiedener Pflanzen, welche zwischen dem Getreide wachsen und mit diesem geschnitten und gedroschen werden. Dahin gehören Wicken, Erbsen, Bohnen, Taumelolch (*Lolium temulentum*), Wachtelweizen (*Melampyrum arvense*), Kornrade (*Agrostemma Githago*), Ackerwinde (*Convolvulus arvensis*), Knöterich (*Polygonum convolvulus*), Flammenauge (*Adonis aestivalis*), Labkraut (*Galium*), Klappertopf (*Rhinanthus major und minor*), wilder Rettig, Mohn u. s. w.

¹ Bei Weizen, um das Hektolitergewicht geringer Qualitäten zu erhöhen, da die geölten Körner sich leichter aneinander fügen, somit mehr Körner auf das Hektoliter gehen; bei Reis, um trübe Reissorten durchscheinend und glänzend zu machen; allgemein, um der Ware ein frischeres, besseres Aussehen zu geben und mindere Sorten als bessere verkaufen zu können. Geölte Getreide besitzen oft einen ranzigen Geruch.

Chemische Untersuchung.

1. Der Wassergehalt wird durch Austrocknen der Probe bei 105° C. festgestellt.

2. Nachweis von geöltem Getreide. Übergießen einer Probe mit siedendem Wasser: die Öltröpfchen sammeln sich an der Oberfläche; in solches Wasser gelegte kleine Kampherstücke rotieren nicht. — Schütteln mit Curcuma- oder mit Bronzepulver, das an den geölten Stellen haften bleibt. — Schütteln mit absolutem Alkohol oder Äther und Versetzen des Alkohols oder Äthers mit Wasser: Trübung bei Gegenwart von Öl.

Vergl. E. Vinassa, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895, 54; G. Mörpurgo, das. 201; Himly, das. 387; H. Schelenz, Pharm. Ctrlh. 1895, 36, 641.

3. Nachweis künstlicher Färbung: Erwärmen mit 50 proz. Alkohol, Filtrieren, Ansäuern des Filtrates mit Weinsäure und Ausfärben von Wolle (Eindampfen). Waschen des Wollfadens mit Wasser und event. weitere Prüfung auf die Natur des Farbstoffes.

Zubereitung. Die Getreidearten werden vor ihrem Gebrauch zuerst zu Mehl vermahlen, wobei gleichzeitig die äußeren, holzigen Hüllen (Kleie) entfernt werden. Bei der Mehlbereitung unterscheidet man im allgemeinen 2 Systeme, das der Gries- oder Hochmüllerei und das der Flachmüllerei. Bei der Hochmüllerei, bei welcher die Mahlsteine anfangs weiter voneinander stehen und allmählich näher zusammengestellt werden, wird das Getreide stufenweise zerkleinert; jeder weiteren Zerkleinerung geht eine sorgfältige Scheidung und Trennung der erhaltenen Produkte durch Siebe und unter Anwendung eines Luftstromes voraus, sodaß die Schalenbestandteile möglichst entfernt werden. Bei der Flachmüllerei sind die Mühlsteine tunlichst nahe zusammengedrückt; die Produkte werden durch einfaches Beuteln in Mehl und Kleie getrennt. Bei den neueren Systemen sind die Mahlsteine beseitigt und durch Walzen aus Porzellan oder Stahl ersetzt.

Bei beiden Systemen geht dem eigentlichen Vermahlen — abgesehen von dem Reinigen von den Getreidekörnern beigemengten nicht zugehörigen Substanzen, fremden Samen u. s. w. — das Putzen, Schälen und Spitzen des Getreides voraus: das Putzen bezweckt die Beseitigung des den Körnern anhaftenden Staubes auf trockenem Wege; durch das Schälen sollen die Frucht- und Samenhaut, so weit dies überhaupt möglich ist,¹ abgestreift werden, sodaß nur die Stärkezellmasse und die Kleberschicht zum Vermahlen gelangen; das Spitzen soll die Enden der Körner abstoßen.

Bei der Flachmüllerei erhält man mehr Ausbeute an Mehl, bei der Hochmüllerei ein feineres Mehl und eine größere Anzahl Mehlsorten.

¹ Bei Weizen und Roggen ist ein Entfernen der Schale aus dem Spalt unmöglich; Reis und Hirse lassen sich vollständig, Gerste fast vollständig schälen.

Entsprechend der verschiedenen Verteilung der Nahrungsstoffe in dem Korn und entsprechend dem größeren oder geringeren Widerstand, den die einzelnen Teile des Kornes dem Vermahlen entgegensetzen, sind die verschiedenen Mahlprodukte auch verschieden zusammengesetzt. Die Eiweißstoffe sind zwar durch das ganze Korn verteilt, dennoch in den nach außen liegenden Schichten in größerer Menge vorhanden; die eiweißreicheren Anteile des Kornes sind zäher und lassen sich schwerer vermahlen als der stärkemehlhaltige Kern.

Demnach erfährt der Stickstoff- oder Klebergehalt von den feinsten Mehlsorten bis zu den Brotmehlen eine allmähliche Steigerung; ebenso steigt der Aschen- und Fettgehalt in dem Maße, als die Feinheit des Mehles abnimmt. Die Stärkemenge ist am höchsten in den feinsten Mehlen und sinkt mit der Abnahme des Feinheitsgrades.

Vorstehende Tatsachen werden zur Bestimmung der Feinheit der Mehle verwendet.

Vergl. V. Vedraldi, Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 691. — S. Cerkez, das. 1895, 663. — Ed. Späth, Forschungsber. 1896. 3, 251.

Einige Getreidearten werden entweder nur grob oder gar nicht vermahlen, sondern nur ihrer äußeren Hülle beraubt; es entstehen dann die Graupen oder der Gries (Gerste, Rollgerste) oder die Grütze (Hafer, Buchweizen). Haferflocken, Quäker Oats ist gequetschte Hafergrütze.

Näheres über die Mehlfabrikation siehe: F. Kick, Die Mehlfabrikation. Leipzig 1894. — F. Kreuter, Die österreichische Hochmüllerei. Wien 1884.

2. Hülsenfrüchte, Leguminosen.

Die reifen Samen der Hülsenfrüchte unterscheiden sich in mannigfacher Richtung von den Getreidekörnern. Vor allem sind dieselben durch einen hohen Eiweißgehalt ausgezeichnet. Während der Eiweißgehalt der Getreidekörner sich nur bis ca. 12% erhebt, steigt derselbe bei den Hülsenfrüchten bis auf 20—25% und höher. Auch die Art der Eiweißstoffe ist eine verschiedene. Die N-substanz der Getreidekörner besteht vorwiegend aus Kleberproteinstoffen, diejenigen der Hülsenfrüchte aus einem Pflanzenkasein, dem Legumin; neben diesem sind geringe Mengen Albumin vorhanden.¹ Der Gehalt des Fettes an Lecithin ist bei den Hülsenfrüchten ein größerer als bei den Cerealien. E. Schulze und E. Steiger² haben den Lecithingehalt verschiedener Samen ermittelt; sie fanden in % der Trockensubstanz für

Lupinen	Sojabohne	Wicke	Bohne	Weizen	Roggen	Gerste
1.59%	1.64%	1.22%	0.81%	0.65%	0.57%	0.74%

¹ Die Hülsenfrüchte bedienen sich zur Assimilation des Stickstoffes der Vermittlung bestimmter Bakterien. (H. Hellriegel und H. Wilfarth, Untersuchungen über d. Stickstoffnahrung der Gramineen und d. Leguminosen.) —
² Ztschr. f. physiol. Chem. 13, 365.

Der Aschengehalt der Leguminosen ist höher als derjenige der Cerealien; die Asche enthält mehr Kali und Kalk, dagegen weniger Phosphorsäure als die Asche der Getreidesamen.

Nach J. König¹ enthalten die gebräuchlichsten Leguminosen im Mittel in Prozenten.

	Feldbohnen	Vitsbohne; Gartenbohne	Erbsen	Linsen
Wasser	13.79	11.24	13.92	12.33
N-Substanz	25.31	23.66	22.15	25.94
Fett	1.68	1.96	1.39	1.93
N-fr. Extr.-st.	48.33	55.60	52.68	52.84
Holzfaser	8.06	3.88	5.68	3.92
Asche	3.13	3.66	2.68	3.04

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Wasser	7.87—17.85	—	6.50—22.12	—
N-Substanz	17.68—31.54	—	18.39—28.35	—
Fett	0.81— 3.29	—	0.64— 5.53	—
N-freie Stoffe	41.25—59.01	—	46.34—59.44	—
Holzfaser	2.87—18.17	—	2.23—10.02	—
Asche	1.73— 4.70	—	1.82— 3.93	—

Die Zusammensetzung der Asche verschiedener Leguminosen ist nach König (l. c.) in Prozenten:

	Feldbohnen	Vitsbohne; Gartenbohne	Erbsen	Linsen
K ₂ O	41.48	44.01	41.79	34.76
Na ₂ O	1.06	1.49	0.96	13.50
CaO	4.99	6.38	4.99	6.34
MgO	7.15	7.62	7.96	2.47
Fe ₂ O ₃	0.46	0.32	0.86	2.00
P ₂ O ₅	38.86	35.52	36.43	36.30
SO ₃	3.39	4.05	3.49	—
SiO ₂	0.65	0.57	0.86	—
Cl	1.78	0.86	1.54	4.63

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Ges. Asche	3.3— 4.3	—	2.36— 4.27	—
K ₂ O	32.6—47.4	—	35.8—51.4	—
CaO	2.9— 8.9	—	2.21— 7.9	—
P ₂ O ₅	27.5—45.5	—	29.3—44.4	—

Über die Ausnutzbarkeit der Leguminosen im Darm liegen 2 Versuche von M. Rubner mit Erbsenbrei vor, bei denen sich ergab, daß die Ausnutzung sich ähnlich stellt wie die von Mais.

¹ J. König, l. c. II, 482 u. f.

Bei Verabreichung einer mittleren Portion konnte das Stickstoffgleichgewicht fast erhalten werden. Auch nach Versuchen von Praussnitz¹ sind die Leguminosen (speziell das Eiweiß derselben) schwerer verdaulich als die Cerealien.

Von großer Bedeutung für die Verdaulichkeit ist übrigens die Art der Zubereitung. Werden die cellulosehaltigen Hüllen mit genossen, so ist die Ausnutzbarkeit nur eine mittelmäßige (nach Uffelmann² etwa 78% der Gesamtnährstoffe und 58% des Eiweißes); wird nur der Mehlkern genossen, so steigert sich die Ausnutzung der Gesamtnährstoffe auf 87.5%, die der Eiweißsubstanzen auf ca. 80%.

Hülsenfrüchte sollten demnach stets ohne Hülsen genossen werden.³

3. Mehl.

Unter Mehl im engeren Sinne versteht man die auf Mühlen von den Gewebselementen der Frucht- und Samenschale ganz oder theilweise befreiten, zu einem höchst feinen Pulver zerkleinerten Früchte und Samen der Cerealien und Leguminosen.

Von diesen Produkten kommen für den Nahrungsmittelchemiker hauptsächlich Roggen- und Weizenmehl in Betracht. Hafermehl hat z. Zt. wesentliche Bedeutung nur für die Kinderernährung; Gerstenmehl findet hier und da in der Hausbäckerei Verwendung; die Mehle der Leguminosen, sowie die aus Reis, Mais u. s. w. besitzen nur untergeordnete Bedeutung.

Das Mehl der Getreidefrüchte unterscheidet sich von vornherein von dem der Leguminosen dadurch, daß es allein oder fast allein von dem mehltreichen Teile des Nährgewebes (Endosperms) geliefert wird, wogegen das Mehl der Leguminosen aus dem zerkleinerten Keime allein besteht, da die Samen der Leguminosen kein Nährgewebe besitzen.

Die mittlere prozentische Zusammensetzung der Mehle einiger Getreidearten ist nach J. König, l. c.:

	Weizenmehl		Roggenmehl	Gerstenmehl
	feinstes	gröberes		
Wasser	13.37	12.81	13.71	14.83
N-Substanz	10.21	12.06	11.57	11.38
Fett	0.94	1.36	2.08	1.53
Kohlehydrate	74.71	71.83	69.61	71.22
Holzfaser	0.29	0.98	1.59	0.45
Asche	0.48	0.96	1.44	0.59

¹ Ztschr. f. Biologie 1889. N. F. 8, 227. — ² Uffelmann, Handb. d. Hyg. 226. — ³ Beim Kochen der Hülsenfrüchte mit hartem Wasser geht der Kalk des Wassers mit dem Legumin eine unlösliche Verbindung ein.

	Hafermehl	Maismehl	Buchweizenmehl
Wasser	9.65	14.21	13.51
N-Substanz	13.44	9.65	8.87
Fett	5.92	3.80	1.56
Kohlehydrate	67.01	69.55	74.25
Holzfaser	1.86	1.46	0.67
Asche	2.12	1.33	1.14

Fehlerhaftes, verdorbenes, verunreinigtes, verfälschtes Mehl.¹

Fehlerhafte Eigenschaften des Mehles, wie dumpfer Geruch, Ranzigkeit, mangelnde Griffigkeit, mangelhafte Backfähigkeit können herühren von:

1. klimatischen Einflüssen auf das Getreide selbst (Auswachsen des Getreides);
2. Fehlern im Mühlenbetriebe, z. B. Verbrennen des Mehles bei zu starker Mahlung, Verschmieren;
3. fehlerhafter Aufbewahrung des Getreides, sowie des Mehles selbst, und infolge davon Auftreten und Entwicklung von Milben und Mikroorganismen mit allen Folgeerscheinungen;
4. der Art des Getreides (Mehl aus Rau- oder englischem Weizen backt sich schlecht).

Verdorben ist Mehl, das aus gekeimtem Korn gewonnen wurde. Beim Keimen bildet sich Diastase, welche die Stärke des Mehles in Maltose umwandelt; auch bilden sich lösliche Modifikationen des Klebers, infolge dessen derselbe seine natürliche Zähigkeit und Elastizität verliert, weich und schmierig wird, sich schließlich ganz auflöst und nicht mehr fähig ist, Teig zu bilden. Aus solchem, in Verderbnis begriffenem Mehl wird kein lockeres, blasiges Brot gewonnen, sondern nur dichte und schluffige Massen.

Auch wenn Mehl feucht aufbewahrt wurde, treten die genannten Umwandlungen des Klebers ein. Es bildet sich aus der Stärke Zucker, weiter Milch- und Buttersäure, Peptone und schließlich Fäulnisalkaloide (Balland).² Nach Aimé Girard³ sind es besonders Zersetzungen des fettreichen Keimlings, welche das Verderben des Mehles bedingen.

Bei schlechter Aufbewahrung des Mehles können auch tierische Wesen sich manchmal in großer Menge in dem Mehle ansiedeln, so besonders die Mehlmilbe (*Acarus farinae* und *A. plumiger*), die Raupen der Mehlmotte (*Asopia farinalis*), der *Phycis ceratoniella*, ferner Mehlwürmer (die Larven von *Tenebrio molitor*) u. dergl.

Als Verunreinigungen der Mehle sind in erster Linie die verschiedenen Unkrautsamen, die ständigen Begleiter des Roggens und Weizens, anzusehen, ferner auch die Verunreinigungen parasitärer Herkunft.

¹ Nach d. Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich. — ² Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. — ³ Ann. de Chim. et de Phys. Sér. VI. Tom. 3, 289.

Zu den ersteren gehören die Samen von *Agrostemma*, *Lolium*, *Melampyrum*, *Rhinanthus*, *Polygonum*, *Bifora radians* u. s. w.,¹ zu den letzteren das Mutterkorn (*Secale cornutum*, das Sklerotium des Pilzes *Claviceps purpurea*) und die verschiedenen Gattungen der Brandarten (*Ustilago*, *Tilletia*, *Urocystis*). — Daneben sind auch die häufig vorkommenden Samen der Leguminosen (u. a. *Vicia*) zu nennen.

Endlich sind noch als Verunreinigungen Sand, Mühlstaub, Schmutz und Mäusekot zu erwähnen, sowie die durch fehlerhafte Mahlvorrichtungen in das Mehl gelangenden metallischen Beimengungen (Blei).

Als Verfälschungen des Mehles sind anzusehen:

Zusätze, welche eine Gewichtsvermehrung bewirken, mineralische Zusätze: Kreide, Gips, Schwerspat, Magnesit, Magnesiasilikat (holländ. Kunstmehl), Ton-, Infusorienerde.

Zusätze, welche die Verschleierung der schlechten Beschaffenheit eines Mehles, die Aufbesserung der Farbe, bezwecken (Alaun, Kupfer- und Zinksulfat, Tonerde, Salze).²

Als Verfälschung eines Mehles ist ferner auch anzusprechen die Beimischung von Mais- und Leguminosenmehl zu Getreidemehl,³ wie die Beimischung von Mehl anderer (geringwertiger) Getreidearten, als der Bezeichnung des Mehles entspricht. Gries wird zuweilen mit gelben Teerfarbstoffen gefärbt oder mit gelbem Maisgries gemischt, um ihn als wertvolleren, französischen Hartgries erscheinen zu lassen. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. 1899. 2, 716.

Untersuchung des Mehles.

1. Wassergehalt.

Trocknen von 5—10 g Mehl bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

2. Asche.

Verbrennen der getrockneten Substanz, anfangs über gelinder Flamme, bei schwer veraschbarem Mehl event. unter Zusatz von salpetersaurem Ammon zur ausgelaugten Kohle.

3. Nachweis von Verfälschungen mineralischer Natur.

Als Orientierungsprobe ist die sogenannte Chloroformprobe zu gebrauchen: 2—4 g Mehl werden im Reagensglase mit etwa 30 ccm Chloroform geschüttelt, 40—50 Tropfen Wasser zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen. Mineralische Beimengungen fallen zu Boden.

Zur Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Teiles der Asche (Sand) behandelt man die Asche in der Wärme mit Salzsäure (1:10) filtriert, verascht das Filter mit dem Rückstande und wägt.

¹ Vergl. A. E. Vogl, D. wichtigsten vegetab. Nahr.- u. Genußm. — ² Diese Substanzen dienen dazu, die Backfähigkeit der Mehle zu heben und spielen in den Backpulvern eine Rolle. — ³ Das „Kastormehl“, Mehl von Pferdebohnen (*Vicia Faba*), findet zur Aufbesserung von Mehl Verwendung.

Zum Nachweise von **Alaun** wird das Mehl (nach Herz¹) in einem Reagierzylinder mit etwas Wasser und Alkohol durchfeuchtet; dann werden einige Tropfen frisch bereiteter Kampecheholzinktur (5 g Holz auf 100 ccm 96 proz. Alkohols) zugefügt, gut umgeschüttelt und der Zylinder mit Kochsalzlösung aufgefüllt. Bei einem Alaungehalt von 0.05—0.10 % soll die überstehende klare Flüssigkeit eine deutliche blaue bis violette Färbung annehmen. — Oder man durchtränkt etwa $\frac{1}{2}$ g Mehl in einem Reagenzrohre mit einigen Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Alizarinlösung, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und erwärmt im Wasserbade. Bei Anwesenheit von noch 0.05—0.01 % Alaun tritt Rotfärbung ein (Schumacher-Kopp²).

Vergl. Cohen, Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 222. — W. C. Young, das. 1887. 2, 76 u. 387; 1890. 5, 178; ferner 1889. 4, 164. — Bruylants, Chem.-Ztg. 1889. 13, 154.

Zum Nachweise von **Kupfer** in Mehl und Brot werden 200—300 g verascht, aus der Asche die Kieselsäure abgeschieden und in bekannter Weise weiter behandelt.

Bei Anwesenheit von viel Kupfersulfat in Mehl oder Brot (letzteres ist event. grün gefärbt) kann man dies durch Wasser ausziehen und mit Ferrocyankali weiter nachweisen.

Da die Mehle fast stets Spuren von Kupfer enthalten, ist bei der Beurteilung Vorsicht notwendig.

Vergl. Jules van den Berghe, Chem.-Ztg. 1890. 14, Rep. 192.

Zum Nachweise von **Zink** kann man die organische Substanz vorsichtig verbrennen, die Kohle mit Salz- oder Salpetersäure auslaugen, den Rückstand weiter veraschen, dann ebenfalls mit Säure aufnehmen und in der Lösung das Zink nach den Regeln der analytischen Chemie aufsuchen. — Nach den deutschen Vereinbarungen erfolgt die Zerstörung der organischen Substanz nach Halenke³ wie bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl.

25 g Mehl werden in einem geräumigen Rundkolben aus Jenaer Glas mit einer Messerspitze voll reinem gelben Quecksilberoxyd und 30 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach tüchtigem Umschütteln ist die Masse in etwa 10 Min. ohne Anwendung von Feuer zur Trockne verkohlt. Nun erhitzt man den Kolben unter allmählichem Zufügen von jedesmal 10 ccm konz. Schwefelsäure bei kleiner Flamme. Diese Behandlung wird in 3 Absätzen und in Zwischenräumen von etwa 10 Min. wiederholt, sodaß nun im ganzen etwa 60 ccm konz. Schwefelsäure verbraucht sind. Nach halbstündigem Erhitzen kann man die noch fehlenden 65 ccm Schwefelsäure zufügen und stärker erhitzen. Die vollkommene Aufschließung bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit ist in ungefähr 5 Stunden beendet. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zu 250 ccm gelöst. Aus der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird in einer Porzellanschale erhitzt, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, sodann zur Oxydation des etwaigen Ferrosulfates etwas Salpetersäure hinzugefügt. Nach dem Abkühlen übersättigt man mit konz.

¹ Repert. anal. Chem. 1886. 6, 359. — ² Chem.-Ztg. 1889. 13, 433. —

³ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1899. 2, 128.

Ammoniak und filtriert den Niederschlag nach einigem Stehen ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff auf Zink geprüft. Entsteht ein weißer Niederschlag von Schwefelzink, so wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag nach 24stündigem Stehen abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff und salpetersaures Ammoniak enthaltendem Wasser ausgewaschen, gegläht und als Zinkoxyd gewogen.

Auch zum Nachweise anderer Metalle kann diese Methode der Zerstörung der organischen Substanz Verwendung finden. Handelt es sich um den Nachweis von Quecksilberverbindungen, so ist statt des Quecksilberoxydes bei der Zerstörung der organischen Substanz Kupferoxyd zu verwenden.

4. Bestimmung des Fettgehaltes.

Ausziehen von 5–10 g trockenem Mehl mit wasserfreiem Äther oder leicht siedendem Petroläther im Soxhletschen Extraktionsapparate.

Vergl. Ed. Späth, Über d. Fett von Weizen- u. Roggenmehl. Forschungsber. 1896. 3, 251.

5. Bestimmung des Säuregehaltes.

Eine genaue Methode zur Bestimmung der verschiedenen Säuren im Mehl ist nicht bekannt.

Vergl. A. Hilger und T. Günther, Mitteilungen aus d. pharm. Institut. Erlangen 1889. 2. Heft, 13. — Thal, Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1894, 641 (Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 584). — A. Balland, Journ. Pharm. et. Chim. 1893. 5. Ser. 28, 159. — R. Kayser, Korresp.-Bl. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1884 Nr. 2, 12.

6. Bestimmung der Kohlenhydrate.

a) Bestimmung der Gesamtkohlenhydrate (Stärke, Zucker und Dextrin).

3 g Mehl¹ werden mit 100 ccm Wasser gut vermengt in einem bedeckten Zinnbecher von 150–200 ccm Inhalt im Soxhletschen Dampftopf 3–4 Stdn. bei



Fig. 10.

3 Atmosphären Druck erhitzt. — Statt des Dampftopfes kann man auch die Reischauer-Lintnerschen Druckfläschchen (Fig. 10) verwenden; diese werden 8 Stdn. bei 108–110° C. im Glycerin- oder Kochsalzbade erhitzt.

Der Inhalt des Bechers oder des Fläschchens wird noch heiß durch Asbest filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen; letzterer darf keine Stärkereaktion mehr geben.

Das Filtrat wird auf etwa 200 ccm ergänzt und mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 in geeignetem Kolben 3 Stdn. lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Sodann kühlt man rasch ab, gibt soviel Natronlauge hinzu, daß die Flüssigkeit noch eben sauer reagiert und füllt, nach event. Filtration durch Watte, auf 500 ccm auf.

In dieser Lösung wird die gebildete Dextrose nach Allihn bestimmt. Tabelle am Schlusse des Buches. Dextrose $\times 0.9 =$ Stärke.

Vorstehende Methode ist für die Praxis genügend. Eine noch genauere Bestimmung der Gesamtkohlenhydrate ermöglicht die Methode von M. Märker und A. Morgen², sowie das Diastaseverfahren.

1. Methode nach Märker und Morgen: 3 g der sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem etwa 100 ccm fassenden, zylindrischen Metallgefäß durch Einstellen in kochendes Wasser innerhalb 20 Min. verkleistert,

¹ Fettreiche Mehle müssen zuvor mit Äther oder Petroläther entfettet werden.
— ² M. Märker, Handb. d. Spiritusfabrikation. Berlin 1898, 106.

dann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Min. zur Verflüssigung des Stärkemehles in einem Wasserbade bei 70° C. gehalten. Als dann fügt man 5 ccm 1 proz. Weinsäurelösung zu, bringt in einen Soxhletischen Dampftopf und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. auf 3 Atmosphären; man nimmt nun das Gefäß aus dem Dampftopf, bringt es wieder in das Wasserbad von 70°, gibt nochmals 5 ccm Malzauszug hinzu und läßt noch 20 Min. stehen. Nunmehr ist alles Stärkemehl gelöst; man spült den Inhalt des Metallgefäßes in einen 250 ccm-Kolben, füllt nach dem Erkalten auf und invertiert 200 ccm der abfiltrierten Lösung mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 durch 3stündiges Erhitzen im Wasserbade am Rückflußkühler; die invertierte Flüssigkeit wird in einen 250 ccm-Kolben gebracht, fast neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und in derselben die gebildete Dextrose in bekannter Weise bestimmt.

Der Dextrosewert des Malzauszuges muß ebenfalls bestimmt (Inversion von 50 ccm Malzauszug + 150 ccm Wasser mit 15 ccm Salzsäure, Neutralisieren, Auffüllen auf 250 ccm) und in Abzug gebracht werden.

2. Diastaseverfahren. Von der Substanz wird soviel abgewogen, daß der Stärkegehalt nicht über 2 g beträgt. — Die fein gemahlene Substanz wird in einer Reibschale mit lauwarmem Wasser angerieben, damit keine Klümpchen bleiben. Das Ganze wird dann mit etwa 100 ccm Wasser in einen 200 ccm-Kolben gespült; durch Erwärmen im Wasserbade wird die Stärke verkleistert; nach Abkühlung auf 60–65° C. gibt man reine Diastase zu und läßt diese 2 Stdn. bei dieser Temperatur einwirken, dann wird auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert; 100 ccm werden mit 10 ccm HCl (1.125) 3 Stdn. invertiert, neutralisiert etc. Prüfung der Rückstände auf ungelöste Stärke! Vergl. Stärkebestimmung in der Wurst, S. 97.

b) Bestimmung der Stärke bzw. des Zuckers, des Dextrins.

Um die Stärke, mit Ausschluß von Dextrin und Zucker, zu bestimmen, wählt man praktisch die Differenzmethode.

5–10 g Mehl werden mit 1 Liter kalten destill. Wassers kräftig geschüttelt. Man läßt absitzen oder saugt ab und bestimmt in einem aliquoten Teile des klaren Filtrates nach event. genügender Konzentration den direkt reduzierenden Zucker als Maltose, in einem anderen abgemessenen Teile des Filtrates nach der Inversion mit HCl Zucker + Dextrin (wie bei a).

In einer weiteren Probe der ursprünglichen Substanz bestimmt man nach a) Zucker + Dextrin + Stärke und zieht die vorher gefundene Menge Zucker + Dextrin ab; die sich ergebende Differenz wird auf Stärke umgerechnet.

Werden bei der direkten Zuckerbestimmung größere Mengen Zucker gefunden (bei Mehl von ausgewachsenem Getreide), so ist ein Ausziehen mit Alkohol notwendig. (A. Hilger u. P. Günther l. c.) Vergl. Best. v. Zucker in Suppenwürzen S. 106.

7. Bestimmung der Proteinstoffe.

Dieselbe erfolgt nach der Kjeldahlschen Methode. Vergl. bei Fleisch, S. 88.

Zur Bestimmung der löslichen Eiweißstoffe behandelt man 10–20 g Mehl mit 1 Liter kaltem, destilliertem Wasser, läßt unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen, filtriert 100–200 ccm durch ein trockenes Filter klar ab und bestimmt in diesen den Stickstoff.

8. Bestimmung der Rohfaser (Holzfaser).¹

5 g der nötigenfalls entfetteten Substanz werden in einer Porzellanschale, welche bis zu einer im Innern angebrachten, kreisrunden Marke 200 ccm Flüssig-

¹ Unter „Rohfaser“ versteht man (n. d. Vereinb.) denjenigen Rest an organischer Substanz, welcher übrig bleibt, wenn man 3 g der fein gepulverten Substanz — falls diese sehr fettreich ist, nach dem Entfetten — nach einander je $\frac{1}{2}$ Stunde mit $1\frac{1}{4}$ proz. Schwefelsäure und $1\frac{1}{4}$ proz. Kalilauge kocht. (Weender Verfahren.)

keit faßt, mit 200 ccm $1\frac{1}{4}$ proz. Schwefelsäure (von einer Lösung, die 50 g konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthält, nimmt man 50 ccm und setzt 150 ccm Wasser hinzu) genau $\frac{1}{2}$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, sofort durch ein dünnes Asbestfilter filtriert und mit heißem Wasser hinreichend ausgewaschen. Dann spült man das Filter mit seinem Inhalt in die Schale zurück, gibt 50 ccm Kalilauge hinzu, welche 50 g KOH in 1 Liter enthält, füllt mit Wasser auf 200 ccm auf, kocht wieder $\frac{1}{2}$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers, filtriert durch ein neues Asbestfilter (oder einen Gooch'schen Tiegel), wäscht reichlich mit heißem Wasser und (nach Entfernung des warmen Filtrates aus der Saugflasche) je zwei bis dreimal mit Alkohol und Äther nach.

Das lufttrockene gewordene Filter mit seinem Inhalt wird verlustlos in eine gewogene Platinschale gebracht, 1 Stde. bei $100-105^{\circ}\text{C}$, getrocknet, nach dem Erkalten rasch gewogen, dann kräftig gegläht, erkalten gelassen und wieder schnell gewogen. Die Differenz der ersten und zweiten Wägung gibt die Menge der in der angewandten Substanz vorhandenen Rohfaser.

Bei Benutzung eines Gooch'schen Tiegels findet das Trocknen und Glähen selbststredend in diesem statt.

Bleibt bei der Siebprobe auf dem 0.2 mm-Siebe bzw. auf Müllergaze Nr. 8 ein Rückstand von weniger als 2% , so verfährt man zur Bestimmung der Rohfaser nach J. König¹ folgenderweise:

Man verflüssigt in 10–20 g Mehl die Stärke entweder durch Malzaufguß bei 70° oder durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, verdünnt stark mit Wasser und läßt in hohen Zylindern absetzen. Die obenstehende klare Flüssigkeit wird abgehebert, der Rückstand nach vorstehender Weender-Methode weiter behandelt.

Die so gewonnene Rohfaser enthält oft nicht unbeträchtliche Mengen ($2-5\%$) Stickstoffsubstanz; um diese zu bestimmen, müßte in einem in gleicher Weise behandelten Teile der Substanz nach dem zweiten Filtrieren eine N-Bestimmung nach Kjeldahl ausgeführt werden.

Vergl. auch: J. König, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in Futter- u. Nahrungsmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 3. — G. Lebbin, Neue Methode zur quantitativen Best. d. Rohfaser. Arch. f. Hyg. 1897. 28, 212.

9. Bestimmungen zur Beurteilung der Backfähigkeit des Mehles.

a) Bestimmung des Klebers. 50 g Mehl werden mit 26 ccm Wasser in einer Porzellanschale zu einem gleichmäßigen Teige verarbeitet und dieser 1 Stde. lang mit einer Glasglocke bedeckt liegen gelassen. Dann wird derselbe, frei (in der Hand) oder in ein leinenes Tuch eingeschlagen, unter der Wasserleitung so lange geknetet und gewaschen, bis das Waschwasser klar, also frei von Stärke abläuft. Zur Vermeidung von Verlusten läßt man das ablaufende Wasser durch ein Sieb aus Müllergaze Nr. 12 laufen, in dem sich etwa losgerissener Kleber sammelt.

Man wiegt den zurückgebliebenen, frischen und feuchten Kleber und prüft ihn sofort auf seine äußeren Eigenschaften (Farbe, Elastizität).

b) Die Teigprobe; sie gibt Aufschluß über die wasserbindende Kraft des Mehles und über dessen Fähigkeit zur Bildung von normalem Teig.

Zur Feststellung der wasserbindenden Kraft des Mehles wird nach G. Rupp² eine beliebige Menge Mehl in einer Porzellanschale 2–3 cm hoch auf-

¹ Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußm. 3. Aufl. II, 548. — ² Unters. v. Nahrungsmitteln, Genußmitteln etc., Heidelberg 1894, 181. Vergl. Halenke u. Müslinger, Üb. Mehluersuchung. Correspondenzen d. fr. Vereinigung bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1884, Nr. 1.

geschichtet und in die Oberfläche mit etwa einem kleinen Schälchen eine Mulde geformt, in die man vorsichtig genau 10 ccm Wasser gibt. Man rührt nun von dem Mehle mittels eines Glasstabes so viel in das Wasser, bis eine kompakte, am Glasstabe hängenbleibende Masse gebildet ist. Letztere wird auf die mit Mehl gut bestreute Handfläche gebracht und noch so viel Mehl in dieselbe geknetet, bis ein nicht mehr an den Fingern klebender, zusammenhängender, steifer, aber noch leicht knetbarer Teig entstanden ist.

Die so hergestellte Teigmasse wird gewogen und die wasserbindende Kraft des Mehles wie folgt berechnet. Das Gewicht der Teigmasse ist G bezeichnet, W ist die wasserbindende Kraft des Mehles, ausgedrückt in Teilen Wasser, welche 100 Teile Mehl zu binden vermögen. Dann verhält sich $(G - 10) : 10 = 100 : W$.

Der Versuch ist mindestens dreimal auszuführen und daraus das Mittel zu nehmen.

Die Fähigkeit zur richtigen Teigbildung ergibt sich aus der Beobachtung des wie bei der Kleberbestimmung hergestellten Teiges, dessen äußere Eigenschaften sowohl sofort nach seiner Herstellung, wie nach kürzerem (1 Stde.) und längerem (24 Stdn.) Liegen unter Glasbedeckung festgestellt werden, wobei gleichzeitig aus anerkannt guten Mehlen hergestellte Teige derselben Getreideart zum Vergleich beizuziehen sind.

c) Die Verkleisterungsprobe. 10 g Mehl werden in einer Porzellanschale mit 50 ccm Wasser verrieben, langsam auf dem Wasserbade auf 45° C. erwärmt und nun der Brei beständig umgerührt. Die Temperatur des Breies wird dann zwischen 60 und 70° langsam steigend etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gehalten und sobald die Kleisterbildung vollendet ist, die äußere Beschaffenheit desselben festgestellt. (Parallelversuch mit gutem Mehl!)

d) Die diastatische Probe von Halenke und Möslinger (l. c.). 2 g Mehl werden unter allmählichem Zusatz von 100 ccm Wasser in einer Porzellanschale fein zerrieben, dann in einen 250 ccm-Kolben gespült, der $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. in einem Wasserbade von 60 — 70° C. stehen bleibt und dann kurze Zeit auf 100° C. erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert und im Filtrate der Zucker als Maltose bestimmt. Vergl. A. Hilger und P. Günther, Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. in Erlangen, 1889. 2, 13.

e) Die Backprobe. Wenn genügend Material vorhanden ist, empfiehlt sich in erster Linie ein Backversuch nach den Regeln der Bäckerei.

Ferner wird empfohlen der von U. Kreusler („Die Mühle“ 1887, Nr. 35; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 2, 544) erfundene, sowie der in neuerer Zeit von H. Sellnick-Leipzig-Plagwitz konstruierte Backapparat „Artopton“. Siehe dessen Schrift: Das Artopton (1898. Selbstverlag). Vergl. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 875; P. Süß, Pharm. Ctrhl. 1899. 40, 375.

10. Nachweis von Unkrautsamen.

Derselbe geschieht am besten durch die mikroskopische Prüfung, doch sind auch verschiedene chemische Reaktionen für diesen Zweck empfohlen:

a) die Voglsche Probe.¹ 2 g Mehl werden mit 10 ccm eines Alkohols von 70% , der in 100 Teilen 5 Teile konz. Schwefelsäure (1.19) enthält, geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Bei dieser Behandlung bleibt reines Weizen-

¹ A. E. Vogl, Die wichtigsten, vegetabilischen Nahr.- u. Genußm. Wien u. Leipzig 1898, 24.

und Roggenmehl rein weiß, die überstehende Flüssigkeit ist farblos, bei groben Mehlen gelblich bis rötlich gelb. Reines Gersten- und Hafermehl geben eine blaß-(stroh-)gelbe Flüssigkeit, Mehl von Kornrade und Taumelolch eine orangegelbe, Mehl von Wicken und Bohnen (nicht Erbsen) eine purpurrote, Mutterkorn eine blutrote Färbung der Flüssigkeit. Einige Roggensorten, besonders ungarische, russische, haben blaugefärbte Zellen in der Kleberschicht (bei der mikroskopischen Prüfung in Nelkenöl auffallend), welche, mit dem Voglschen Reagens behandelt, dieselbe rosenrote Färbung geben, wie Wicken (E. Egger¹). Zusätze unter 5% lassen sich auf diese Weise kaum nachweisen.

Mehl und Brot mit Samen aus der Familie der Rhinanthaceen (*Melampyrum*, *Rhinanthus* etc.) geben mit Vogls saurem Alkohol eine blaugrüne Färbung, die besonders schön beim Erwärmen auf etwa 40° C. im Wasserbade (nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) auftritt. (K. B. Lehmann².)

b) Mutterkorn wird durch die E. Hofmannsche von A. Hilger³ modifizierte Probe nachgewiesen: 10 bzw. 15 g Mehl werden mit 20 bzw. 30 ccm Äther und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) in einem verschließbaren Glaskölbchen unter zeitweisem Umschütteln 5—6 Stdn. stehen gelassen, dann filtriert und mit Äther auf 20 bzw. 30 ccm nachgewaschen. Das Filtrat wird in einem Glaszylinder mit 10—15 Tropfen kaltgesättigter wäßriger Lösung von doppeltkohlen-saurem Natron versetzt und kräftig umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Mutterkorn färbt sich die untere Natriumbikarbonatlösung violett; es sollen so noch 0.01—0.005% nachweisbar sein. — Durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und erneutes Ausschütteln mit Äther läßt sich aus der violetten Lösung eine reine Lösung des Mutterkornfarbstoffes gewinnen, welche zur spektroskopischen Prüfung verwendet werden kann.

J. Petri (Ztschr. anal. Chem. 1879. 18, 119. 211) erschöpft das Mehl mit siedendem Alkohol, säuert den Auszug mit Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser, schüttelt die Flüssigkeit mit Amylalkohol, Chloroform, Benzol oder Äther aus und prüft spektroskopisch.

Vergl. J. A. Mjoën, Zur spektroskop. Prüfung der Mutterkornfarbstoffe. Forschungsber. 1895. 2, 346.

Nach G. C. Wittstein (Ztschr. anal. Chem. 1868. 7, 387) gibt mutterkornhaltiges Mehl mit Natronlauge verrührt, in einem Reagenzglas verschlossen aufbewahrt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde deutlichen Geruch nach Trimethylamin; doch geben in Zersetzung befindliche Mehle die gleiche Reaktion.

Über den Nachweis von Kornrade im Mehl siehe Petermann (Bull. de l'Acad. d. Belgique 1879 und J. König, Chem. d. Nahr. u. Genußm. 551).

Vergl. noch H. Kober, Über Unkrautsamen im Mehl. Inaug.-Diss. Würzburg 1902. (Hier noch weitere Literatur!)

11. Die Milbenprobe.

300—500 g Mehl werden in einem weißen Pulverglase durch Aufstoßen desselben dicht zusammengeschüttelt und die Oberfläche geebnet. Nach längerem

¹ Arch. f. Hyg. 1883, 143; Krause, Pharm. Ctrbl. 1892, 684; Th. Waage, das. 1893, 73. — ² Arch. f. Hyg. 1886. 4, 149 (Über blaues Brot). — ³ Arch. f. Pharm. 1885. 223, 828.

Stehen (mindestens 24 Stdn.) zeigen sich hinter den Glaswandungen die bekannten, durch die Bewegungen der Milben verursachten Gänge und die Oberfläche erscheint fein gefurcht. (Vereinb.)

Auch wenn man etwa 20 g Mehl auf einem Blatt Papier durch Aufdrücken mit einer trocknen Glasplatte eine glatte, flache Oberfläche gibt, und zum Schutze mit einer flachen Glasschale (Petrische Schale) bedeckt, wird man bei Gegenwart von Milben bald deren Spuren auf der glatten Oberfläche beobachten können.

12. Das Pekarisieren, die Siebprobe, die Bamihlsche Probe.

Diese drei Proben werden wohl kaum von dem Chemiker durchgeführt; sie dienen dem praktischen Müller und den Steuerbehörden.

Das Pekarisieren (nach d. Erfinder Pekar so genannt) besteht in einer vergleichenden Beurteilung von Mehlen nach der Farbe; zu diesem Zwecke werden kleine Mehlproben (etwa 10 g) auf einem kleinen Brettchen nebeneinander gelegt und deren Oberfläche auf geeignete Weise (mittels einer Glasplatte, Lineal) zu einer glatten Ebene zusammengedrückt. Besonders im durchfeuchteten Zustande — man hält die Platten vorsichtig, schwach geneigt unter Wasser — treten die Farbenunterschiede des Mehles und die eingelagerten, gefärbten, gröberen Teilchen deutlich hervor.

Die Methode ist zur Beurteilung von Ausfuhrmehlen (Rückerstattung des Eingangszolles für den Rohstoff) bei den Steuerbehörden eingeführt. (Vergl. Anweisung zur zollamtl. Prüfg. von Mühlenfabrikaten vom 9. Juli 1894; Beschlüsse des Bundesrates vom 28. November 1895 u. 30. April 1896.) Hier dienen zum Vergleiche sog. Typen, die vom Verbands deutscher Müller im Einverständnisse mit dem Reichsschatzamt aufgestellt sind. Bleiben dabei noch Zweifel bestehen, so entscheidet der durch einen Chemiker bestimmte Aschengehalt.

Siebprobe. 50 g Mehl werden 3 Min. in einem Siebe (rechteckigem Holzrahmen von 22 cm lichter Länge, 15 cm lichter Breite und 5 cm Höhe, der mit Müllergaze Nr. 8 (= 0.2 mm)¹ überzogen ist, gesiebt. Der Rückstand darf nach dem am 1. Januar 1898 in Kraft getretenen Regulativ für Getreidemühlen und Mälzereien bei gebeuteltem Weizenmehl höchstens 7, bei gebeuteltem Roggenmehl höchstens 3% betragen. Der Verlust, das Durchgesiebte, ist Feinmehl.

Die Bamihlsche Probe beruht auf dem Klebergehalt bzw. der Isolierung desselben aus dem Weizenmehle. Näheres siehe in den Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 19.

13. Prüfung des Mehles auf Farbstoffe (Anilinblau).

Siehe C. Violette, Bull. soc. Chim. [3] 15, 456; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. II, 258.

14. Mikroskopische Prüfung der Mehle.

Eine ausführliche Behandlung dieses Kapitels würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen; ich muß mich hier mit einigen Andeutungen begnügen und im übrigen auf die Lehrbücher der Mikroskopie verweisen. Siehe auch d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 21.

Vor allem sei hier betont, daß bei der mikroskopischen Mehluersuchung immer Vergleichsobjekte zu Hilfe zu nehmen sind.

Zunächst wird das Mehl (nach einer Vorprüfung mit Salzsäure-Alkohol nach Vogl) ohne jede weitere Vorbereitung bei schwacher wie bei stärkerer Vergrößerung in einer in Wasser verteilten Probe durchmustert (Form, Größe, Struktur der Stärkekörner, Haare, Schalentile etc.). Zweckmäßig ist sodann eine Prüfung in Chloralhydratlösung (8 Teile Chloralhydrat in 5 Teile Wasser), wobei die Haare etwas quellen.

¹ Die Müllergaze ist von Gebr. Stallmann in Dortmund zu beziehen.

Sehr instruktiv bezeichnet A. E. Vogl¹ folgendes Verfahren: Etwa 2 g Mehl werden mit alkoholischer Naphthylblaulösung (1:5000, nämlich 0.1 Naphthylblau, 100 absoluter Alkohol und 400 destilliertes Wasser) mit einem Glasstabe innig gemischt, davon etwas auf den Objektträger gestrichen, eintrocknen gelassen und sodann unter einem Tropfen ätherischen Sassafrasöles (oder eines analogen ätherischen Öles, oder von Kreosot, Guajakol etc.) mikroskopiert. Naphthylblau färbt alles blau mit Ausnahme der Membranen der Stärkezellen und der Stärkekörner, die in dem Öle durchsichtig werden, sodaß man die Schalentheile, Kleberzellen u. s. w. leicht sieht. Die Beseitigung event. in dem Präparate angesammelter Luftbläschen geschieht durch leichtes Erwärmen des Objektträgers.

Um mehr Schalentheilchen, Haare etc. beisammen zu haben, macht man folgende Vorbereitungen:

1. Kochen mit Salzsäure. a) Bodensatzprobe nach A. F. W. Schimper: Man mischt 2 g Mehl mit 100 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure, läßt in einer Porzellanschale 10 Min. lang kochen, sodann absetzen und gießt vorsichtig die Flüssigkeit von dem Bodensatz ab, von dem man etwas auf den Objektträger bringt unter Zugabe von Chloralhydratlösung.

b) Filterprobe von A. Stutzer. Siehe Vereinbarungen II, 23. Umständlicher!

2. Kochen mit Schwefelsäure und Natronlauge (Weender-Methode; von H. Laue vereinfacht). Man kocht ca. 5 g Mehl mit 200 ccm Schwefelsäure von 1.25% Säuregehalt höchstens $\frac{1}{4}$ Stde., Kleie $\frac{1}{2}$ Stde., filtriert durch ein Tuch und kocht den Rückstand mit 200 ccm 2 $\frac{1}{2}$ proz. Natronlauge 5 Min. Die Haare sind hier sehr gequollen! sonst ist die Methode gut. Vergl. Die Best. d. Rohfaser S. 241.

3. Kochen mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak nach Lebbin. (Arch. f. Hyg. 1897. 28, 212.) 3–5 g Mehl oder Kleie, soweit zer kleinert, daß das Ganze durch Müllergaze Nr. 8 (= 0.2 mm Maschenweite) geht, wird in einem ca. 500 ccm fassenden Becherglase mit 100 ccm Wasser allmählich fein verrührt, sodaß keine Klümpchen mehr vorhanden sind. Das Gemisch wird erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht (die Stärke quillt, die wasserlöslichen Bestandteile lösen sich auf). Dann setzt man 50 ccm 20 proz. Wasserstoffsperoxydlösung zu und kocht noch 20 Min. Während des Kochens sind 15 ccm 5 proz. Ammoniak in Portionen von 1 ccm zuzusetzen. Nach vollendetem Zusatz ist noch 20 Min. zu kochen. Man gießt in einen Zylinder oder ein Sedimentierglas nach E. Späth (Fig. 11), läßt absetzen und untersucht den Bodensatz.

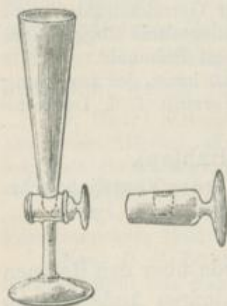


Fig. 11.

Siehe noch Woy, Ztschr. öff. Chem. 1900, 213. Bei der Untersuchung der auf vorstehende Weise gesammelten Gewebsreste achtet man auf vorhandene Spelzenreste (Gerste, Hafer), auf Fragmente der Fruchtoberhaut und etwa vorhandene Haare (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), auf Bruchstücke der Mittelschicht und besonders der Querzellenschicht (Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, Reis, Buchweizen), dann auch auf Stücke der Samenhaut, event. (Hirse) der hyalinen Schicht und der Aleuronschicht (mehrfach bei Gerste). Auch Gewebstrümmer fremder Abstammung (Testa von Raden, Wicken, Mutterkorn etc.), Brandsporen und andere Verunreinigungen werden auffallen. (Vogl l. c.)

Erkennung von Weizenmehl im Roggenmehl.

a) Verkleisterungsprobe: In einem Becherglase rühre man 1 g Mehl mit 50 ccm Wasser zu einem Brei an, senke das Becherglas in ein Wasserbad

¹ Die wichtigsten vegetab. Nahr.- u. Genußm., S. 17; Cod. aliment. Austr.

und erwärme unter stetem Umrühren mit einem Thermometer, der in $\frac{1}{10}$ Grade geteilt ist, auf 62°C. , nehme dann sofort das Glas aus dem Wasser — mittlerweile steigt die Temperatur noch auf 62.5° — und kühle in kaltem Wasser ab. — Die gleiche Operation mache man mit reinem Roggen- und Weizenmehl. So dann untersuche man die Stärkekörner mikroskopisch; etwaige Klümpchen bleiben unberücksichtigt. Die Roggenstärkekörner sind bei 62.5° fast sämtlich aufgequollen, meist schon zerplatzt, ihre Form also vollkommen zum Teil ins Unkenntliche verändert; einzelne kleine runde Körner sind unverändert geblieben, sie werden nicht berücksichtigt. Die Weizenkörner dagegen sind größtenteils noch unverändert, lichtbrechend und zeigen deshalb scharfe Ränder.

b) Untersuchung der Haare und Querzellen. Dieselben werden hier am besten nach der Lebblinschen Methode isoliert, wobei allerdings auch Haare und Querzellen teilweise Veränderungen erfahren. Für gerichtliche Untersuchungen müssen diese Elemente direkt aufgesucht werden.

Die auffallendsten und wichtigsten Merkmale zur Unterscheidung von Roggen und Weizen hat Schimper (l. c.) wie folgt nebeneinander gestellt.

Weizen.

1. Haare. Die Dicke der Wand ist beinahe stets, mit Ausnahme der zwiebel-förmigen Basis des Haares, größer als die Breite des Lumens oder demselben zum mindesten gleich. (Ausnahme: Spelt, welcher dünnwandige Haare hat, wie der Roggen.

2. Die Längszellen sind dickwandig, stark getüpfelt.

3. Die Querzellen sind dickwandig, stark getüpfelt.

Zu beachten ist noch, daß der Weizen viel mehr, etwa viermal so viel, Haare hat, als der Roggen; ferner, daß der ausländische (südosteuropäische) Roggen vielfach mit Weizen verunreinigt ist, der sich nicht ganz entfernen läßt.

Eine Beimischung von Hafermehl wird an der Form der Stärkekörner (zusammengesetzte und einfache, letztere sehr formenreich; besonders charakteristisch sind sichelförmige, spindelförmige, daneben Zwillinge und Drillinge), ferner an den zahlreichen, sehr langen, dickwandigen Haaren, oft auch an den verkieselten Spelzenteilen erkannt.

Gerstenmehl läßt sich hauptsächlich an den Spelzenfragmenten (Oberhaut und Fasern) erkennen, sowie an den dünnwandigen, kurzen kegelförmigen Haaren. (Mikroskopische Prüfung des in Salzsäure unlöslichen Teiles der Asche!)

Das Maismehl unterscheidet man vom Weizen- und Roggenmehl (auch von den anderen Mehlen der Getreidefrüchte) durch die Form seiner Stärkekörner, leichter allerdings bei hartkörnigem, glasigem, als bei mehligem Mais. Die bei glasigem Mais eng aneinander gelagerten Stärkekörner sind scharfkantig, 5–6 eckig, die im mehligem Mais sind rundlich bzw. rundlicheckig. Allen gemeinsam ist aber ein deutlicher, meist spaltenförmiger Kern. — Die Untersuchung geschieht am besten nach folgender Vorbereitung: Man erwärmt 2 g Mehl mit 100 ccm Wasser im Wasserbade auf $70\text{--}72^{\circ}$; die Weizenstärke beginnt bei 65° zu verkleistern und ist bei 70° stark verquollen, die Maiskörner, runde wie eckige, sind dann noch ganz erhalten. Oder man läßt eine kleine Probe Mehl 24 Stdn. in Chloralhydrat (8 g in 5 ccm Wasser) in einem verschlossenen Glase stehen; auch hier sind die Maiskörner weniger gequollen als die des Weizens.

Vergl. K. Baumann, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 27.

Das Mehl der Hülsenfrüchte, sowie Kartoffelmehl wird leicht an dem Bau der Stärkekörner erkannt. Die Stärkekörner der Hülsenfrüchte sind in einer proteinreichen Grundsubstanz eingebettet, die sich auf Zusatz von Alaun-Karmin

Roggen.

1. Haare. Die Dicke der Wand ist in der Regel, mit Ausnahme der Spitze, geringer als die Breite des Lumens.

2. Die Längszellen sind dünnwandig, schwach getüpfelt.

3. Die Querzellen sind dünnwandig, schwach getüpfelt.

schön rot färbt; diese Grundsubstanz tritt bei den Leguminosen viel mehr hervor als bei den Cerealien. Vereinzelte Leguminosen-Bruchstücke in Getreidemehl können auch von Wicken etc. herrühren; darum Vorsicht bei der Beurteilung!

Kastormehl, das dem Weizenmehl zur Erhöhung der Backfähigkeit zugesetzt wird, ist Mehl von Ackerbohnen, *Vicia Faba*.

Nachweis von Mutterkorn. Man sammelt zunächst die Mutterkornpartikelchen durch die sog. Bodensatzprobe (Kochen des Mehles mit salzsäurehaltigem Wasser) und untersucht Proben des Rückstandes, auf dem Objektträger getrocknet, unter Zusatz von Nelken- oder Zitronenöl. Bei Anwesenheit von Mutterkorn wird man bei schwacher Vergrößerung rosarote Flecke finden. — Für die genauere Prüfung bringe man von dem Bodensatz auf den Objektträger und prüfe in Chloralhydrat, wobei man die Fragmente des Mutterkornes als unregelmäßige Klumpen finden wird, die von glänzenden, farblosen Kugeln (Fett) umhüllt sind; bei stärkerer Vergrößerung wird man die kleinzellige, parenchymatische Struktur des Pseudoparenchyms (der verflochtenen Hyphen), sowie die dunkelroten Rindenteile genauer erkennen. Vergleichspräparate!

Vergl. Ed. Späth, Pharm. Ctrlh. 1896. N. F. 17, 542; — K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. 1893. 19, 86; M. Gruber, Arch. f. Hyg. 1898. 24, 228; Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895, 155 (Gutachten in d. Mutterkornfrage).

Nachweis von Brandsporen. Isolierung mit der Bodensatzprobe. — Im Weizenmehle finden sich die Sporen des Weizen- oder Stinkbrandes (enthält Trimethylamin), *Tilletia Caries* und *T. laevis*; beide meist kugelig, mit dicker äußerer Membran (Exosporium), braungelb, ca. 0.017 mm im Durchmesser. *T. Caries* hat eine netzmaschige, *T. laevis* eine glatte Membran. — Im Roggenmehl selten *T. secalis* mit stark netzmaschigen Sporen, von 0.018—0.023 mm. — Im Gerst- und Hafer, nicht selten auch im Weizen- und Roggenmehl finden sich die braunen, glatten, kleinen (0.005—0.008 mm) Sporen des Flugbrandes, *Ustilago carbo*. *Ustilago maydis* bewohnt den Mais, *U. destruens* die Hirse.

Nachweis von Kornrade, *Agrostemma Githago* (Caryophyllinae). Schwarze, meist nierenförmige, höckerige, bis 4 mm große Samen. Der Sitz des giftigen Bestandteiles der Kornrade, des *Agrostemma-Sapotoxins*, ist der Embryo. (Kruskal, Über *Agrost. Githago*. — Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat. 1891. 7. — K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. 1893. 19, 104.) Das weiße Nährgewebe enthält keulen- oder spindelförmige zusammengesetzte Stärkekörner, deren äußerst kleine Teilkörperchen Molekularbewegung zeigen. — Findet man in gröberen Mehlen die schwarzbraunen Fragmente der Samenschale (Bodensatzprobe), so sind diese leicht zu identifizieren (zackig-wellig gebuchtete, stark verdickte Oberhautzellen, die nach außen buckelartig vorspringen. Beobachtung in Chloralhydrat). Bei Abwesenheit von Schalenteilchen ist der Nachweis schwieriger, dann sind die charakteristischen Stärkekörner zu suchen, am besten in Glycerinwasser, in dem sie nicht so leicht in ihre Teilkörner zerfallen. Schimper empfiehlt Beobachtung von Präparaten, die nur von oben beleuchtet werden. — *Spergula arvensis* hat ähnliche Stärkekörper.

Vergl. F. Beneke, Rep. anal. Chem. 1885. 5, 220.

Die Samenschale der verschiedenen auch im Getreide vorkommenden Wicken ist mit der Schale der Kornrade nicht zu verwechseln, erstere hat keine Höcker. Mikroskopisch sind sie an den pallisadenartigen langen Oberhautzellen der Hülsenfruchtsamenschalen zu erkennen.

Beurteilung von Mehl.

1. Normale Mehle besitzen den reinen, von Schimmel- und Modergeruch freien charakteristischen Geruch der betreffenden Brotfrucht; der Geschmack ist neutral, d. h. tritt in keiner Richtung besonders hervor.

Mehle, welche modrigen, mulstrigen Geruch, kratzigen, bitteren Geschmack zeigen, viel Schimmelpilze, Bakterien oder Milben, gequollene oder mit Rissen und Höhlungen versehene Stärkekörner enthalten, sind als verdorben zu beanstanden.

2. Der Wassergehalt von Roggen- und Weizenmehl soll 15%, derjenige von anderen Mehlsorten darf 18% nicht überschreiten.

3. Der Aschengehalt (mit Einschluß des Mühlenstaubes) beträgt in Roggenmehlen 1—2%, in Weizenmehlen 0.5—1.0%, der Gehalt an in Salzsäure unlöslicher Substanz (Sand) soll bei Weizen- und Roggenmehlen 0.3%, bei Leguminosenmehl 0.4% nicht übersteigen.

Die groben, noch eben mit dem Anspruch auf Zollvergütung ausführbaren Weizenmehle haben einen weit höheren Aschengehalt, als die groben Ausfuhrroggenmehle, ebenso hat Weizenkleie meist einen höheren Aschengehalt als Roggenkleie. Bei Zweifeln, ob ein Mehl noch vergütungsberechtigt ist, haben die Steuerbeamten dasselbe zunächst mit einem bei jedem Hauptsteueramt hinterlegten Muster, der sog. Type, hinsichtlich Farbe und Feinheit der Mahlung zu vergleichen. Bleiben dann noch Zweifel bestehen, so ist das Mehl vom Chemiker auf seinen Aschengehalt zu untersuchen. Als Grenzwert sind laut Beschluß des Bundesrates vom 20. Oktober 1897 festgestellt:

für Weizenausfuhrmehl . .	2.65%	in der Trockensubstanz,
„ Roggenausfuhrmehl . .	1.87%	„ „ „
„ Weizen- u. Roggenkleie	4.10%	„ „ „

Für Gerstenkleie wird nächstens wahrscheinlich ein Minimum von 5, ein Maximum von 8% gefordert werden.

Für Kleie gilt dies nur bei der Einfuhr; eine aschenärmere, also mehreichere Kleie muß als Mehl verzollt werden; im anderen Falle ist sie, wie alle anderen Futtermittel, frei.

4. Für den Säuregehalt sind mangels einheitlicher, exakter Prüfungsmethoden keine bestimmten Normen aufgestellt. A. Hilger und T. Günther geben folgende Grenzzahlen an: Weizenmehle normaler Beschaffenheit haben 0.004—0.023%, Roggenmehle 0.023—0.045% Säure, als Milchsäure berechnet.

Mehle von ausgewachsenem Roggen haben 0.059—0.112% Säure und 0.512—1.09% Maltose.

5. Unkrautsamen sollen in Mehlen nicht vorkommen; ein Gehalt an Mutterkorn von über 0.5% ist zu beanstanden; kleine Stückchen Mutterkorn von der Größe der Roggenkörner lassen sich aus dem Getreide nicht beseitigen.

6. Zusatz von Alaun, Kupfer- und Zinksalzen sind, abgesehen von den gesundheitlichen Gefahren und ohne Rücksicht auf deren Menge, durchaus unstatthaft. Auch ein Bleigehalt des Mehles ist unter allen Umständen zu beanstanden.

7. Normale Weizenmehle enthalten nicht weniger als 25% feuchten Kleber, der elastisch, zähe und stark dehnbar ist. Roggen und Gerste haben keinen ausziehbaren Kleber.

8. Die wasserbindende Kraft des normalen Weizenmehles beträgt bis zu 60%, die des Roggenmehles bis zu 52%; schlechte Mehle zeigen geringere wasserbindende Kraft als gute. Gute Mehle liefern einen elastischen, dehnbaren

Teig, der seine Form und Eigenschaften beim Liegen 24 Stdn. lang im wesentlichen beibehält; Mehle von ausgewachsenem Getreide oder sonst verdorbene Mehle geben einen weicheren, beim Dehnen leicht zerreißen Teig, der nach kurzem Stehenlassen an der Oberfläche glänzend, noch längerer Zeit schmierig wird, manchmal sogar auseinanderfließt.

Gutes Mehl gibt einen steifen, haltbaren Kleister, schlecht backendes gibt entweder keinen oder nur vorübergehend einen solchen, der bald zerfließt.

Bei der diastatischen Probe gibt normales Mehl trübe, schwer filtrierbare Flüssigkeiten, einen viel unveränderte Stärke enthaltenden Filtrerrückstand; schlecht backendes Mehl liefert klare Filtrate und einen aus Fett, Proteinstoffen und Rohfaser ohne wesentliche Stärkemengen bestehenden Rückstand. In dem Filtrat finden sich bei normalen Weizenmehlen 10–15% ihres Gewichtes an Maltose, in schlechten 30–50%; bei normalen Roggenmehlen 10–25%, bei schlechten 40–50% Maltose. Auch gegen Reagentien, wie Jodlösung, Tannin, Alkohol verhalten sich die Filtrate merkbar verschieden.

Die beste Auskunft über die Backfähigkeit eines Mehles gibt ein nach den Regeln der Bäckerei ausgeführter Backversuch.

4. Das Brot.¹

Da die im Mehle enthaltenen Stärkekörnchen von den Verdauungssäften nur schwer angegriffen werden, also in rohem Zustande nicht verdaut werden, so muß das Mehl, um genossen werden zu können, zuvor eine Zubereitung durch Kochen oder Backen erfahren, wodurch die die Stärkekörner einhüllenden Zellen zersprengt und das Stärkemehl selbst unter Wasseraufnahme in Kleister umgewandelt wird. Das älteste und allgemeinste aus Mehl hergestellte Nahrungsmittel ist das Brot;² außerdem werden aus Mehl noch allerlei andere Mehlspeisen (Brei, Kuchen etc.) hergestellt.

Zur **Brotbereitung** benutzt man diejenigen Mehle, welche wegen ihres Gehaltes an Kleber mit Wasser gemengt einen bindenden Teig geben, also vorzugsweise Roggen und Weizen.³ Der Kleber macht den Teig elastisch und gibt ihm die Befähigung, die durch Gärung entwickelte Kohlensäure festzuhalten, „aufzugehen“ und locker zu werden. Die Bereitung des Brotes geschieht in folgender Weise:

Ein Drittel des zu verbäckenden Mehles wird mit lauwarmem Wasser (Magermilch), etwas Kochsalz und einem Gärmittel (Lockerungsmittel) zu einem Teig „angemacht“ und der Gärung überlassen („Gehen des Teiges“).

Durch das Anmachen des Teiges werden Dextrin und Zucker (welche zugleich durch diastatische Prozesse noch vermehrt werden), sowie gewisse Eiweißkörper gelöst, die unlöslichen Bestandteile des Mehles (Stärke und Kleber) durchfeuchtet und aufgeweicht.

Dem aufgelockerten, gegangenen Teige wird nun mit der Hand oder in größeren Betrieben mittels Knetmaschinen (meist zylindrischen, mit Rührwerk versehenen Trüben) der Rest des Mehles ($\frac{2}{3}$) unter Zusatz des nötigen Wassers

¹ K. Birnbaum, Das Brotbacken, Braunschweig. — ² „Brot, Brotwaren“ heißen die aus Mehlen verschiedener Feinheitsgrade in der Bäckerei unter Anwendung von Lockerungsmitteln hergestellten Erzeugnisse. Vereinb. f. d. Deutsche Reich. — ³ Gerste, Hafer und Reis haben keinen Kleber.

eingeknetet. Dann läßt man den Teig entweder nochmals aufgehen, „zukommen“, oder derselbe wird sofort „ausgewirkt“, zu Broten geformt.

Um Brote von gleichem Gewichte zu erzielen (vorzugsweise bei Semmeln), bedient man sich der Teigteilmaschine (Apparate, in denen eine größere Menge Teig durch einen einfachen Mechanismus in eine Anzahl gleichgroßer Stücke zerschnitten wird).

Da der Teig durch das Auswirken wieder zusammengedrückt wird, werden die einzelnen Laibe in mit Kleie bestreuten Backschüsseln oder auf mit Leinwand (Backtüchern) belegten Brettern (bei Weißbrot) noch kurze Zeit am warmen Orte der Gärung überlassen. Die geformten Brote werden darauf in den Backofen gebracht, „geschossen“, gebacken, nachdem zuvor noch die Oberfläche mit warmem Wasser bestrichen ist, um ein Springen der Kruste durch zu rasches Erhitzen zu verhindern. Auch nachdem das Brot fast fertig gebacken, wird es nochmals mit Wasser gestrichen. Das Wasser löst aus der Rinde Dextrin auf, welches der Kruste nach dem Trocknen den bekannten Glanz verleiht.

Die zum Backen geeignete Temperatur des Backofens liegt zwischen 200 bis 260°, je nach der Größe der Brotlaibe. Das Innere des Brotes erreicht nur eine Temperatur von etwa 100° C.

Die Lockerung des Teiges geschieht durch Gasentwicklung, hauptsächlich Bildung von Kohlensäuregas. Diese Kohlensäureentwicklung wird veranlaßt:

a) durch Sauerteig, d. i. der von in Gärung befindlichem Brotteig übergebliebene Rest, der bis zum nächsten Backen aufbewahrt wird und im frischen Teige sogleich die Gärung wieder einleitet. Das unter Verwendung von Sauerteig hergestellte Brot wird wegen seines Gehaltes an Essig- und Milchsäure „saurer, gesäuertes“ Brot genannt;

b) durch Hefe, *Saccharomyces cerevisiae*. Dieselbe hat bekanntlich die Eigenschaft, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Der Zucker (Maltose) ist in dem Mehle teils fertig gebildet vorhanden, teils entsteht er nach den Untersuchungen von C. Dünneberger¹ durch die Wirkung eines im Mehl, auch schon in ungekeimten Cerealien enthaltenen, diastatischen Enzyms, des sog. Cerealins, welches die Stärke saccharifiziert. Mit Hefeteig hergestelltes Brot heißt Hefebrot;

c) durch reine Spaltpilzgärung, *Bacillus elevans*, welcher Kohlensäure und Wasserstoff produziert. Vergl. unten!

d) durch Zusatz von mineralischen Salzen, aus denen sich durch gegenseitige Einwirkung bei Herstellung des Teiges, beim Stehen oder Erwärmen des Teiges etc. Kohlensäure entwickelt. (Horsford-Liebigsches Backpulver: saures phosphorsaures Calcium, Natriumbicarbonat und Chlorkalium; Schnellhefe: Natriumkarbonat, Weinsäure, Weizen- und Reisstärke; Berliner Hefenmehl: 4 T. Weinstein, 2 T. doppeltkohlensaures Natrium, 1 T. Mehl etc.)

In Feinbäckereien wird auch durch Zusatz von aus Eiweiß geschlagenem Schnee eine Lockerung des Gebäckes erzielt. Der Schnee schließt viel Luft ein, die sich beim Backen ausdehnt und den Teig auseinander treibt. Beim sog. Blätterteig setzt das Fett dem Entweichen

¹ Bot. Centralbl. 33, 245; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. 3, 139.

der Wasserdämpfe Widerstand entgegen, wodurch ebenfalls eine Ausdehnung und Lockerung des Gebäckes erzielt wird; ähnlich (durch Verflüchtigung von Alkoholdämpfen) wirken Rum, Arac etc.

Verdorbenes Mehl, das keinen zähen Teig mehr bildet, erhält durch Zusatz von Alaun (3 g auf 1 kg), Kupfer (0.05 g auf 1 kg) oder Zinkvitriol seine ursprüngliche Unlöslichkeit, sein Wasserverbindungsvermögen und seine Zähigkeit wieder, indem nach J. v. Liebig¹ die Eiweißkörper mit Tonerde, Kupferoxyd und anderen Oxyden schwerer Metalle unlösliche Verbindungen eingehen. Größere Mengen dieser Salze erschweren aber die Gärung und verhindern die Entwicklung der Hefe. Der Zusatz dieser Salze ist verboten, weil sie gesundheitsgefährlich sind, andererseits die Verwendung schlechten Mehles ermöglichen.

Über die Organismen des Sauerteiges (Bakterien, hefenartige Zellen, unter denen Alkoholhefe) und über deren Bedeutung für die Brotgärung gehen die Ansichten auseinander. M. Chicandard (Compt. rend. 1883. 96, 1585; 97, 616; 1891. 113, 612) sowie V. Marciano (Compt. rend. 1883. 96, 1733) halten ein Bakterium für das wirksame Ferment. L. Bouteux (Compt. rend. 1883. 97, 117) schrieb die normale Brotgärung der gemeinsamen Tätigkeit von Bakterien und Sprosspilzen zu; nach späteren Untersuchungen jedoch (Compt. r. 1891. 113, 203) hält er die Brotgärung wesentlich für eine normale Gärung des im Mehl präexistierenden Zuckers. E. Laurent (Bull. de l'Acad. royale de Belg. 1885. 10, 765) betrachtet als eigentlichen Urheber der Brotgärung den *Bacillus panificans*, welcher nicht nur im Mehl, Kleie und Teig, sondern auch im Stuhl, überhaupt in der Natur sehr verbreitet ist und bei der normalen Brotgärung Kohlensäure, Essig-, Milch- und Buttersäure bildet, Kleber löst und Stärke in Dextrin verwandelt. In warmer Jahreszeit kann er auch das Brot fadenziehend und faulig machen. Nach G. Arcangeli (Atta della Società toscana. Pisa 1888. 9, 22) wird die Brotgärung in erster Linie durch *Saccharomyces minor* vermittelt; auch nach C. Dünneberger (l. c.) ist die normale Brotgärung eine alkoholische. W. L. Peters (Bot. Ztg. 1889, 405) fand im Sauerteige vier verschiedene Hefeformen, von denen die am häufigsten vorkommende mit kugelförmigen Zellen identisch ist mit *Sacch. minor*; die zweite Art mit eiförmigen Zellen rief ebenfalls in gärungsfähigen Zuckerlösungen eine kräftige alkoholische Gärung hervor. Die dritte (*Mycoderma vini*) und vierte Form (*Sacch. cerevisiae* ähnlich) hält er für zufällige Funde, Verunreinigungen. Außerdem fand Peters fünf Bakterienarten, jedoch keine, welche alle Eigenschaften des Laurentschen *B. panificans* besaß; diese verteilen sich vielmehr auf die verschiedenen Bakterien. Vielleicht hat Laurent mit unreinen Kulturen gearbeitet. Nach Peters müssen als Erreger der Alkoholgärung des Sauerteiges die *Saccharomyces*-arten in Anspruch genommen werden; die Sauerteigbakterien vermögen weder eine alkoholische Gärung hervorzubringen, noch überhaupt eine bemerkenswerte Gasentwicklung zu bewirken. Die Brotgärung ist in der Hauptsache eine Alkoholgärung. Die hierbei auftretenden Säuren sind auf die Lebenstätigkeit der Bakterien zurückzuführen; die Essigsäure verdankt dem Bakterium C, die Milchsäure dem Bakterium B ihre Entstehung; ein Buttersäure produzierendes Bakterium hat Peters nicht gefunden. Bakterium D ist imstande, Stärke zu lösen, Bakterium E vermag Eiweiß zu peptonisieren.

A. Wolffin, welcher dieser Frage nochmals näher trat (Inaug.-Diss. München 1894; Arch. f. Hyg. 1894. 21) fand im Sauerteig neben verschiedenen gelegentlich vorkommenden Spaltpilzen absolut konstant nur eine Hefenart, *Sacch. minor* (Engel) und nur eine Bakterienart, *Bac. levans* (Lehmann und Wolffin), welche zu der Coligruppe gehört. Wolffin hat auch nachgewiesen, daß zur Ein-

¹ Ann. Chem. Pharm. 91, 246.

leitung eines Gärprozesses im Mehle Hefe nicht nötig ist, sondern daß man Mehlteig mit alleiniger Hilfe des im Mehl und Sauerteige vorkommenden Spaltpilzes zum Aufgehen bringen kann; tatsächlich geschieht die in Norddeutschland vielfach übliche Brotbereitung ohne jeden Fermentzusatz.

Wir unterscheiden sonach jetzt drei Arten von Teiggärung:

1. Die reine Hefegärung, wie sie bei der Weißbrotbäckerei aus Mehl und Preßhefe fast in voller Reinheit durchgeführt wird;

2. die reine Spaltpilzgärung, durch *Bac. elevans*, wie sie in den Gegenden üblich ist, wo Mehl und Wasser allein der Gärung überlassen werden (Schrotbrotbereitung);

3. die kombinierte Gärung durch *Sacch. minor* und *Bac. elevans*, wie sie bei der üblichen Schwarzbrotbereitung mit Sauerteig eingeleitet wird.

Siehe noch W. Holliger, *Contrib. f. Bakter.* 1902 (II). 9, 305 u. f.; *Chem.-Ztg.* 1902. 26, Rep. 316.

Durch das **Backen des Brotes** wird bewirkt, daß sich die Gasblasen im Innern des Brotes vergrößern und den Teig weiter lockern; ein Teil der Gase (Kohlensäure und Alkohol) wird verflüchtigt, ebenso ein großer Teil des Wassers, besonders in der äußeren Schichte (der Rinde) des Brotes; das Albumin wird koaguliert; der Kleber verliert seine Elastizität und die Fähigkeit zu quellen und wird infolge der Einwirkung von Essig- und Milchsäure dunkel gefärbt; die bis dahin unverletzten Stärkekörner werden zersprengt, verkleistert und verfallen teilweise noch der Verzuckerung; ein Teil der Stärke, besonders der in den äußeren Partien des Brotes wird in Dextrin und Gummi umgewandelt; aus einem Teil des Zuckers entstehen Röstprodukte, welche dem Brot einen angenehmen, aromatischen Geschmack verleihen; die Hefefermente endlich und die Erreger der Milch- und Essigsäurebildung, sowie andere Mikroorganismen, welche eine Zersetzung des Mehles bzw. Brotes verursachen könnten, werden vernichtet.

Das Brot ist ausgebacken, wenn die Kruste hart und spröde und die Krume durch Verdunstung des Wassers und dessen Bindung an gewisse Teigbestandteile, und ebenso durch Gerinnung des Pflanzenalbumins elastisch, „gut aufgegangen“, fest geworden ist.

Siehe noch: Harry Snyder und L. A. Voorhees, *Studien über Brot und Brotbereitung.* U. S. Dep. of Agric. Bull. 67, Washington 1899.

Brotsorten. Dieselben sind je nach der Art und Qualität des verwendeten Mehles sowie nach der Art der Zubereitung verschieden. So unterscheidet man die sog. Schrotbrote, zu deren Bereitung das ganze gemahlene Korn verwendet wird und Brote, hergestellt aus kleiefreien Mehlsorten. Grahambrot ist ein ungesäuertes, Pumpnickel ein gesäuertes Schrotbrot. Kommißbrot wird aus Roggen hergestellt, dem 15% Kleie beim Mahlen entzogen wurde. Der sog. „Schiffszwieback“ ist ungesäuertes Brot aus kleiefreiem Mehl, das sog. Paderborner Brot ist ein ebenfalls aus kleiefreiem Mehl hergestelltes gesäuertes Brot. Weißbrot, Semmel etc. sind aus den feineren Weizenmehlen mit Wasser oder Milch, mit oder ohne Anwendung von Hefe als Lockerungsmittel hergestellt.

Die mittlere prozentische **Zusammensetzung** von Weizen- und Roggenbrot gibt J. König (l. c. II, 617) wie folgt an:

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	N-freie Extraktstoffe
Feineres Weizenbrot .	35.59	7.06	0.46	4.02	52.56
Größeres „ .	40.45	6.15	0.44	2.08	49.04
Roggenbrot	42.27	6.11	0.43	2.31	46.94
Pumpernickel . . .	43.42	7.59	1.51	3.25	41.87

	Holzfasern	Asche	In der Trockensubstanz N-substanz	Kohlehydrate
Feineres Weizenmehl .	0.32	1.09	10.96	87.79
Größeres „ .	0.62	1.22	10.35	85.84
Roggenbrot	0.49	1.46	10.23	85.31
Pumpernickel . . .	0.94	1.42	13.43	79.74

Veränderungen des Brotes beim Aufbewahren; fehlerhafte Beschaffenheit des Brotes. Wird Brot längere Zeit aufbewahrt, so verliert es Wasser und wird „altbacken“. Der veränderte Geschmack des altbackenen Brotes ist nicht die Folge des Wasserverlustes, da man solchem Brote durch Erwärmen auf 70° den frischen Geschmack wiedergeben kann, wobei doch keine Wasseraufnahme, eher noch ein weiterer Verlust an Wasser stattfindet. v. Bibra¹ nimmt an, daß frisches Brot einen großen Teil des Wassers frei enthält, daß aber beim Liegen des Brotes das Wasser mit der Stärke oder vielleicht dem Kleber bei niedriger Temperatur eine chemische Verbindung eingeht; ist dies geschehen, so heißt das Brot altbacken. Wird nun das Brot auf etwa 70° erwärmt, so wird das Wasser wieder frei, die Krume erhält wieder ihre Geschmeidigkeit, das Brot wieder seinen frischen Geschmack.

Das Brot ist infolge seines hohen Wassergehaltes und seines Gehaltes an löslichen N-Substanzen und Zucker ein guter Nährboden für verschiedene Pilze. Wird es daher an feuchten, wenig gelüfteten Orten aufbewahrt, so tritt **Schimmelbildung** ein, es erscheinen auf demselben bald Pilzwucherungen in allerlei Farben. Nach Rochard² und Ch. Legros wird die weiße Färbung durch *Mucor mucedo* und *Botrytis grisea*, die schwarzen Flecke durch *Rhizopus nigricans*, die grüne Färbung durch *Aspergillus glaucus* und *Penicillium glaucum*, die orangefarbene Farbe nicht von *Oidium aurantiacum*, sondern einer Entwicklungsform des *Mucor mucedo*, dem *Thamnidium*, verursacht. Das Auftreten roter Punkte auf Brot (Hostien) ist durch die Anwesenheit von *Micrococcus prodigiosus* bedingt; bei 38–40° C. gezüchtet erzeugt dieser Pilz keinen Farbstoff.

¹ v. Bibra, Die Getreidearten u. das Brot. Nürnberg 1860; Birnbaum l. c. 284. — ² Annal d'hygiène. Ser. 2. 40, 40.

Das Schimmeln des Brotes beruht auf einer Infektion von außen, da die im Mehl und Teig vorhandenen Schimmelsporen die Backhitze nicht überdauern. Das Schimmeln verläuft unter einem bedeutenden Verlust an Kohlehydraten (unter Bildung von Kohlensäure), somit auch unter erheblicher Gewichtsabnahme des Brotes. Es verbleibt ein an Protein und den übrigen Bestandteilen (exklusive Kohlehydraten) reicher Rückstand. Das Eiweißmolekül wird teils zu in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen (Amiden) gespalten; Peptone werden nicht gebildet, auch kein Ammoniak.

Vergl. A. Hebebrand, Hyg. Rundsch. 2, 1057; Dietrich, Ber. über d. 11. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Regensburg 1892, 93; E. Welte, Arch. f. Hyg. 1895. 24, 84.

Zuweilen wird Brot bzw. dessen Krume in eine bräunliche, klebrige, fadenziehende, d. h. zu dünnen Fäden ausziehbare, widerlich süßlich-säuerlich riechende Masse umgewandelt. Diese Brotkrankheit wurde von E. Laurent¹ auf die Tätigkeit eines sich schon auf dem ganzen Korn findenden Bazillus, der beim Mahlen in das Mehl übergeht, von ihm *Bacillus panificans* genannt, zurückgeführt. Kratschmer und Niemiłowicz² erkannten als Urheber derselben den gewöhnlichen Kartoffelbazillus, *Bac. mesentericus*; nach ihren Untersuchungen ist der von Laurent *Bacillus panificans* genannte Pilz mit dem *Bacillus mesentericus* der Kartoffel identisch. Auch spätere Forscher (J. Vogel, Ztschr. f. Hyg. 1897. 26, 398; A. Juckenack, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 786 u. a.) bestätigten, daß die Erreger dieser Brotkrankheit zur Gruppe der Kartoffelbazillen gehören, deren Sporen die Backtemperatur überleben, im Gegensatze zu den Schimmelpilzsporen. — Das zersetzte Brot zeigt alkalische Reaktion. Die Zersetzung beruht auf einer Umwandlung des Klebers und Bildung von Albumosen und Peptonen, welche letztere gesundheitsschädigende Wirkungen ausüben können, zumal wenn neben der Bildung von Peptonen noch eine Bildung von Toxinen einhergeht. — Das seltene Auftreten der Krankheit bei der großen Verbreitung des Kartoffelbazillus wird durch die seinem Wachstum ungünstige, stark saure Reaktion des Teiges erklärt. Siehe noch J. Tillmanns, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 737.

Eine **fehlerhafte** Beschaffenheit des Brotes kann auch durch die für die Mehle S. 237 aufgeführten Verhältnisse oder durch einen falsch geleiteten Fermentations- oder Backprozeß verursacht werden (Auftreten von Wasserstreifen, Loslösen der Krume, dichte, porenarme Beschaffenheit, übermäßige Säure, Einfluß schlechter Fette etc.).

Die **Verdaulichkeit des Brotes** hängt von verschiedenen Faktoren ab, namentlich von der Porosität und dem Gehalte desselben an Kleie. Je lockerer das Brot ist, desto leichter ist es den Verdauungssäften zugänglich. Ganz frisches Brot, das sich beim Kauen leicht zu Klumpen ballt, ist daher unzutraglich. Enthält das Brot viel Kleie, so mundet es zwar besser, allein durch die Cellulose wird die Darmwandung gereizt, der Durchgang des Speisebreies durch den Darm beschleunigt und

¹ Bull. de l'Acad. roy. belg. Ser. 3. 10, 763; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 222. — ² Med. chem. Rundsch.; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. 4, 305.

daher die Ausnutzung eine geringere. Es zeigen dies die von G. Mayer¹ und M. Rubner² ausgeführten Ausnutzungsversuche.³

Bei G. Mayers Versuchen wurde Weißbrot (Semmel) bis 94.4⁰/₀, der N bis auf 80.1⁰/₀ ausgenutzt, Pumpernickel nur bis auf 80.7⁰/₀, der N desselben bis auf 57.7⁰/₀.

Bei den Versuchen von Rubner wurde Weißbrot bis auf 96.3⁰/₀, der N bis auf 81.3⁰/₀, Schwarzbrot nur bis auf 85⁰/₀, der N desselben nur bis auf 68⁰/₀ ausgenutzt.

Wenn auch das kleiehaltige Brot mehr Eiweiß enthält als das kleienfreie, so wird trotzdem durch ein gewisses Quantum des letzteren dem Körper mehr Eiweiß zugeführt als durch das gleiche Quantum des ersteren. Um Kleiebrod verdaulicher zu machen, ist eine möglichst feine Vermahlung dringend erforderlich.

G. Menicanti und W. Praußnitz⁴ fanden, daß die Menge des ausgeschiedenen Kotes nach Aufnahme von mit Hefe gebackenem Brot geringer ist, als nach dem Genuß von mittels Sauerteig hergestelltem Brode aus demselben Mehle. Weizenbrot wird am besten, Brot aus einem Gemisch von Weizen- und Roggenmehl weniger gut, Brot aus Roggenmehl am schlechtesten ausgenutzt. Die Dekortikation des Getreides bietet nicht die ihr nachgerühmten Vorteile; die dekortizierten Körner können nicht vollständig zu Mehl vermahlen werden. Infolge der feinen Vermahlung dekortizierter Körner ist die Kotmenge nach Genuß von Brot aus dekortiziertem Getreide eine geringere; der dabei ausgeschiedene Kot stammt größtenteils von den Darmsäften, aber nicht von den unresorbierten Nahrungsteilen. Lockeres, poröses Brot wird leichter resorbiert als festes schweres Brot, welches den Darm zur Abscheidung einer größeren Menge von Darmsäften anregt.

K. B. Lehmann⁵ konstatierte bei sauerem Brot eine bessere Ausnutzung, als bei nicht oder nur wenig sauerem.

Siehe auch: Chas. D. Woods und L. H. Merrill, Die Verdaulichkeit u. d. Nährwert von Brot. U. S. Dep. of Agric. Bull. 85. Washington 1900; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 42. 374. 757.

Das Brot ist demnach ein hervorragendes Nahrungsmittel; um auch eine Nahrung zu sein, muß jedoch, da in demselben die Kohlehydrate in sehr großer Menge vorhanden sind, eine gewisse Menge Fett in Form von Butter, Speck etc., ebenso Eiweiß zugegeben werden; eine Beigabe von Obstmus oder Syrup ist nicht praktisch, da sie nur noch die Menge der Kohlehydrate erhöht.

Um die Nährkraft des Brotes zu erhöhen, sucht man den Proteingehalt desselben durch Zusätze zu vermehren. Solche Zusätze sind: ab-

¹ Ztschr. f. Biolog. 1871. 7, 1. — ² Das. 1879. 15, 150. — ³ Voit, Physiol. des allgem. Stoffwechsels, 469. — ⁴ Ztschr. f. Biologie. 1893, 328. — ⁵ K. B. Lehmann, Reformen auf dem Gebiete der Brotbereitung. Vortrag-Bericht über d. 18. Vers. d. deutschen Ver. f. öffentl. Gesundheitspflege. Würzburg 1893.

gerahmte Milch anstatt Wasser, präpariertes, von seinem bitteren Geschmack befreites Erdnußmehl (Nördlinger), Aleuronat, Weizenkleber, ein bei der Weizenstärke gewonnenes Nebenprodukt (Hundhausen).

Vergl. G. Baumbert, Über das Keilsche Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Kleberteig f. Bäckereizwecke. Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 805.

Die Ausnutzung von Mais und Reis, welche in einigen Ländern in sehr großen Massen zur Herstellung von Nahrungsmitteln verbraucht werden, ist der der Präparate aus Weizenmehl sehr ähnlich.¹

Untersuchung des Brotes.

Die Untersuchung des Brotes auf seine Zusammensetzung, auf Verfälschungen und Verunreinigungen ist im allgemeinen dieselbe wie die des Mehles.

1. Der Wassergehalt wird durch Trocknen von 5—10 g vorgetrockneter und dann zu Pulver zerriebener Krume bei 105° — oder durch Trocknen der Krume bei ganz langsamer Steigerung der Temperatur — bestimmt.

2. Die in bekannter Weise hergestellte Asche ist auf Salz, event. auf Alaun, Kupfer- und Zinksalze zu prüfen.

3. Bestimmung des Säuregehaltes.

K. B. Lehmann² titriert den wäßrigen Brotbrei (50 g Krume in ca. 200 ccm Wasser) mit $\frac{1}{4}$ N.NaOH (Phenolphthalein als Indikator) und drückt den Säuregehalt des Brotes durch die Anzahl ccm Norm.-NaOH aus, welche zur Titration von 100 g Krume erfordert werden.

Man kann auch 50 g Brot mit heißem Wasser (etwa 200 ccm) behandeln (schütteln), etwa 1 Stde. stehen lassen, auf 250 ccm auffüllen und einen aliquoten Teil mit Natronlauge titrieren. — Will man die Säure als Milchsäure berechnen, so ist 1 ccm Normallauge = 0.09 Milchsäure zu setzen.

4. Nachweis von Alaun, Blei, Kupfer und Zinksalzen.

Zum Nachweise von Alaun taucht man das Brot 6—7 Min. in Kampecheholzinkur (durch Digerieren von 5 g Kampecheholz mit 100 ccm 96 proz. Alkohol erhalten) und drücke es aus. Nach 2—3 Stdn. zeigt das Brot bei Alaunzusatz eine violette Färbung. Siehe auch bei „Mehl“.

Blei, Kupfer und Zink werden in der Asche nachgewiesen. Siehe bei „Mehl“.

5. Bestimmung der gesamten Nährstoffe.

Siehe bei „Mehl“. — Zum Zwecke der Fettbestimmung ist vor der Extraktion mit Äther eine Inversion bzw. eine Lösung des das Fett umschließenden Dextrins und der Stärke nötig (Mats Weibull³). Man verfährt dabei nach E. Polenski⁴ wie folgt:

In einer 200 ccm fassenden Glasstöpselflasche werden 10 g Brotpulver mit 50 ccm Wasser und 1 ccm HCl (1.124) gemischt; durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Einstellen

¹ Voit, Physiol. d. allg. Stoffw. 474. — ² Arch. f. Hygiene 1894. 19, 363. — ³ Ztschr. f. angew. Chem. 1892, 450. — ⁴ Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1893. 8, 678.

des lose verschlossenen Gefäßes (Rückflußkühler!) in kochendes Wasser wird die Stärke invertiert. Man versetzt sodann die noch heiße Flüssigkeit vorsichtig mit 1 g gepulvertem Marmor und schüttelt nach dem Erkalten mit genau 50 ccm Chloroform 15 Min. lang aus. Nach 24 stündigem Stehen führt man eine 25 ccm-Pipette in die klare Chloroformlösung (Einblasen in die Pipette, so lange sich deren Spitze in der überstehenden, wäßrigen Flüssigkeit befindet), entnimmt 25 ccm der Chloroformlösung, filtriert diese durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter, wäscht das Filter mit Chloroform aus, verdunstet das Filtrat, trocknet den Rückstand bei 105° C. und wiegt.

6. Mikroskopische Prüfung. Dieselbe ist, da die Stärkekörner und Gewebeelemente durch die Zubereitung verändert wurden, eine schwierige und unsichere; es ist daher möglichst die Einsendung des verwendeten Mehles zu beantragen.

Die Verunreinigungen lassen sich meist nach vorherigem Einweichen des Brotes oder nach anderweitiger Vorbereitung (siehe bei „Mehl“) noch erkennen.

Beurteilung des Brotes.

1. Das Brot soll aus reinem, gutem Mehle und unter Benutzung guter Hefe oder guten Sauerteiges hergestellt sein. Es soll angenehmen Geruch und Geschmack zeigen; es soll gut aufgegangen, gleichmäßig braun sein und eine harte, nicht rissige Kruste haben; die Krume soll nicht sauer (Verwendung von zu viel oder zu altem Sauerteig) und speckig (ungenügendes Durchkneten des Teiges, zu wäßriger Teig; Verwendung feuchten Mehles oder von Mehl aus gekeimtem Korn) sondern locker und elastisch sein und keine unzersetzten Mehlklötchen enthalten. Auch durch den Zusatz alter, getrockneter Brotreste, welche bereits diverse Luftarten eingesogen haben, vielleicht gar schon schimmelig waren, wird das Brot verschlechtert und ungenießbar (Täuschung des Publikums, das reines Brot, ohne derartige Zusätze, erwartet. Vergl. Gerichtsentsch. in d. Veröff. d. Kaiserl. Ges.-Amtes 1888, 696; 1890, 553. 554).

Schimmeliges Brot besitzt geringeren Nährwert und ist wegen seines widerlichen Geruches und Geschmackes unappetitlich, ekelhaft, verdorben; dasselbe ist, ebenso wie schmieriges, fadenziehendes oder anderweitig verdorbenes Brot, zu beanstanden.

2. Der Wassergehalt der Krume darf 40—45% nicht übersteigen.

3. Der Aschengehalt des Brotes unterliegt je nach dem Zusatze von Kochsalz und dem Feinheitsgrade des verwendeten Mehles großen Schwankungen; derselbe soll jedoch nach Abzug des Kochsalzgehaltes 2.5% nicht überschreiten.

4. Für den Säuregehalt sind noch keine bestimmten Grenzen festgesetzt. K. B. Lehmann¹ bezeichnet 3—5 ccm Norm.-Alkali für 100 g Brot als erwünscht, 7—10 ccm als oberste noch zu tolerierende Grenze.

¹ Arch. f. Hyg. 1893. 19, 363.

5. Zusätze von Alaun, Kupfer- oder Zinksalzen sind aus gesundheitlichen Erwägungen zu beanstanden.

6. Die Verwendung von Mineralölen (Brotöl) bei der Herstellung von Backwaren ist unstatthaft. Gegen die Verwendung sauberen, präparierten Holzstreumehles (statt Kleie) läßt sich kaum etwas einwenden.

5. Stärkemehle, präparierte Mehle, Kindermehle, Mehlkonserven.

1. Stärkemehle.

Unter Stärke, Stärkemehl versteht man in gewissen Pflanzenteilen gebildete und aus diesen fabrikmäßig in möglichster Reinheit gewonnene, geformte Kohlehydrate, mikroskopische Körnchen von verschiedener Gestalt, die aus zahlreichen aneinander gelagerten Schichten bestehen.

Die Stärkemehle bilden weiße, lockere Pulver mit ca. 20% Wassergehalt. Je nach ihrer Herkunft unterscheidet man Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reis- etc. Stärke.

Die Gewinnung der Kartoffelstärke ist eine einfache, rein mechanische. Die sorgfältig gewaschenen Kartoffeln werden auf „Reiben“ mittels Walzen zu einem Brei zerkleinert, aus welchem auf Siebvorrichtungen die Stärke durch Aufspritzen von Wasser ausgewaschen, von den Zelltrümmern und -fasern, der „Pülpe“, getrennt wird. Die abgelaufene „Stärkemilch“ läßt man in Cementgruben absetzen; oder man läßt dieselbe über lange, schwach geneigte Flächen, „Fluten, Rinnen“, fließen, auf denen die Stärke sich absetzt, während die Fasern vom Fruchtwasser fortgeschwemmt werden. Zur weiteren Reinigung rührt man die Stärke in Quirlbottichen in Wasser auf, läßt absetzen und trennt die auf der unteren rein weißen Stärke abgelagerte Schmutz- oder Schlammstärke durch Abschaben, Schneiden etc. Die so gewonnene „grüne“ Kartoffelstärke mit ca. 45% Wasser wird meist direkt auf Dextrin und Dextrose verarbeitet. Das weitere Entwässern und Trocknen der Stärke geschieht in Zentrifugen und schließlich in Trockenstuben bei niedriger Temperatur (bis 75° C.), (um Verkleisterung zu vermeiden).

Nach der Völkerschen Methode (mit Vorteil bei krankem Rohmaterial angewendet) werden die Kartoffeln vor dem Vermahlen in Scheiben zerschnitten und in größeren Haufen einem Fermentations(Verrottungs-)prozesse unterworfen.

Umständlicher ist die Gewinnung der Stärke aus Cerealien wegen der zu beseitigenden N-haltigen Stoffe, welche entweder durch Gärung zerstört oder durch Chemikalien gelöst werden müssen.

Beim Weizen geschieht die Entfernung des Klebers nach dem älteren Verfahren durch 10–14tägiges Gärenlassen des gequellten und zerquetschten Weizens bei 15–20° C. (Halle'sches Verfahren). Hier wird der Kleber durch die bei der sauren Gärung entstandenen Säuren (Essigsäure, Milch- und Buttersäure), sowie durch bakterielle Einwirkung teils gelöst, teils so verändert, daß er leicht von der Stärke getrennt werden kann. Nach beendeter Gärung muß das Sauerwasser, zur Verhütung fauliger Gärung, rasch abgelassen werden. Der Rückstand wird mit reinem Wasser gewaschen, die Stärkemilch in rotierenden Waschtrommeln mit Siebwandung ausgeschleudert und in Bottichen absetzen gelassen etc.

Nach dem neueren Verfahren von Martin wird Weizenmehl zu einem Teige angerührt und aus diesem die Stärke durch Auswaschen mit Wasser auf siebartigen Vorrichtungen gewonnen.

Mais wird in Wasser mit 0.25—0.30 SO_2 -Gehalt oder der entsprechenden Menge Natronlauge eingequellt, dann zerkleinert und ähnlich wie Weizen behandelt.

Reis wird vor dem Vermahlen 24 Stdn. mit schwacher Natronlauge (0.3 bis 0.5%) behandelt.

Das westindische Arrowroot wird aus den Wurzelknollen von Pfeilwurzarten (*Maranta arundinacea*) gewonnen, ostindisches Arrowroot aus den Wurzelknollen von *Curcuma*-arten; brasilianisches Arrowroot (Tapioka, Maniok, Kassave) aus den Wurzeln einer *Euphorbiaceae*, *Manihot utilissima*.

Vergl. den Artikel „Stärke“ in den Jahresber. für Agrikulturchemie, bes. 1893. 1894. 1895. 1896.

Sago ist teilweise verkleisterte, zu Körnchen geformte (Durchtreiben des feuchten Satzmehles durch Siebe) und getrocknete (in Pfannen erhitzte) Stärke. Der echte ostindische Sago wird aus dem stärkereichen Stammmarke mehrere Palmen, besonders *Sagum Rumphii* hergestellt.

Tapioka ist brasilianischer Sago, verkleisterte Maniokstärke.

Der deutsche oder inländische Sago wird aus Kartoffelstärke hergestellt.

Die Stärkekörner des Sago zeigen sich unter dem Mikroskope verquollen und die Kernhöhle erweitert.

2. Präparierte Mehle.

Als sog. präparierte Mehle kommen eine große Anzahl Präparate in den Handel; es sind meist feine Mehle oder Mehlmischungen, die mit den verschiedenartigsten Zwecken dienenden Substanzen gemischt sind [Liebigs Backmehl: Weizenmehl mit ca. 1% Liebigschen Backpulver (Natriumbicarbonat und saures phosphorsaures Calcium); Liebigsches Puddingmehl: Mehl mit Gewürzen und einem Gärmittel (Eierpulver, Mandelmehl)]; ferner Mischungen, welche den weitgehendsten Ansprüchen in Bezug auf Nährwert, Geschmack, Schnelligkeit der Zubereitung, Billigkeit (?) entsprechen sollen. Hierher gehören die präparierten Hafer- und Leguminosen-Mehle (Mischungen von Leguminosen- und Getreidemehl) von Knorr-Heilbronn, Hartenstein & Co.-Chemnitz, J. Maggi & Co.-Kempthal, ferner die Suppentafeln (Leguminosenmehle mit Salz und Gewürz), die Suppenmehle (Mehle mit Gewürz) von J. Maggi & Co.; Tapioka Julienne-Reis und Suppenkräuter; Grünkernextrakt ist aus unreifem Spelz bereitet.

Der Proteingehalt der Suppenmehle wird öfter durch Zusatz von Aleuronat (der bei der Weizenstärkefabrikation gewonnene Kleber) oder von Tropon (Finkler) wesentlich gesteigert.

Dextrinmehle sind präparierte Mehle, in denen die Stärke zum Teil in Dextrin und Traubenzucker übergeführt ist. Das Mehl wird mit schwach saurem Wasser durchfeuchtet oder mit wäßrigem Malzauszug geknetet, getrocknet und gemahlen. Die festen Malzextrakte von Gehe & Co.-Dresden, Ed. Löfflund und M. Koch-Stuttgart, P. Lieber-Dresden werden durch Eindunsten des wäßrigen Extraktes gekeimter Gerste im Vakuum gewonnen. In diesen ist ebenfalls die Stärke durch Diastase in Dextrin und Zucker verwandelt.

Über die Mischungen von Mehl mit Fleisch, Fleischextrakt, Fett und Gewürzen, die sog. Suppenkonserven siehe Seite 84.

Über die Zusammensetzung dieser Präparate siehe bei J. König l. c. 196 u. 529.

Paniermehl ist getrocknetes und gemahlenes Weißbrot. Die Herstellung desselben aus unsauber aufbewahrttem oder verdorbenem Brot, aus Brotabfällen, sowie die Färbung desselben ist unappetitlich und unstatthaft.

3. Kindermehle.

Kindermehle sind meistens Gemische von kondensierter Milch mit präparierten Mehlen; einige bestehen auch nur aus präparierten Mehlen. Der Umstand, daß diese Mehle z. T. noch recht beträchtliche Mengen (50% und mehr) unveränderter Stärke enthalten, läßt es nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenigstens für die ersten 10—12 Wochen des Lebens den Gebrauch dieser Milchsurrogate absolut zu verurteilen, für das spätere Säuglingsalter dieselben aber nur im Notfalle zu verwenden. Der Preis dieser Fabrikate steht durchweg in keinem Verhältnis zu ihrem Werte, ist andererseits auch nicht durch die Art der Fabrikation bedingt.

Analysen der bekanntesten Kindermehle sind von J. König (l. c. I, 421 u. II, 363) mitgeteilt; siehe ferner bei Blauberg, Arch. f. Hyg. 1896. 27, 119 u. 1898. 30, 125.

Die Untersuchung der Kindermehle erfolgt nach den bei „Mehl und Milch“ angegebenen Methoden und hat sich zu erstrecken auf die Feststellung des Gehaltes an Wasser, Eiweiß, Fett, Kohlehydraten (löslichen und unlöslichen), Holzfaser, Asche mit Phosphorsäure.

Das Mischungsverhältnis von Milch und Mehl erfährt man annähernd aus dem Fettgehalt. Die Mehle enthalten durchschnittlich nur 0.5% Fett; enthält ein Kindermehl nun 3—4% Fett, so sind auf 100 T. Mehl 10 T. trockne Milch oder 80—96 T. frische Milch zugemischt worden.

Die Bestimmung der Menge löslicher und unlöslicher Kohlehydrate erfolgt nach N. Gerber und Radenhausen¹.

a) Bei diastasierten Kindermehlen werden 3—5 g des entfetteten Kindermehles mit dem 10fachen Gewichte Wasser angerührt, ca. 3 Stunden bei 70—75° C. digeriert, zu der Lösung unter stetem Umrühren 100 ccm Weingeist von 50% zugesetzt und so lange stehen gelassen, bis die Lösung klar ist; dann wird mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und der Rückstand vollständig mit 50proz. Weingeist (mindestens 100 ccm) gewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (250 oder 500 ccm) gebracht, hiervon ein aliquoter Teil zunächst im Becherglase auf $\frac{1}{4}$ seines Volums verdampft und, falls ein flockiger Niederschlag von Albuminaten etc. entsteht, nochmals filtriert; zuletzt verdampft man die

¹ N. Gerber, Untersuchung der Milcharten u. Kindermehle, 81.

Lösung in einer vorher gewogenen Platinschale, trocknet bei $100-105^{\circ}\text{C}$. bis zur Gewichtskonstanz, wägt und äschert ein. Die Menge des Extraktes minus Asche = Menge der löslichen Kohlehydrate.

b) Bei den gewöhnlichen Kindermehlen werden ebenfalls 3 bis 5 g der entfetteten Substanz mit dem 10fachen Gewichte Wasser vermischt, 5 Minuten unter stetem Umrühren gekocht, nach dem Erkalten 100 ccm Weingeist von 50% zugegeben, anfangs wiederholt umgerührt und dann absitzen gelassen; hierauf wird die Lösung abfiltriert, der Rückstand wiederholt mit 50grädigem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und weiter wie sub a verfahren.

c) Den hierbei verbleibenden Rückstand kann man gleich zur Bestimmung der unlöslichen Kohlehydrate (Stärke) benutzen; man bringt ihn noch feucht in einen Kolben von 400 ccm Inhalt, übergießt ihn mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure und erwärmt 3 Stdn. lang in siedendem Wasser. Nachdem sich der unangegriffene Teil abgesetzt hat, filtriert man in einen Literkolben, wäscht, neutralisiert mit Natronlauge, füllt auf 1000 ccm auf und schüttelt durch. Sollten sich nach der Neutralisation Flocken abscheiden, so filtriert man durch ein trocknes Filter und titriert oder fällt einen aliquoten Teil mit Fehling'scher Lösung. Durch Multiplikation der gefundenen Dextrose mit 0.9 ergibt sich die Menge Stärke.

Auch die mikroskopische Untersuchung der Kindermehle ist stets durchzuführen. (Prüfung auf unveränderte Stärke.)

Beurteilung. Kindermehle sollen einen frischen, angenehmen Geruch und Geschmack besitzen; sie sollen möglichst sterilisiert und in geeigneter Packung (am besten in Glasdosen mit luftdichtem Verschuß) in den Handel gebracht werden. Zu ihrer Herstellung darf nur tadelloses Material verwendet sein. Der Wassergehalt betrage höchstens 7%, der Fettgehalt liege nicht unter 4%; das Fett soll nur der Milch entstammen und nicht ranzig oder sauer sein. Der Gehalt an löslichen Kohlehydraten im Verhältnis zu den unlöslichen soll ein möglichst hoher sein; Cellulose darf nur in Spuren vorhanden sein. Auffallend hohe Aschenmengen erfordern eine nähere Prüfung. — Vergl. auch die Anforderungen an Mehl und Milch. Siehe noch Pharm. Ctrlh. 1901, 663.

4. Mehlkonserven.

Teigwaren (Nudeln, Maccaroni, Suppeneinlagen).

Diese Produkte werden aus sehr kleberreichem Weizen, Gries oder Mehl (Hartweizen, *Triticum durum*) hergestellt; der mit wenig heißem Wasser angerührte Teig wird mit (auch ohne) Zusatz von Eiern und Salz geknetet, durch bestimmte Formen gepreßt und scharf getrocknet. In neuerer Zeit stellt man auch durch Zusatz von Weizenkleber zum Mehl des gewöhnlichen Weizens gute Nudeln her.

Nach M. Rubner¹ wurden Maccaroninudeln mit Fett und Kochsalz gegeben bis auf 4.3% ausgenutzt und zwar Stickstoff bis auf 17.1%, Fett bis auf 5.7%, Kohlehydrate bis auf 1.2%.

Die **Untersuchung** der Nudeln wird im allgemeinen wie die des Mehles ausgeführt. Der Wassergehalt wird in ca. 10 g gemahlener Substanz bestimmt; die Trockensubstanz wird sodann zur Bestimmung des Aschengehaltes verwendet. Prüfung der Asche auf Konservierungssalze (Borsäure u. s. w. von käuflichem, haltbar gemachtem Eigelb). Beim Veraschen zum Zwecke der Phosphorsäurebestimmung muß ein Alkalizusatz zur Substanz stattfinden, um event. Verluste zu vermeiden.² Die Stickstoffbestimmung wird in üblicher Weise nach Kjeldahl ausgeführt. $N \times 6.25 = N\text{-Substanz}$.

Von besonderer Bedeutung ist in den letzten Jahren die Untersuchung der Nudeln bzw. Teigwaren auf künstliche Färbung und auf Eiergehalt geworden.

Bei Teigwaren unterscheidet man Wasserware und Eierware; beide Produkte werden in neuerer Zeit künstlich gelb gefärbt, zum Zwecke der Täuschung des Publikums mit dem Scheine einer besseren Beschaffenheit versehen. Da die gelbe Farbe der Teigwaren von Natur aus nur der Eierware eigentümlich ist und das Publikum aus der mehr oder weniger gelben Farbe einen Schluß auf einen größeren oder geringeren Ei Gehalt zieht, wird durch die künstliche Gelbfärbung der Wasserware eine Eiware, durch Färbung einer Eiware ein größerer Ei Gehalt, eine bessere, wertvollere Qualität vorgetäuscht; außerdem wird es dem Publikum unmöglich, den wirklichen Charakter der vorgelegten Ware zu erkennen.

Da eine Deklaration (welche vor Bestrafung nach dem Nahr.-Ges. schützen würde) gewöhnlich ihren Zweck verfehlt (undentliche, unverständliche, versteckte etc. Dekl.³), so wäre eine Behandlung nach § 367⁷ des R.Str.G. das einzig richtige Mittel, diesem Unfuge zu steuern.

Das Färben der Teigwaren geschieht durchweg mit Teerfarben, hauptsächlich Naphtolgelb S = dinitronaphtolsulfosaures Kalium, seltener mit Orleans, Safran oder Curcuma; zuweilen soll auch Pikrinsäure, Dinitrokresol (Viktoriagelb), Dinitronaphtol (Martiusgelb) zum Färben verwendet worden sein.

Nachweis künstlicher Färbung. 15–20 g werden gemahlen, mit Alkohol von 50 Vol.-Proz. übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert, versetzt einen Teil des Filtrates mit etwas Weinsäure und färbt in demselben einen Wollfaden aus (Einengen auf dem Wasserbade). Den Rest des Filtrates kann man eindampfen und nach F. Coreil⁴ prüfen.

Bringt man zu dem Rückstande oder besser auf die gefärbte Wolle etwas konz. Schwefelsäure, so tritt ein l. Farbenwechsel: Man hat es zu thun mit a) Safran, wenn die Färbung blau oder rasch vorübergehend blau ist; b) mit Orleans, wenn die Färbung indigoblau und beständig ist; c) mit Tropäolin, wenn die Färbung rot, violettrot oder braungelb erscheint.

¹ Ztschr. f. Biologie 1879, 115; 1880, 119. — ² Vergl. A. Juckenack, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 905; 1900. 3, 15. — ³ Z. B. „eigelbe Nudeln“, „ges. gef.“ (gesetzlich gefärbt). — ⁴ Journ. Pharm. et Chim. 1888. 18, 394; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. 3, 378.

2. Tritt kein Farbenwechsel ein, so ist a) Kurkuma an der Braunfärbung des Rückstandes mit Alkali und mit Borsäure zu erkennen; b) Pikrinsäure an der Pikraminsäurereaktion (Rotfärbung beim Erwärmen mit Cyankali in alkalischer Lösung); c) bei Martiusgelb löst sich der Farbstoff nicht in kaltem, wohl aber in heißem Wasser; in der Lösung erzeugt Kali keinen, Salzsäure einen weißlichen Niederschlag; d) bei Gelb NS gibt die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Salzsäure keinen, mit konz. Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag; Zinkpulver entfärbt die Lösung.

Vergl. auch H. Fleck, Rep. anal. Chem. 1886. **6**, 649. — A. Casali, Le staz. sperim. agrar. Ital. **19**, 154; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. **5**, 516. — G. Possetto, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1891. **5**, 103; Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. **6**, 199.

Der qualitative Nachweis von Eisubstanz geschieht durch Prüfung eines ätherischen Auszuges auf Lutein nach Weyl (Entfärbung bezw. teilweise Entfärbung auf Zusatz von wäßriger salpetriger Säure) oder durch Nachweis von Cholesterin. (Vergl. A. Juckenack, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 6.)

Die quantitative Bestimmung der Eisubstanz beruht auf der Ermittelung der vorhandenen Lecithinphosphorsäure (A. Juckenack).

Auf den Gehalt der Teigware an Asche, Gesamtphosphorsäure, Stickstoffsubstanz und Fett ist kein Gewicht zu legen, da diese schon bei den verschiedenen Mehlen zu großen Schwankungen unterliegen.

Bestimmung der Lecithinphosphorsäure.

Etwa 30 g gemahlener Teigware werden in eine Filtrierpapierpatrone gegeben und in einen Extraktionsapparat (Fig. 1 S. 87) gebracht und mindestens 12 Stdn. mit absolutem Alkohol extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit 5 ccm Meißelscher alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser gelöst, in eine Platinschale gespült, zur Trockne eingedampft und verascht bezw. verkohlt. Man zieht die Kohle mit Salpetersäure aus (Vorsicht, Bedecken der Schale mit einem Uhrglase) filtriert in ein Becherglas, gibt das Filter mit der Kohle in die Platinschale zurück und äschert vollends ein. Dann nimmt man die Asche in Salpetersäure auf, gibt die Lösung zum 1. Filtrat, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in der Lösung die Phosphorsäure in bekannter Weise (siehe S. 86). Die gefundene Menge P_2O_5 wird auf Prozente der Trockensubstanz der angewandten Teigware berechnet. Die verwendete Menge Eier bezw. Eidotter zu 1 Pfund Mehl erfährt man nach Juckenack aus folgender Tabelle:

	Mehl	1 Ei	2	3	4	5	6	
Gesamteininh.:	i. Mittel	0.0513	0.0786	0.1044	0.1289	0.1522	0.1744	} $\%$ Lecith. P_1O_5
Eidotter:	0.0225	0.0518	0.0801	0.1075	0.1339	0.1594	0.1842	

Vergl. S. Bein, Berl. Ber. 1890. **23**, 421. — H. Salzmann, Pharm. Ctrhl. 1893. **34**, 174. — Ed. Späth, Forschungsber. 1896. **3**, 49. 251 (Beurteilung auf Grund des Fettgehaltes und der Jodzahl des Fettes). — A. Juckenack, Ztschr.

f. Unters. f. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 1. — Ad. Beythien u. Ed. Wrampelmeyer, das. 1901. 4, 145.

Beurteilung. Gute Teigwaren sollen ausschließlich aus Hartweizengries hergestellt sein. Nach 15—20 Min. langem Kochen sollen dieselben einen festen elastischen Teig bilden und ihr Volumen 2—3 mal vergrößert haben. Die Brühe darf nicht sauer reagieren. Teigwaren aus N-armem Gries oder unter Zuhilfenahme von Reis-, Mais-, Kartoffelmehl hergestellt schwellen wenig auf und zerfallen beim Kochen. — Künstliche Färbung ist zu beanstanden. (Vergl. Schweiz. Lebensmittelbuch.)

Siehe noch: A. Juckenack und R. Sendtners Vorträge auf der 1. Vers. deutscher Nahrungsmittelchemiker in Eisenach 1902. Diese Versammlung sprach sich einstimmig dahin aus, daß als Eierware nur eine solche Teigware zu verstehen sei, die auf 1 Pfund Mehl mindestens 2 Eier zugesetzt erhalten habe.

6. Gemüse.

Der Gehalt der Gemüse an eigentlichen Nährstoffen ist nur ein geringer; sämtliche Gemüse enthalten viel Wasser und Cellulose. Die N-Substanz derselben besteht zum großen Teil aus Amidverbindungen.

1. Kartoffeln und Wurzelgewächse.

Unter denselben stehen die an unterirdischen Ausläufern (nicht Wurzeln) der Kartoffelpflanze, *Solanum tuberosum* L. (Solaneae) entstehenden Knollen, die **Kartoffeln** obenan.

Die reife Kartoffelknolle ist von einer Schale umgeben, die aus Kork- oder Peridermgewebe besteht, welches, weil es für Wasser undurchlässig ist, die Kartoffel vor dem Austrocknen schützt. Das Innere der Knollen besteht aus dünnwandigen, rundlichen oder polyedrischen Zellen, in deren flüssigem Zellinhalt zahlreiche eiförmige, excentrisch geschichtete¹ Stärkekörner, hier und da auch (mit Jod sich gelb färbende) Proteinkristalle (Kristalloide) abgelagert sind. Die Kartoffel gedeiht in den geringsten Bodenarten und unter den ungünstigsten Verhältnissen; es gibt kaum eine andere Pflanze, die auf der gleich großen Bodenfläche soviel Nahrungsstoffe liefert als die Kartoffel. Dieselbe kam im Anfange des 16. Jahrhunderts aus ihrer Heimat (Peru und Chili) nach Europa. Im Anfange des 17. Jahrhunderts nach Deutschland; doch wurde sie erst nach der Hungersnot 1745 und den Teuerungsjahren 1771 und 1772 allgemein angebaut. Obschon die Kartoffel auf jedem Boden wächst, zeichnen sich doch die auf leichtem, durchlässigem Boden gewachsenen durch Wohlgeschmack aus.² Nach König (l. c. 626) ist die prozentige Zusammensetzung der Kartoffeln folgende:³

¹ Die Schichtung der Stärkekörner tritt besonders deutlich beim Behandeln mit verdünnter Chromsäure (1 T. Chromsäure + 6 T. H₂O) hervor. — ² Bei künstlicher Düngung liefert eine reichliche N-Düngung in Form von Chilisalpeter den reichlichsten Ertrag. — ³ Siehe noch: A. v. Asboth, Methode zur vollständigen Analyse der Knollengewächse. Chem.-Ztg. 1893. 17, 725.

	Wasser	N-Substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe
Minimum	68.03	0.83	0.04	19.45
Maximum	84.90	3.66	0.96	22.57
Mittel	74.89	2.08	0.15	21.01

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz		
			N-Substanz	N-freie Extraktstoffe	N
Minimum	0.28	0.53	3.31	77.75	0.53
Maximum	1.57	1.87	14.64	90.20	2.34
Mittel	0.69	1.09	8.33	81.04	1.33

Von dem Gesamt-N der Kartoffeln sind nach E. Schulze¹ 35 bis 56% in Form von Asparagin und Amidosäuren vorhanden. Die N-freien Extraktivstoffe bestehen hauptsächlich aus Stärkemehl (18—22%). Der Zuckergehalt beträgt 0.0—0.9%, der Gehalt an Gummi und Dextrin 0.21—1.63%.

Die prozentige Zusammensetzung der Asche ist nach E. Wolff:

K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl.
60.06	2.96	2.64	4.93	1.10	16.86	6.52	2.04	3.46
(44.0—73.6)			(8.3—27.1)					

Ges. Asche
2.2—5.8

Von Kartoffelkrankheiten sind zu nennen: Die Kartoffelfäule, verursacht durch *Peronospora* oder *Phytophthora infestans*, einen parasitischen Pilz, der besonders in nassen Jahren das Kraut der Pflanze zerstört und so die Knollenbildung schädigt, auch wohl auf die Knolle selbst übergeht und Fäulnispilzen, welche die Naßfäule bedingen, Eingang verschafft;² ferner das Befallensein der Kartoffeln vom Koloradokäfer (*Doryphora decemlineata*), dessen Larve das Kartoffelkraut frißt; endlich der sog. Schorf, d. i. eine außergewöhnlich starke Umwandlung der äußeren Schicht in eine korkartige Substanz; letztere Krankheit tritt besonders bei ungleichmäßigem Wachstum der Kartoffel auf (lange Dürre, dann feuchte Witterung etc.).

Die beste Zubereitungsweise der Kartoffeln ist die Verarbeitung derselben zu sog. Purée, sodann das Dämpfen in der Schale; beim Kochen der geschälten Kartoffeln gehen Eiweiß und Salze verloren.

Beim längeren Aufbewahren der Kartoffeln, beim Keimen derselben, auch durch längeres Abgekühltsein unter 0° geht ein Teil der Stärke

¹ E. Schulze, Landw. Versuchsst. 21, 63; 27, 357. — ² Kartoffeln, welche von der Naß- oder Trockenfäule befallen sind, können in der Brennerei noch verwertet werden, da die Stärke durch die Fäule nur wenig angegriffen wird.

in lösliche Kohlehydrate (Zucker, Dextrin etc.) über. (Müller-Thurgau.¹) Die Kartoffelkeime enthalten ein giftiges Glykosid, das Solanin, das übrigens auch in der reifen Knolle in minimalen Mengen vorhanden ist.

Die **Bataten**, die stärkereichen Knollen der Batatenpflanze, *Batatas edulis*, haben eine der Kartoffel ähnliche Zusammensetzung; ihre Stickstoffsubstanz besteht zu $\frac{1}{3}$ aus Amiden; der Stärkegehalt schwankt zwischen 3.5 und 24.5%; ihr Geschmack ist ein süßlicher.

Die **Runkelrübe** (*Beta vulgaris* L.). Man unterscheidet die *Beta vulgaris rapacea* mit

- a) *Beta alba* oder *rubra*, weiße oder rote Futterrübe,
- b) *Beta altissima*, Zuckerrübe.

Auch die N-Substanz der Futterrüben besteht zum großen Teil aus nicht eiweißartigen N-Verbindungen, nämlich Salpetersäure, Ammoniak, Betain, Glutamin.

Nach Untersuchungen von E. Schulze und A. Urich² bestand die N-Substanz (im Mittel von sechs Analysen) aus: 17.74% N in Form von löslichen Eiweißstoffen, 7.29% N in Form von unlöslichen Eiweißstoffen, 39.03% in Form von Amiden (vorzugsweise Glutamin, kein Asparagin), 32.51% in Form von Salpetersäure und 3.43% in Form von Ammoniak. Der Gehalt an Betain betrug in Prozenten des Ges.-N 1.35—6.71.

Die **Zuckerrübe** ist eine durch besondere Pflege und Kultur zuckerreicher gewordene Futterrübe. In der N-Substanz der Zuckerrüben wurde Betain zu 0.1—0.25%, ferner Asparagin und Glutaminsäure nachgewiesen. Der Zuckergehalt der Rübe erreicht durchschnittlich 14—15% der ursprünglichen Substanz oder ca. 70% der Trockensubstanz.

Die chemische Zusammensetzung der Rüben ist nach König im Mittel:

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Extraktstoffe
Futterrübe	87.50	1.34	0.14	6.83	2.87
Zuckerrübe	82.25	1.27	0.12	12.50	1.90

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz:		
			N	Zucker	Sonstige N-freie Extraktstoffe
Zuckerrübe	0.98	1.14	1.42	48.24	22.96
Futterrübe	1.14	0.82	7.15	70.42	10.71

¹ Botan. Centralbl. 9, 197. — ² Landw. Versuchsstat. 1875. 18, 296.

Die größeren Rüben haben einen größeren Wassergehalt als die kleineren. Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist:

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
Futtermübe	54.02	15.90	4.12	4.54
Zuckerrübe	53.13	8.92	6.08	7.86
(149 Analysen)	(26.9—78.1)		(1.6—17.8)	

	F ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Futtermübe	0.82	8.45	3.17	2.38	8.40
Zuckerrübe	1.14	12.18	4.20	2.98	4.81
(149 Analysen)		(3.4—27.1)			

Die **Möhre** (gelbe Rübe), *Daucus Carota* L. (Umbellifere), ist gleichfalls ein viel verwendetes Nahrungsmittel; ihr süßer Geschmack wird jedoch nicht von jedermann geliebt.

König teilt folgende chemische Zusammensetzung der großen Möhre mit (Mittel aus 35 Analysen):

Wasser	N-Substanz	Fett	Rohr- zucker	Frucht- zucker	Sonstige N-freie Extraktstoffe
86.79	1.23	0.30	2.11	4.03	3.03

Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz:		
		N-Substanz	Kohlehydrate	N
1.49	1.02	9.31	69.11	1.49

Die Zusammensetzung der Asche ist im Mittel von 11 Analysen folgende:

K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
36.99	21.17	11.34	4.38	1.01	12.79	6.45	2.38	4.59

Auffallend ist der erhöhte Gehalt der Asche an Na₂O und CaO, der erniedrigte Gehalt an K₂O gegenüber anderen Wurzelgewächsen. Die Möhren enthalten einen roten Farbstoff, das Karotin, das auch in den Tomaten vorhanden ist; es ist in Kristallen erhalten worden und hat nach Arnaud¹ die Zusammensetzung C₂₆H₃₈, ist also ein Kohlenwasserstoff.

Zu den Wurzelgemüsen gehören noch eine ganze Reihe, deren ausführliche Beschreibung zu weit führen würde. Wir geben hier noch

¹ Compt. rend. 1887. 104, 1293. — Vergl. F. G. Kohl, Untersuchungen über d. Carotin etc. Leipzig 1902.

die mittlere Zusammensetzung verschiedener Sorten an und verweisen im übrigen auf König (l. c. II, 651), dem wir auch diese Zahlen entnehmen.

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holz-faser
Einmachrotrübe	87.07	1.37	0.03	0.54	9.02	1.05
Kleine Möhre	88.84	1.07	0.21	1.58	6.59	0.98
Teltower Rübchen	81.90	3.52	0.14	1.24	10.10	1.82
Kohlraben	85.89	2.87	0.21	0.38	7.80	1.68
Rettig ¹	86.92	1.92	0.11	1.53	6.90	1.55
Radieschen	93.34	1.23	0.15	0.88	2.91	0.75
Schwarzwurzel ²	80.39	1.04	0.50	2.19	12.61	2.27
Sellerie ³	84.09	1.48	0.39	0.77	11.03	1.40
Meerrettig ⁴	76.72	2.73	0.35	Spur	15.89	2.78

	Asche	P ₂ O ₅	Organ. geb. S.	In der Trockensubstanz:	
				N-Substanz	N-freie Extraktstoffe
Einmachrotrübe	0.92	0.090	0.008	10.59	73.92
Kleine Möhre	0.73	0.131	0.015	9.38	73.05
Teltower Rübchen	1.28	0.190	0.079	19.44	62.68
Kohlraben	1.17	0.127	0.069	20.63	57.97
Rettig	1.07	0.132	0.072	14.46	64.48
Radieschen	0.74	0.073	0.017	18.79	56.67
Schwarzwurzel	0.99	0.120	0.041	5.31	75.47
Sellerie	0.84	0.740	0.210	9.31	74.17
Meerrettig	1.53	0.199	0.078	11.60	67.99

Der scharfe Geschmack der Rettige, Radieschen und des Meerrettigs ist durch den Gehalt derselben an Senföl bedingt.

Die **Zwiebeln** [Perlzwiebel, Zipolle, *Allium cepa*; Schalotte, *A. ascalonicum*; Knoblauch, *A. sativum*; Porree, *A. porrum*; Schnittlauch, *A. Schoenoprasum*; (*Liliaceae*)] kommen mehr als Gewürz wie als Nahrungsmittel in Betracht.

Über die **Ausnutzbarkeit** von Wurzelgemüsen liegt nur ein Versuch von M. Rubner⁵ vor, der mit Kartoffeln und gelben Rüben angestellt wurde. Dieser ergab:

	Verzehrt:			
	Frisch	Feste Teile	N	Kohlehydrate
Kartoffeln	3078	819	11.5	718
Gelbe Rüben	2566	352	6.5	282

¹ Die bekanntesten Sorten des Rettigs, *Raphanus sativus* L. (*Cruciferae*) sind die kleinen Radieschen (*R. sat. radicola*), der Sommerrettig (*R. sat. griseus*) und der Winterrettig (*R. sat. niger*). — ² *Scorzonera Hispanica* L. (*Compositae*). — ³ Zeller, *Apium graveolens* L. (*Umbelliferae*). — ⁴ Kren, *Cochlearia Armoracia* L. (*Cruciferae*). — ⁵ Ztschr. f. Biologie 1880. 16, 119.

	Im Kot:					
	Feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrate	
	g	%	g	%	g	%
Kartoffeln	94	9.4	3.7	32.2	55	7.6
Gelbe Rüben	85	20.7	2.5	39.0	50	18.2

Demnach werden vor allem die N-haltigen Stoffe der Kartoffel sowohl wie der Rübe sehr schlecht ausgenutzt, bei Rüben ist auch der Verlust an Kohlehydraten ein beträchtlicher. Die Menge des frischen Kotes war in beiden Fällen eine bedeutende, die Kotentleerungen waren häufiger, als bei anderer Kost.

2. Blattgemüse; Stengel, junge Triebe, Früchte.

Hierher zählen wir die verschiedenen Kohlarten:

1. Blumenkohl, *Brassica oleracea* var. *botrytis*.
2. Butterkohl, „ „ „ *luteola*.
3. Winterkohl
(krauser Grünkohl), „ „ „ *percrispa*.
4. Rosenkohl, „ „ „ *gemmifera*.
5. Savoyer-(Herz-)Kohl, „ „ „ *bullata*.
6. Rotkraut, „ „ „ *rubra*.
7. Zuckerhut, „ „ „ *conica*.
8. Weißkraut (Kabbes), „ „ „ *capitata alba*.

Ferner gehören hierher der Spinat, *Spinacia oleracea* L.; die Stengel der Steckrübe, *Brassica napus rapifera*, und der Steckrübe mit veredelten Blättern, Mangold, *Beta vulgaris cicla*; die jungen Triebe des Spargels, *Asparagus officinalis*; die sog. Schotengemüse, die unreifen Früchte der Leguminosen, Bohnen und Erbsen; die Früchte des Kürbis, *Cucurbita Pepo* L., der Gurke, *Cucumis sativus* L., der Melone, *Cucumis melo* L., endlich die Früchte der Tomate (Liebesapfel, Paradiesapfel, *Lycopersicum esculentum*).

Die Zusammensetzung dieser Gemüse ist (nach König) in der Tabelle auf Seite 271 aufgeführt.¹

Die Kohlgemüse enthalten Substanzen, welche einen scharfen, unangenehmen Geschmack besitzen; sie werden deshalb bei der Zubereitung zunächst abgekocht, das Kochwasser abgegossen und nun mit frischem Wasser unter Zusatz von Salz, Fett etc. gar gekocht. Gesalzenes Wasser entzieht den Gemüsen viel weniger lösliche Substanzen als reines Wasser; daraus erklärt es sich auch, daß ungesalzenes Gemüse durch nachträgliches Salzen nicht mehr schmackhaft gemacht werden kann.

¹ Siehe auch G. Briosi und T. Gigli, Analyse von Tomatenmus. Chem.-Ztg. 1891. 15, 205.

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser	Asche	P ₂ O ₅	Org. geb. S.	In der Trockensubst.:	
										N-Substanz	N-freie Extrakt.
Blumenkohl	90.89	2.48	0.34	1.21	3.34	0.91	0.83	0.150	0.089	27.63	49.94
Butterkohl	86.96	3.01	0.54	1.47	5.72	1.20	1.10	0.152	0.070	23.06	55.14
Winterkohl	80.03	3.99	0.90	1.21	10.42	1.88	1.57	0.263	0.102	18.46	61.04
Rosenkohl	85.63	4.83	0.46	—	6.22	1.57	1.29	0.282	0.138	33.44	47.22
Savoyerkohl	87.09	3.31	0.71	1.29	4.73	1.23	1.64	0.207	0.088	25.67	47.41
Rotkraut	90.06	1.83	0.19	1.74	4.12	1.29	0.77	0.112	0.062	18.44	58.95
Zuckerrhut	92.60	1.80	0.20	1.39	2.40	0.97	0.64	0.111	0.029	24.49	51.21
Weißkraut	89.97	1.89	0.20	2.20	2.59	1.84	1.23	0.125	0.038	18.81	48.55
Stöckrübenstengel	92.88	2.00	0.14	—	1.94	1.17	1.87	—	—	28.35	26.94
Spinat	88.47	3.49	0.58	0.10	4.34	0.93	2.09	—	—	30.90	37.93
Spargel ¹	93.75	1.79	0.25	0.37	2.26	1.04	0.54	—	0.041	28.77	42.08
Grüne Gartenerbse (unreife Samen)	78.44	6.35	0.53	—	12.00	1.87	0.81	0.331	0.054	30.02	55.66
Grüne Bohnen (unreife Samen)	84.07	5.43	0.33	—	7.35	2.08	0.74	0.178	0.020	33.08	46.69
Schnittbohnen (unreife Hülse)	88.75	2.72	0.14	1.16	5.44	1.18	0.61	0.146	0.039	24.25	58.66

¹ In der Trockensubstanz der Spargel fand C. Krauch bei 34.47% Gesamtprotein 5.01% Amidverbindungen, hauptsächlich aus Asparagin bestehend.

Bezüglich der **Ausnutzung der Gemüse** liegen zwei Versuche von M. Rubner vor, und zwar mit Wirsing und mit grünen Bohnen, welche folgende Zahlen ergeben haben:

	Verzehrt:			
	Frisch	Feste Teil	N	Kohlehydrate
Wirsing	3831	406	13.2	247.0
Grüne Bohnen	540	40	1.4	25.5

	Im Kot:					
	Feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrate	
	g	%	g	%	g	%
Wirsing	73.4	14.9	2.4	18.5	38.0	15.4
Grüne Bohnen	15.2	15.0	0.7	—	3.9	15.4

Die Ausnutzung dieser Gemüse ist also ziemlich dieselbe wie die der Wurzelgewächse; beide werden im Darm des Menschen schlecht verwertet; sie haben einen äußerst geringen Nährwert und werden weniger wegen ihres Gehaltes an Nährstoffen, als wegen ihres eigentümlichen Geschmackes und Geruches als eine angenehme Zuspense genossen. Trotzdem ist ihre Anwesenheit in der Kost des Menschen wichtig und erwünscht, einmal weil sie einen wäßrigen Kot geben und daher Verstopfungen, die bei reiner Fleischkost gerne auftreten, entgegenarbeiten, andererseits weil sie, wenn die Kost aus sehr nahrhaften, aber wenig voluminösen Nährstoffen besteht, das für das Wohlbehagen nötige Sättigungsgefühl hervorbringen.

3. Salate.

Als Zuspeisen sind auch wegen ihres durch die Anwesenheit von organischen Salzen bedingten angenehmen Geschmackes die Salate beliebt. Da sie roh genossen werden, das pflanzliche Gewebe also nicht erst durch entsprechende Zubereitung für die Verdauungssäfte zugänglicher gemacht wird, so ist es begreiflich, daß ihre Ausnutzung im Darm nur eine geringe sein kann, daß sie also mehr als Genuß-, denn als Nahrungsmittel angesehen werden müssen.

Zu Salaten werden verwendet:

Die Blätter der Endivie (*Cichorium endivia*), des Gartenlattichs (*Lactuca sativa*) in den verschiedensten Spielarten (Kopf-, Sommer-, Winter- und Schnittsalat) — enthalten saures zitronsaures Kali —; die jungen Blätter der Rapunzel (*Valerianella olitoria*); die Blätter der Brunnenkresse (*Nasturtium* [*Sisymbrium*] *officinale*), des Löffelkrauts (*Cochlearia officinalis*), des Löwenzahn (*Leontodon taraxacum*), des gemeinen Portulac (*Portulaca oleracea*), des Ehrenpreis (Bachbunge, *Veronica beccabunga*); die jungen Triebe des Gänsefuß (*Chenopodium*

album [Melde]); die jungen Frühlingsprossen des Hopfens (*Humulus lupulus*); die Wurzel der Sellerie (*Apium graveolens*); die unreifen Früchte der Gurke (*Cucumis sativus*) (Essig-, Wasser-, Salz-, Senfgurken); die fleischige Wurzel des Rettigs (*Raphanus sativus*) etc. etc.

König¹ gibt folgende chemische Zusammensetzung einiger Salatkräuter an:

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfasern
Endiviensalat	94.13	1.76	0.13	0.76	1.82	0.62
Kopfsalat	94.33	1.41	0.31	—	2.19	0.73
Feldsalat	93.41	2.09	0.41	—	2.73	0.57
				N-freie Stoffe		
Löwenzahnbl.	85.54	2.81	0.69		7.45	1.52
Portulac	92.61	2.24	0.40		2.16	1.03
Gänsefuß	80.81	3.94	0.76		8.93	3.82
Gurken	95.20	1.18	0.09	0.96	1.35	0.78

	Asche	P ₂ O ₅	Organ. geb. S.	In der Trockensubstanz:	
				N-Substanz	N-freie Stoffe
Endiviensalat	0.78	0.078	0.053	30.44	43.51
Kopfsalat	1.03	0.093	0.012	24.31	38.62
Feldsalat	0.79	0.128	0.036	31.69	41.43
Löwenzahnbl.	1.99	—	—	19.43	51.52
Portulac	2.24	—	—	30.31	29.23
Gänsefuß	3.94	—	—	20.52	46.51
Gurken	0.44	0.094	0.005	23.87	49.18

An dieser Stelle seien noch angereicht die sogenannten **Blattgewürze**, welche scharf riechende und schmeckende Bestandteile enthalten und bei der Zubereitung von Gemüse und Salaten Verwendung finden. Dahin gehören:

der Boretsch, *Borago officinalis*,
das Bohnenkraut, *Satureja hortensis*,
die Petersilie, *Petroselinum sativum*,
die Sellerie, *Apium graveolens*,
der Beifuß, *Estragon*, *Artemisia dracunculus*,
der Dill, *Anethum graveolens*,
die Becherblume, *Pimpinella*, *Poterium sanguisorba*.

Beurteilung der Gemüse.

Die feilgehaltenen rohen Gemüse müssen frisch und von anhängender Erde, Staub etc. sorgfältig gereinigt sein. Abgewelkte, faulende,

¹ König l. c. II, 663.

schimmelige, von Insekten, Schnecken, Würmern etc. angefressene oder sonst verdorbene Ware ist nicht marktfähig.

4. Pilze und Schwämme.

Eine Beschreibung der eßbaren Pilze und Schwämme würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen; wir verweisen auf folgende Literatur:

J. König, Die menschl. Nahrungsm. II, 753. — Codex alimentarius Austriacus (Forschungsber. 1896. 3, 71). — W. Obermeyer, Pilzbüchlein. Stuttgart 1898. — H. O. Lenz, Nützliche, schädliche u. verdächtige Pilze. Gotha 1890. — G. Hahn, Der Pilzsammler. Gera 1890. — W. Medicus, Die eßbaren Schwämme. Kaiserslautern. — A. J. Kunkel, Handb. d. Toxikologie I, 1041. — Emil Bondier-Husemann, Die Pilze in ökonomischer, chemischer u. toxikologischer Hinsicht. Berlin bei Reimer, 1867.

Die Zusammensetzung der Pilze, selbst einer und derselben Art, ist großen Schwankungen unterworfen. Vergl. die Zusammenstellung bei König p. 759. Die N-Substanz derselben besteht zum großen Teile (20—37%) aus Nicht-Eiweiß. Die N-freien Extraktstoffe der Pilze und Schwämme enthalten zwei Zuckerarten, Mannit und Trehalose. Mannit soll in der Trockensubstanz bis zu 20% (Thörner¹), Trehalose (nach Müntz²) bis zu 10% vorkommen. Die Pilze und Schwämme sind chlorophyllfrei und enthalten deshalb keine Stärke.

Bezüglich ihres Nährwertes sind die Pilze den besseren Gemüsen gleichzustellen. Nach Saltet³ und Uffelman⁴ wurde bei Versuchen an Menschen das Eiweiß der Champignons in der gewöhnlichen Zubereitung nur zu 61—66% ausgenutzt; die lufttrockenen, feingepulverten Schwämme wurden zu 71.2% verdaut. Verf. legen diesen Nahrungsmitteln daher keineswegs den Wert bei, der ihnen vielfach zugeschrieben wird. C. Th. Mörner⁵ hat das Verhalten des Protein-N der Pilze und Schwämme gegen Pankreas- und Magensaft studiert und gefunden, daß von der eigentlichen Proteinsubstanz im Mittel nur 59.7%, von der Gesamt-N-Substanz nur 60—80% verdaut werden.

Da es unter den Pilzen bekanntlich viele giftige gibt, so ist bei dem Sammeln und dem Genusse große Vorsicht nötig. Als giftig sind allgemein anerkannt: 1. der Giftwulstling, *Amanita phalloides* oder *bulbosa*, *Agaricus phalloides* oder *bulbosus*, der gefährlichste, öfter mit dem Champignon verwechselte Giftpilz; die chemische Natur des wirkenden Giftes ist bis jetzt nicht erkannt; 2. der Fliegenschwamm, *Amanita muscaria*, *Agaricus muscarius*; dieser enthält als giftige Bestandteile das auch bei der Leichenfäulnis beobachtete Muscarin, ferner Cholin und ein dem Atropin ähnlich wirkendes Gift mit berauschenden Wirkungen, von Kobert Pilzatropin genannt; 3. der Pantherschwamm, *Amanita pantherina*, welcher als giftige Bestandteile verschiedene basische

¹ Berl. Ber. 1879. 12, 1635. — ² Jahresb. d. Chem. 1873. 829. — ³ Arch. f. Hyg. 3, 3. u. 4. Heft. — ⁴ Das. 4, 105. — ⁵ Ztschr. physiol. Chem. 1886. 10, 503.

Körper, besonders Cholin, wenig Muskarin enthält, ferner der Perlenwulstling, *Amanita rubescens*; 4. der Birkenreizker, Giftmilchling, *Laktarius torminosus*, dessen Milchsafte ein sehr scharf schmeckendes, an den Schleimhäuten Entzündung erregendes Harz enthält; (durch Erhitzen [Braten, Kochen] soll der Pilz entgiftet werden); 5. der Satanspilz, Hexenschwamm, *Boletus Satanas* oder *sanguineus*; 6. der Kartoffelbovist, *Scleroderma vulgare*, die falsche Trüffel; 7. die Lorcheln, *Helvella esculenta*; diese sind sämtlich in rohem Zustande giftig, geben das Gift aber beim Auskochen mit Wasser an dieses ab; auch durch Trocknen wird das Gift in den Lorcheln zerstört; starkes Salzen soll diese Pilze ebenfalls entgiften. Als giftiger Bestandteil der Lorcheln wurde die Helvellasäure isoliert, eine Substanz, welche blutkörperchenlösend wirkt; sie enthalten außerdem aber auch die unbekannte, die Gehirnsymptome verursachende Substanz der Amaniten; 8. die Täublinge, Russulaarten, besonders der Speitäubling, *Russula emetica*, sind ebenfalls größtenteils giftig; sie lassen sich durch Auskochen oder Erhitzen nicht entgiften.

Ausdrücklich sei hier noch gesagt, daß auch in nicht giftigen Pilzen unter Umständen (bei längerer Aufbewahrung etc.) Fäulnis und Zersetzung und damit die Bildung von Fäulnisgiften eingetreten sein kann, welche letztere dann Vergiftungserscheinungen hervorzurufen imstande sind. Pilzgerichte sollen nie längere Zeit aufgehoben oder nochmals aufgewärmt, sondern stets sofort verzehrt werden.

Die Untersuchung und Beurteilung der Pilze und Schwämme soll nur von Personen betätigt werden, welche genaue botanische Kenntnis derselben besitzen; allgemeine, bestimmte Kennzeichen für giftige Pilze (Blauwerden der Bruchstelle, angenehmer oder schlechter Geruch) gibt es nicht.

Die feilgehaltenen Pilze müssen ganz frisch und völlig intakt, d. h. ganz erhalten sein; sie dürfen nicht von Schnecken und Insektenlarven angefressen, von Madengängen durchzogen sein.

Ältere, abgewelkte, von Insekten etc. angefressene, übelriechende, in Zersetzung begriffene, unsaubere, zerbrochene, in Segmente oder Scheiben zerschnittene Pilze sind zum Verkaufe nicht zuzulassen.

Bezüglich des gerichtlich-chemischen Nachweises des Pilzgiftes sei darauf hingewiesen, daß charakteristische chemische Reaktionen für den Nachweis einer Vergiftung mit Pilzen fehlen; es ist in solchen Fällen besonders auf das Vorhandensein von pflanzlichen Zellmassen in Speiseresten, Erbrochenem etc. zu fahnden.

7. Obst, Beerenfrüchte, Samenfrüchte.

Das Obst (Kernobst, Steinobst, Beerenfrüchte) enthält neben viel Wasser und Kohlehydraten nur wenig Eiweißsubstanzen; es kann daher, wenn man von dem Gehalt an Zucker absieht, kaum als Nahrungsmittel

angesehen werden. Wegen seines Gehaltes an wohlschmeckenden Stoffen: freien organischen Säuren (Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure) und an sauren Salzen dieser Säuren, sowie an aromatischen Bestandteilen ist das Obst jedoch eines der am meisten geschätzten Genußmittel.

Zum Kernobst gehören:¹

Die Äpfel, die reifen Früchte des kultivierten Apfelbaumes, *Pirus Malus*; dieselben enthalten 80–87% Wasser, 4–16% Zucker (Invert- und Rohrzucker), Pflanzensäuren, besonders Äpfelsäure, Eiweißstoffe und Pektinkörper; —

die Birnen, vom kultivierten Birnbaum, *Pirus communis*; sie enthalten weniger Säure, meist aber mehr Zucker und Pektinkörper als die Äpfel; —

die Quitten vom Quittenbaum, *Cydonia vulgaris*; roh ungenießbar, sehr reich an Pektinkörpern; —

die Mispeln von *Mespilus germanica*; reich an Pektinstoffen, werden erst nach längerem Lagern durch Gärung teigigweich. Über die im Fruchtfleische der Birnen, Quitten und Mispeln öfter sich vorfindenden steinigen Konkretionen (Glyko-Drupose) siehe Erdmann, Ann. f. Chem. 1866. 138, 1; —

die Speierlinge, *Arschitze* (Wien), *Zirbelen* (Tirol), von der Garten-eheresche, *Sorbus domestica*; werden gleichfalls erst nach längerem Lagern (Gärung) teigigweich; —

die Limonen von *Citrus Limonum* Risso (*Rutaceae*); der Saftbrei enthält bis 8% Zitronensäure; —

die Zitronen von *Citrus medica* Risso; die Früchte einer Abart, *Citrus medica macrocarpa* Risso, werden, in 2–4 Stücke zerschnitten, einige Zeit in Salzwasser gelegt, dann abgebrüht und mit Zuckersaft eingekocht; das ohne weitere Behandlung in Gefäße gefüllte Zuckermus heißt *Sukcade*; die aus dem Zuckersaft genommenen und getrockneten Stücke heißen *Zitronat*; —

die Orangen, die frischen Früchte von *Citrus Aurantium* Risso; man unterscheidet kleine Orangen von 5–6.5 cm Durchmesser, große Orangen mit gelbem Fruchtbrei und acht und mehr Centimeter Durchmesser, *Blutorangen* mit rotem Fleische und *Mandarinen*, kleine, niedergedrückt kugelige, dünnhäutige, sehr süße Früchte mit dunklem, selbst rotem Fleische. Als *Blutorangen* sollen zuweilen mittels Einspritzung eines roten Farbstoffes innen rot gefärbte gewöhnliche Orangen verkauft werden. Vergl. Pum u. K. Micko, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 729. — Über Schildläuse auf Orangen siehe Österreich. Chem.-Ztg. 1899, 217; —

die Hagebutten (*Hyphen*), die meist erst durch Frost reif werdenden Scheinfrüchte (Blütenachsen) wilder Rosensträucher, *Rosa canina*.

Zum Steinobst (Steinfrüchte, Steinbeeren) gehören:

Die Zwetschen, die frischen wie die getrockneten Früchte des kultivierten Zwetschen(Pflaumen-)baumes, *Prunus domestica*. Getrocknete Pflaumen enthalten über 44% Zucker und über 2.5% freie Säure. *Prunellen* sind gelbe bis rötlich gelbe durchscheinende, vom Steinkern befreite und getrocknete südfranzösische Pflaumen. Powidl ist mit Zucker eingekochtes Pflaumenmus (Banat, Böhmen, Mähren); —

die grünen *Reineclauden* und die gelben *Mirabellen* sind besonders edle Früchte des kultivierten Haferschlehen- oder Kriechenbaumes, *Prunus insititia*; —

die *Weichseln*, *Amarellen*, die reifen Früchte des kultivierten Sauerweichelbaumes, *Prunus Cerasus*; —

die *Kirschen* von *Prunus avium*; die weichfleischige *Herzkirsche*, *Pr. av. Juliana*, die hartfleischige *Knorpelkirsche*, *Pr. av. duracina*. Kirschen enthalten bis zu 18% Zucker und 2% Äpfelsäure; —

¹ Nach d. Codex alimentarius Austriacus, Forschungsber. 1897. 4, 186. 208.

die Pfirsiche von *Prunus Persica* oder *Persica vulgaris*; —
 die Aprikosen (Marillen) von *Prunus armeniaca*; —
 die Kornelkirschen, die reifen Beeren des roten Hartriegels, *Cornus mas*.

Beerenobst:

Die Weinbeeren (Weintrauben, Rosinen, Korinthen, Sultaninen, Cibebe) von *Vitis vinifera* (Vitaceae); —

die Heidelbeeren (Blau-, Schwarzbeeren) von *Vaccinium Myrtillus* (Ericaceae); —

die Preiselbeeren (Kronsbeeren) von *Vaccinium Vitis Idaea*; —

die Johannisbeeren von *Ribes rubrum* und *Ribes nigrum* (Saxifragineae); —

die Stachelbeeren von *Ribes Grossularia*; —

die Hollunderbeeren vom Hollunderstrauche, *Sambucus nigra* (Caprifoliaceae); —

die Himbeeren, die reifen Sammelfrüchte des Himbeerstrauches, *Rubus Idaea* (Rosaceae); —

die Brombeeren, die Früchte von *Rubus fruticosus*; die zahlreichen Steinfrüchtchen der Himbeere und Brombeere sind von dem markigen Stempelträger leicht ablösbar; —

die Erdbeeren, die Scheinfrüchte mit fleischig gewordenem Stempelträger mehrerer Arten der Gattung *Fragaria*; —

die Ananas, die reife Scheinfrucht von *Ananassa sativa* (Bromeliaceae); —

die Bananen, die Beerenfrüchte tropischer Kräuter, der Banane, *Musa sapientum* und des Pisangs, *Musa paradisiaca* (Musaceae); sie enthalten ca. 75% Wasser, 20% Zucker und 5% stickstoffhaltige Substanzen; —

die Feigen, die Scheinfrüchte des echten Feigenbaumes, *Ficus Carica*; sie enthalten ca. 50% Traubenzucker.

Die quantitative Zusammensetzung der Obst- und Beerenfrüchte ist von verschiedenen Umständen (Reifegrad, Klima etc.) abhängig und schwankt innerhalb weiter Grenzen. Die mittlere chemische Zusammensetzung einiger Früchte ist nach J. König:¹

	Wieviel Analys.	Wasser	Stickstoff- substanz	Freie Säure	Zucker
Äpfel	36	84.79 (81.29—89.00)	0.36 (0.15—0.59)	0.82 (0.29—1.88)	7.22 (4.92—10.68)
Birnen	10	83.80 (80.02—86.00)	0.36 (0.21—0.50)	0.20 (0.07—0.58)	8.26 (6.58—11.52)
Zwetschen	4	81.18 (80.10—81.93)	0.78 (0.72—0.87)	0.85 (0.73—0.95)	6.15 (5.29—6.78)
Kirschen	9	79.82 (73.55—88.48)	0.67 (0.40—0.96)	0.91 (0.32—2.00)	10.24 (3.43—18.10)
Erdbeeren	33	87.66 (80.39—91.10)	0.54 (0.27—1.28)	0.93 (0.52—1.65)	6.28 (3.11—9.13)
Stachelbeeren	11	85.74 (81.30—88.14)	0.47 (0.30—0.90)	1.42 (1.03—2.40)	7.03 (6.00—8.24)
Johannisbeeren	7	84.77 (83.42—85.84)	0.51 (0.30—0.77)	2.15 (1.69—2.53)	6.38 (4.78—7.69)

¹ l. c. I, 779 u. II, 815.

	Wieviel Analys.	Sonstige N-freie Extraktst.	Holzfaser und Kerne	Asche	In der Trockensubstanz:	
					Stickstoff- substanz	Zucker
Äpfel	36	5.81	1.51 (1.45—3.79)	0.49 (0.17—1.03)	2.32 (1.00—3.94)	47.50 (32.34—70.24)
Birnen	10	3.54	4.30 (3.52—5.12)	0.31 (0.20—0.38)	1.94 (1.19—3.00)	48.49 (41.13—71.46)
Zwetschen	4	4.92 (3.65—4.82)	5.41 (4.09—6.40)	0.71	4.06 (3.69—4.31)	32.35 (27.00—35.93)
Kirschen	9	1.76 (0.47—3.20)	6.07 (5.28—9.70)	0.73 (0.35—0.93)	3.45 (2.38—4.75)	50.69 (29.97—52.71)
Erdbeeren	33	0.48	2.32 (0.44—6.03)	0.81 (0.35—1.64)	4.63 (2.19—10.19)	49.97 (25.19—73.86)
Stachel- beeren	11	1.40 (0.51—2.11)	3.52 (2.44—8.00)	0.42	3.22 (2.19—4.81)	49.30 (32.08—55.85)
Johannis- beeren	7	0.90	4.57 (3.94—5.11)	0.72	3.46 (2.00—5.25)	41.78 (33.76—50.63)

Die N-Substanz der Obstfrüchte besteht der Hauptmenge nach aus Pflanzeneiweiß, das beim Kochen der Früchte als Schaum sich abscheidet; die löslichen Kohlehydrate bestehen aus Traubenzucker (Dextrose), Fruchtzucker (Lävulose) und mehr oder weniger großen Mengen von Rohrzucker (H. Buignet¹). Ferner enthalten die Früchte eine Reihe wenig studierter, stickstofffreier Substanzen, die Pektinstoffe, die zu den Kohlehydraten, den Gummiarten und den Pflanzenschleimen in naher Beziehung stehen. Nach Payen soll als Grundsubstanz dieser Körper die in Wasser unlösliche, in der Interzellulärsubstanz der unreifen Früchte abgelagerte Pektose anzusehen sein. Diese wird durch Kochen mit Wasser, durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien, durch den Reifungsprozeß, sowie durch das in den Früchten vorhandene Ferment Pektase in Pektine und Pektinsäuren umgewandelt, in Körper, die zum Teil in Wasser löslich sind, zum Teil in Wasser nur aufquellen und das Gelatinieren der Säfte bedingen.

Die Pektinstoffe stehen zu den Oxycellulosen in Beziehung; sie unterscheiden sich von diesen außer durch das Fehlen der reduzierenden Gruppen besonders dadurch, daß sie neben den eigentlichen Cellulosegruppen noch Pentosengruppen enthalten, weil sie bei der Hydrolyse Arabinose und Xylose liefern und mit Phloroglucin und Salzsäure die violettrote Reaktion geben.

Die Pektinsäuren sind als Acidcellulosen (Cellulosesäuren) anzusehen.

Vergl. B. Tollens, Berl. Ber. 1901. **34**, 1434; ferner C. Wittmann. Über den Pentosengehalt unserer Obstfrüchte und anderer Vegetabilien. Ztschr. landw. Versuchsw. Österreich 1901. **4**, 131; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 987.

¹ Ann. de Chim. et de Phys. III. **61**, 233.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche einiger Obst- und Beerenfrüchte ist nach J. König folgende:

	Reinasche in der Trocken- substanz ⁰ / ₁₀₀	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Äpfel	1.44	35.68	26.09	4.08	8.75	1.40	13.59	6.09	4.32	—
Birnen } ganze	1.97	54.69	8.52	7.98	5.22	1.04	15.20	5.69	1.49	—
Kirschen } Frucht	2.20	51.85	2.19	7.47	5.46	1.98	13.97	5.09	9.04	1.35
Pflaumen, Fleisch	2.34	48.54	9.05	11.47	3.58	2.54	16.01	3.23	3.15	0.38
Erdbeeren	3.40	21.07	28.48	14.21	—	5.89	13.82	3.15	12.05	1.69
Stachelbeeren	3.39	38.65	9.92	12.20	5.85	4.56	19.68	5.89	2.58	0.75
Heidelbeeren	2.87	57.11	5.16	7.96	6.11	1.12	17.38	3.11	0.89	—

Die Asche der Heidelbeeren enthält bis 2% Manganoxhydroxydul.

Über den Borsäuregehalt einiger Obstsorten siehe E. Hotter, Landw. Versuchsstat. 1890. **38**, 437 u. Ztschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. **9**, 1. — Derselbe fand in verschiedenen (8) Obstsorten den Prozentgehalt der Asche an Borsäure, B(OH)₃, zu 0.06 bis 0.58.

Siehe ferner Ed. Hotter, Über den Gehalt an Pflanzennährstoffen in Äpfeln u. Birnen. Ztschr. f. landw. Versuchsw. in Österreich 1900. **3**, 583. — Balland, Zusammensetzung und Nährwert der hauptsächlichsten Früchte. Compt. rend. 1899. **129**, 622.

Das Obst wird teils roh, teils in gekochtem Zustande genossen; über die Verdaulichkeit desselben scheinen Versuche nicht vorzuliegen; jedenfalls ist dieselbe beim Genuß des gekochten Obstes eine bessere als beim Genuß rohen Obstes, weil im ersteren Falle den Verdauungssäften ein leichteres Eindringen in die Masse möglich ist. Bei träger Verdauung und tragem Stuhlgang wirkt Obstgenuß (Pflaumenmus, Apfelmus) günstig. Die Pflanzensäuren fördern die Verdauung und ersetzen nach A. Stutzer [Landw. Versuchsst. Bd. 257] die Salzsäure des Magens.

Untersuchung und Beurteilung. Unreifes Kernobst wird an der Farbe der Kerne erkannt, unreifes Stein- und Beerenobst an Farbe, Konsistenz und Geschmack der Proben.

Der Genuß von schimmeligem Obst kann gesundheitsschädlich wirken.

Über Obstfäulnis siehe J. Behrens, Centralbl. f. Bakt. II. 1898. **4**, 514. 547. 577. 635. 700. 739. 770. —

Samenfrüchte.

Die Samenfrüchte, auch Schalenobst genannt, unterscheiden sich von den übrigen Obstfrüchten durch einen hohen Gehalt an Nährstoffen. Zum Schalenobst gehören:

Die Haselnüsse von *Corylus avellana* und *C. tubulosa* L. (Cupuliferae); — die Wallnüsse von *Juglans regia* (Juglandaceae); —

die Kastanien von *Castanea vesca* (Cupuliferae); —
 die Mandeln von *Amygdalis communis* (Rosaceae); —
 die Paranüsse des tropischen Yuviabaumes, *Bertholletia excelsa*; —
 die Pistazien von *Pistacia vera* (Anacardiaceae); —
 die Erdnüsse, Erdeicheln, die trocknen, reifen Samen von *Arachis hypogaea* (Caesalpinaceae).

Die chemische Zusammensetzung einiger Samenfrüchte ist nach J. König (l. c. II, 500) folgende:

	Ana- lysen	Wasser	N-Substanz	Rohfett	Sonstige N-fr. Extraktstoffe
Haselnußkerne	2	7.11 (3.77—10.45)	17.41 (15.62—19.00)	62.60 (58.82—66.47)	7.22
Wallnußkerne	4	7.18 (4.32—10.85)	15.77 (14.10—17.19)	57.43 (48.65—63.77)	13.08 (4.16—16.10)
Mandeln, süße	4	6.02 (3.76—9.53)	23.49 (22.50—25.12)	53.02 (51.42—54.09)	7.84
Mandeln, bittere	1	5.50	34.36 ¹	42.80	?
Eßkastanie, ge- schält	5	7.34 (4.91—9.76)	10.76 (6.00—14.59)	2.90 (2.33—3.82)	73.04 (69.04—78.15)
Erdnuß, geschält	9	6.95 (2.75—15.61)	27.65 (23.66—31.12)	45.80 (37.84—51.51)	16.75

	Ana- lysen	Rohfaser	Asche	In der Trockensubstanz:	
				N-Substanz	Rohfett
Haselnußkerne	2	3.17	2.49 (1.83—3.10)	18.73 (16.23—21.22)	67.39 (65.70—69.07)
Wallnußkerne	4	4.59 (1.70—9.59)	2.00 (1.60—2.30)	16.99 (15.82—17.96)	61.87 (54.59—67.15)
Mandeln, süße	4	6.51	3.12 (2.86—3.70)	24.99 (23.90—26.25)	56.42 (50.82—57.82)
Mandeln, bittere	1	?	3.20	35.98	44.82
Eßkastanie, ge- schält	5	2.99 (2.40—3.36)	2.97 (2.32—3.42)	11.61 (6.64—15.75)	—
Erdnuß, geschält	9	2.21 (1.18—4.12)	2.64 (1.63—3.30)	29.71 (25.39—33.73)	49.22 (40.87—55.27)

Die Mandeln enthalten kein Stärkemehl, wohl Traubenzucker (3—5 %) und Dextrin; die bitteren 3—4 % Amygdalin, ein Glykosid und Emulsin (Synaptase), ein Ferment, welches das Amygdalin bei Gegenwart von Wasser in Bittermandelöl (Benzaldehyd), Dextrose und freie Blausäure spaltet.

Auch die Nüsse enthalten kein Stärkemehl; bei längerem Aufbewahren werden sie ranzig (Bildung von Fettsäuren). J. Nessler und v. Fellenberg³ fanden in drei Sorten Kastanien in Prozenten der Trockensubstanz 60.34 %, 60.44 % und 59.96 % Stärke bzw. in Zucker überführbare Stoffe.

¹ Mit 2.20 % Amygdalin. — ² 14.14 % sonstige N-freie Extraktstoffe und Rohfaser. — ³ Wochenbl. d. landw. Vereins Baden 1873, 94.

Von der N-Substanz der Erdnuß sind 4—5% in Form von Amiden vorhanden (König); an Stärke und Cellulose sind 13%, an Gummi und Zucker etwa 7% vorhanden.

Siehe auch H. Nördlinger, Über Erdnußgrütze, ein neues fett- und N-reiches Nahrungsmittel. Ztschr. f. angew. Chem. 1892, 689.

Die Zusammensetzung der Asche einiger Samenfrüchte zeigt folgende Tabelle:

	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
Wallnußkerne	31.11	2.25	8.59	13.03	1.32	43.70	—	—	—
Mandeln, süße	27.95	0.23	8.81	17.66	0.55	43.63	0.37	—	—
Eßkastanie, Kern	56.69	7.12	3.87	7.47	0.14	18.12	3.85	1.54	0.52

8. Gemüse- und Obstkonserven.¹

Frisches Gemüse und frisches Obst besitzt keine große Haltbarkeit; dasselbe wird daher konserviert, d. h. für längere Zeit haltbar gemacht. Dies Konservieren geschieht nach folgenden Verfahren:

1. Einfaches Trocknen und Pressen der Gemüse unter starkem Druck; Trocknen und Dörren des Obstes in Sonnen- oder künstlicher Wärme.

Solche Konserven werden hergestellt von C. H. Knorr in Heilbronn, von der Hohenloheschen Präservenfabrik, der bayrischen Obst- und Gemüsedörranstalt in Gundelfingen u. a.

Frische zerschnittene Gemüse werden in kochendes Wasser eingetaucht und dann auf Horden getrocknet, Obst wird vor dem Trocknen geschält und in Scheiben geschnitten. Um den Produkten die natürliche Farbe zu erhalten, werden sie auch statt in heißes Wasser in kaltes Wasser getaucht, das 2% doppelt-schwefligsauren Kalk enthält.

2. Sterilisieren nach Apperts Verfahren; Erhitzen und Aufbewahren unter Luftabschluß in Büchsen oder Gläsern, in Wasser für sich allein (grüne Bohnen, Erbsen, Spargel, Blumenkohl, Dunstobst etc.) oder unter Zusatz von etwas Kochsalz oder Zucker.

Die gereinigten Gemüse werden in Blech- oder Glasgefäße eingefüllt und mit Wasser übergossen; einige (Spargel, Blumenkohl etc.) erhalten einen geringen Zusatz von Kochsalz; Obst wird geschält und in den Gefäßen mit etwas Zuckerlösung übergossen. Die eingefüllten Büchsen oder Gläser werden dann in einer konzentrierten Salzlösung ganz allmählich (in 1½—2 Std.) bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt, dann hält man 20—25 Min. im Sieden, kühlt nun auf 60° ab und verschließt die Gefäße luftdicht (die Büchsen werden verlötet, die Gläser mit Korken gut verschlossen und mit Paraffin gedichtet).

Weil die Gemüse bei dieser Art der Konservierung leicht ihre grüne Farbe verlieren, werden sie (meist mit Kupfersalzen) gefärbt.

¹ Vergl. Ch. Heinzerling, Die Konservierung der Nahrungs- und Genußmittel. Halle 1884.

3. Einmachen in Salz, Essig, Zucker, Alkohol mit oder ohne Zusatz von Gewürzen.

Durch Einsalzen werden besonders konserviert: Weißkohl, Bohnen, Gurken etc.

Weißkraut und Bohnen werden zerschnitten und mit Kochsalz in Fässer eingestampft. Das Salz entzieht den Gemüsen durch Osmose Wasser; es bildet sich eine Salzlauge, welche zwar die Fäulnis, aber nicht die Tätigkeit des Milchsäurefermentes verhindert. Da aber die von dem Fermente gebildete Milchsäure ein Gift für die Milchsäurebakterien ist, sterben diese, wenn eine bestimmte Menge Milchsäure vorhanden ist, und Kochsalz und Milchsäure wirken nun als Antiseptikum und geben den beliebten angenehmen Geschmack des so entstandenen Sauerkrautes.

Vergl. R. Aderhold, Untersuchungen über das Einsäuern von Früchten und Gemüsen. Landw. Jahrb. 1899. 28, 69.

In Essig, meist unter Zusatz von Gewürzen, werden eingemacht: Gurken, rote Rüben, Kirschen, Zwetschen, Bohnen (Zusatz von Estragon, Gurkenkraut etc.).

Zum Einmachen von Gurken verwendet man starken Weinessig, in welchem die Früchte gekocht werden; ein Teil des durch das Kochen zu schwach gewordenen Essigs wird abgegossen und durch frischen, stärkeren Essig ersetzt.

Rote Rüben werden zuerst gekocht, dann mit Essig übergossen und unter Gewürzzusatz in Gefäßen aufbewahrt.

Mixed Pickles bestehen aus kleinen Gurken, jungen Zwiebeln, jungen Maiskolben, Möhrenschnitten, unreifen Vitsbohnschoten etc., die mit verschiedenem Gewürz gemischt in Essig eingelegt sind.

Obst wird am besten in Zucker, Essig, Alkohol mit oder ohne Zusatz von Konservierungsmitteln (Salizylsäure etc.) eingemacht (Behandlung mit wasserentziehenden und gährungshemmenden Substanzen, Aufbewahrung unter Luftabschluß. Die Zuckerlösungen entziehen den Fermenten auf osmotischem Wege das ihnen zur Existenz nötige Vegetationswasser).

Tadelloses, geschältes und gekerntes Obst wird in weithalsige, sorgfältig gereinigte Flaschen gebracht und mit auf 50—60° erhitzter Zuckerlösung übergossen (gleiches Gewicht Zucker und Obst). Man erhitzt dann meist noch 1—1½ Stunde und verschließt hermetisch (in noch heißem Zustande).

Früchte mit feinem Aroma (Erdbeeren, Himbeeren) werden nicht erhitzt, sondern lagenweise mit gestoßenem Zucker überschüttet und geschüttelt; der ausfließende Saft löst den Zucker; die Zuckerlösung aber nimmt die aromatischen Substanzen der Früchte auf. Über kandierte Früchte siehe auch Seite 276.

Beim Einmachen in Essig löst man vorher in diesem Zucker auf und gießt sodann über die Früchte.

Zum Einmachen in Alkohol ist etwa 30proz. Alkohol zu benutzen; bei höherem Alkoholgehalt tritt Wasserentziehung und Einschrumpfen der Früchte ein. Damit der Alkohol nicht zu viel aromatische Stoffe und Zucker extrahiert, setzt man vorher 8—10 $\frac{0}{0}$ Zucker zu. In Alkohol eingemachte Früchte werden in Frankreich „Chinois“ genannt.

Für die Konservierung von Obst kommen auch noch folgende Methoden in Betracht.

4. Aufbewahrung in kalten Räumen. Die günstigste Temperatur ist 2—4° C.; eine Aufbewahrung in dunklen Räumen ist zweckmäßig, um nicht durch Lichtzutritt die noch fortdauernde Kohlensäureausscheidung (Zersetzung von Zucker) zu beschleunigen.

5. Überziehen mit Paraffin, Kollodium etc., um das Eindringen von Fäulniskeimen und Sporen zu verhindern. Die Früchte werden in auf 65—70° erhitztes Paraffin getaucht, bis sie vollständig umhüllt sind; durch die Hitze wird auch ein großer Teil der den Früchten anhaftenden Pilze getötet.

Pilze werden meist durch Trocknen konserviert; Trüffeln werden auch in Olivenöl eingelegt.

Über die Bereitung der Fruchtsäfte, Gelees etc. siehe folgendes Kapitel.

Die **Zusammensetzung** der nur getrockneten und gepreßten Konserven entspricht, abgesehen von dem erniedrigten Wassergehalte, derjenigen der frischen Ware. Bei Anwendung von Einmachflüssigkeiten gehen leicht lösliche Stoffe aus den Konserven in die Flüssigkeit über und umgekehrt. —

Einige Analysen von Gemüsekonserven siehe bei M. Holtz, Apoth.-Ztg. 1885. 10, 179; H. Röttger, Chem.-Ztg. 1890. 14, 1140.

Untersuchung von Gemüse- und Fruchtkonserven.

1. **Prüfung auf Unverdorbenheit.** Hier kommt in Betracht: Schimmel- und Bakteriengehalt, Behaftetsein mit Käfern, Milben; eingetretene Gärung oder Fäulnis. Die Ursache der Verderbnis können sein: fehlerhafte Darstellung, ungenügende Sterilisierung, mangelhafter Verschluss, ungenügende Konzentration der Einmachflüssigkeiten (Essig, Zuckerlösung), Aufbewahrung von Dörrgemüsen in feuchten Räumen. —

Die Prüfung der Konserven auf ihre Beschaffenheit geschieht einerseits durch die Sinnesprüfung (Farbe, Geruch, Geschmack), andererseits durch mikroskopische Untersuchung der natürlichen wie der im Kulturkolben behandelten Substanz. Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich I, 20.

Das Verdorbensein des Inhaltes von Konservenbüchsen erkennt man vielfach schon daran, daß die Büchsen durch im Innern infolge eingetretener Gärung entwickelte Gase (Kohlensäure etc.) aufgetrieben sind.

Vergl. R. Aderhold, Notiz über die Verderber von Gemüsekonserven. Centralbl. f. Bakt. II. 1899. 5, 17.

2. Nachweis von Metallgiften. Hier ist zu prüfen: auf Kupfer und Nickel, die von einer absichtlichen Färbung mit Kupfer- oder Nickelsulfat oder von der Benutzung kupferner Kochgeschirre bei Herstellung der Konserven herrühren können;¹ auf Blei und Zinn, die aus den Einmachgefäßen, dem Büchsenmaterial,² aus Tongefäßen,³ aus Staniolverpackung,⁴ Gummidichtungen, von Lötstellen her aufgenommen sein können, besonders wenn der Inhalt der Büchsen in Gärung überging; auf Zink (in gedörrtem Obst, Apfelschnitten, von der Verwendung verzinkter Horden oder vom Bestreuen mit Zinkoxyd zur Erhaltung der weißen Farbe herrührend). Zink kann auch aus Gummidichtungen stammen. —

Blei läßt sich in Büchsenkonserven zuweilen in Form von Bleikügelchen (von der Lötung herrührend) mit der Lupe erkennen.⁵

Um Kupfer nachzuweisen und zu bestimmen, kann man die zerkleinerte Masse (etwas 50 g) in Porzellanschalen oder -tiegeln eintrocknen und veraschen, die Asche mit Salpetersäure ausziehen, die Lösung zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Salzsäure aufnehmen, Schwefelwasserstoff einleiten etc.

Vergl. K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. 1895. **24**, 1. 18. 73; 1896. **27**, 1. — V. Vedrödi, Chem.-Ztg. 1896. **20**, 584.

Für den Nachweis und die Bestimmung von Blei, Zinn und Zink empfiehlt sich die Verkohlung und Veraschung mit reinsten, konzentrierter Schwefelsäure unter Zuhilfenahme von Salpetersäure oder das Verfahren nach A. Halenke (siehe S. 239); bei einfacher Veraschung können Verluste entstehen.

Behufs Nachweis und Bestimmung des Zinks in Apfelschnitten trocknet und verascht man 50 g Apfelschnitten in einer geräumigen Platinschale vorsichtig,⁶ laugt die Kohle mit Salzsäure aus und brennt die rückständige Kohle weiß. Den salzsauren Auszug oxydiert man durch Erhitzen mit etwas chloresäurem Kali,⁷ verjagt das Chlor und fällt dann Eisen und Tonerde mit Ammoniak; diese Fällung mit Ammoniak wiederholt man (event. Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid). Das Filtrat wird essigsauer gemacht, erwärmt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das event. gefüllte, abfiltrierte Schwefelzink wird in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron wieder gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

Oder man trocknet ca. 50 g zerkleinerte Apfelschnitten im großen Porzellantiegel 3 Stunden lang bei 125°. Die erkaltete Substanz zerreibt man und mischt sie mit einem Gemenge von 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. = 1.31) und 10 ccm konz. Schwefelsäure. Die völlige Veraschung geschieht nun bei kaum beginnender Rotglut. Die Asche wird mit wenig Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade eingedampft. Der in Wasser gelöste Rückstand wird filtriert, mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert und mit Natriumacetat und Essigsäure die alkalischen Erden, Eisen und Phosphorsäure ausgefällt. Im Filtrate kommt

¹ Vergl. W. Reuß, Färben von Konserven. Berl. Ber. 1893. **26**, Ref. 977. — ² E. Ungar u. G. Bodländer, Ztschr. f. Hyg. 1887. **2**, 241; Erg.-Heft z. Centralbl. f. allg. Gesundheitspflege **1**, 49; — H. Bekurts, Apoth.-Ztg. 1896. **11**, 584. — ³ Apoth.-Ztg. 1897, 88. — ⁴ M. Holz, Apoth.-Ztg. 1898. **13**, 6. — ⁵ Vergl. R. Frühling, Ztschr. f. öff. Chem. 1898. **4**, 6. — ⁶ Ein Verlust an Zink ist nicht zu befürchten! — ⁷ Wichtig ist die völlige Zerstörung der organischen Substanz, anderenfalls mangelhafte Fällung des Zinks.

das Zink zur Fällung. (Das Schwefelzink muß event. zur völligen Befreiung von Eisen nochmals gelöst und gefällt werden).

Vergl. Janke, Bestimmung v. Zink in Nahrungsmitteln. Chem.-Ztg. 1896. 20, 800 (hier auch weitere Literatur). — K. B. Lehmann, Beiträge zur Bestimmung u. hyg. Bedeutung des Zinks. Arch. f. Hyg. 1897. 28, 291. — Ferner siehe: F. Wirthle, Chem.-Ztg. 1900. 24, 263 (Best. des Zinns u. Verbindungsform desselben in Konserven). — L. Laband, Elektrolyt. Best. v. Metallen in Nahrungsmitteln. Inaug.-Diss. München 1899 (gedruckt 1901). — Chr. Mebold, Best. v. Metallspuren in Nahrungs- u. Genußm. durch Elektrolyse. Inaug.-Diss. Würzburg 1901.

3. Nachweis von Konservierungsmitteln. Als Konservierungs- und Bleichmittel finden Anwendung Salizylsäure, Borsäure, Borate, lösliche Salze der schwefligen und unterschwefligen Säure, Fluorsalze, Formalin etc.

Über den Nachweis siehe unter „Fleisch“ und „Milch“.

Schweflige Säure erkennt man an dem Auftreten von Schwefelwasserstoff nach Zusatz von chemisch-reinem Zink und Salzsäure (blinde Versuche von der betreffenden Probe mit Salzsäure für sich allein, andererseits von Zink und Salzsäure für sich allein sind nebenher auszuführen). Die gewichtsanalytische Bestimmung erfolgt durch Destillation im Kohlensäurestrom.

4. Nachweis von Färbungsmitteln außer Kupfer und Nickel (Teerfarbstoffe).

Siehe bei „Fleisch“ und „Wein“.

5. Nachweis von Versüßungsmitteln.

a) Dextrinhaltiger Stärkesirup. Trennung der Früchte vom Saft. Feststellung des Gewichtes und Prüfung nach Kap. 9, 5 u. 6.

b) Künstliche Süßstoffe. Siehe Kap. 12.

6. Amtliche Anweisung zur Ermittlung des Rohrzuckergehaltes in Früchten, die unter Verwendung von Stärke Zucker verzuckert oder in Zuckerauflösungen eingemacht sind.

Siehe: Ztschr. f. analyt. Chem. 1901. 40. Amtliche Verordnungen und Erlasse 25.

Eine abgewogene Menge Substanz wird in einem Siebe oder auf einem Trichter von der Flüssigkeit befreit (Abtropfenlassen). Dann werden, nachdem bei Steinobst die Steine ohne Verlust vorsichtig entfernt und gewogen sind, die Früchte zuerst für sich allein, dann mit der vorhin abgetropften Zuckerlösung vier- bis fünfmal durch eine gut verzinnte Fleischhackmaschine geschickt.

200 g des so erhaltenen Breies werden mit 1 Liter destillierten Wassers verdünnt und unter häufigem Umschütteln 24 Stdn. an einem kühlen Orte stehen gelassen. Nach dem letzten Absetzen filtriert man 200 ccm durch ein großes Faltenfilter.

50 oder 100 ccm des Filtrates werden auf 500 ccm verdünnt und in je 25 ccm dieser Lösung der direkt reduzierende Zucker nach Meißl bestimmt.

Weitere 50 ccm des ursprünglichen Filtrates werden mit 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1.19) 5 Minuten bei 67–70° invertiert und nach Neutralisation auf 1 Liter verdünnt; in 25 ccm dieser Lösung wird nun der Gesamtzucker (nach Meißl) bestimmt.

Aus der Differenz der beiden Bestimmungen wird der Rohrzuckergehalt berechnet. Vergl. Kap. 9, 6.

7. **Verfälschung des verwendeten Essigs mit Mineralsäuren.** Siehe bei „Essig“.

8. Eine chemische Untersuchung der Konserven selbst auf ihre Bestandteile: **Wasser, Stickstoffsubstanz, Zucker, Fett, Rohfaser und Mineralbestandteile** wird selten notwendig sein. Wird ein solche verlangt, dann werden die getrockneten Waren nach entsprechender Zerkleinerung und Mischung direkt der Analyse unterworfen. Die in Salz- oder Zuckerlösungen, in Essig oder in Öl eingelegten Waren müssen durch Abtropfenlassen auf einem Sieb oder Trichter und Waschen mit entsprechenden Lösungsmitteln (Wasser, Äther) von dem Einmachmittel befreit, dann jene gewogen, getrocknet, zerkleinert und untersucht werden; andererseits wird auch die Einmachflüssigkeit für sich gewogen und untersucht.

9. **Bestimmung freier Säuren.** Man verteilt 10—20 g Substanz in Wasser und titriert abgemessene Teile der Lösung mit Normalnatronlauge (Tüpfeln auf Azolithminpapier). Der Befund wird als Acidität in Kubikzentimeter verbrauchter Normallauge auf 100 g Substanz angegeben.

Beurteilung der Gemüse- und Obstkonserven.¹

Getrocknete Gemüse und Früchte sollen einen reinen und frischen Geruch besitzen; verschimmelte, durch Insekten angefressene, mit Milben, Schmutz etc. behaftete Trockenfrüchte sind als verdorben zu beanstanden.

Konserven, in denen Fäulnisvorgänge (Gärung) eingetreten sind, müssen ebenfalls als verdorben angesehen werden; dieselben sind wahrscheinlich durch Ptomainbildung gesundheitsschädlich. Auf Konserven befindliche, leicht abhebbare Schimmelüberzüge sind, wenn die Konserven keine anderweitige Veränderung erfahren haben, kaum zu beanstanden. Da die Gemüse und Früchte im natürlichen oder nur gröblich zerkleinerten Zustande zur Konservierung gelangen, so ist eine Verfälschung der einzelnen Sorten, auch mit minderwertigem Material, nicht leicht möglich, weil sie schon an dem äußeren Aussehen erkannt würde.

Leichter zu bewerkstelligen und als Fälschung anzusehen ist die Beimengung minderwertiger oder gar giftiger Agaricus-Arten zu getrockneten echten Feldchampignons (*Agaricus campestris*), ferner die Beimengung von Kartoffelbovisten zu getrockneten Trüffeln. Beschädigten Trüffeln, die als schädlich gelten, wird durch Bestreichen mit gefärbter Erde ein besseres Aussehen verliehen. Dies ist ebenso wie die künstliche Grünfärbung von altem oder gebleichtem Gemüse als Verfälschung anzusehen. Auch das Färben von jungem, frischem, ursprünglich tadellosem Gemüse durch Zusatz von Kupfersulfat oder durch Kochen der Gemüse in kupfernen Kesseln behufs Erhaltung der ursprünglich grünen Farbe ist nach § 1 des Farbengesetzes vom 5. Juli 1887 nicht zulässig.

¹ Siehe Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 111.

Mit Rücksicht darauf, daß geringe Mengen Kupfer für den menschlichen Organismus relativ ungefährlich sind, daß Spuren von Kupfer in vielen Pflanzen von Natur aus enthalten sind, und endlich im Hinblick auf die Interessen der Konservenfabriken wird im Einverständnisse mit diesbezüglichen Erlassen der einzelnen Bundesstaaten (1896) ein geringer Kupfergehalt in den Konserven nicht beanstandet. Die freie Vereinigung bayr. Vertr. d. angewandten Chemie nahm 1892 in Regensburg einstimmig den Antrag an: „Auf Grund der seitherigen Erfahrungen ist ein Gehalt von 25 mg Kupfer in einem Kilo Konserven als der Gesundheit nicht schädlich zu erachten.“ Vergl. G. Wolfhügel, Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1887. 2. — A. Tschirch, Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtl. Chemie, Toxikologie u. Hygiene. Stuttgart 1893. — J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Augsburg 1891. — K. B. Lehmann u. J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chem. in Regensburg 1892. — A. Halenke, Ber. üb. d. 18. Vers. bayr. Chem. in Würzburg 1899. — V. Vedral, D. Kupfer als Bestandteil d. Sandböden in unseren Kulturgewächsen. Chem.-Ztg. 1893. 17, 1932. — K. B. Lehmann, Hyg. Studien über Kupfer. Arch. f. Hyg. 1895. 24, 1. 18. 73; 1896. 27, 1. — J. Brandl, Experim. Unters. über Wirkung, Aufnahme u. Ausscheidg. von Kupfer. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1896. 13, 104.

Auch Blei, Zinn, Zink oder deren Verbindungen dürfen in Konserven nicht vorkommen; hier ist wiederum zu berücksichtigen, daß wie Kupfer, so auch geringe Mengen von Zink in Gemüsen, Früchten und anderen Pflanzen vorkommen (aus zinkreichen [Galmei-] Böden aufgenommen).

Der künstliche Zusatz von löslichen Salzen oder Verbindungen dieser Metalle ist nach dem Farbensgesetz vom 5. Juli 1887 nicht erlaubt.

Siehe: L. Laband, Zur Verbreitung des Zinkes im Pflanzenreiche. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 489. — P. Kulisch, Zinkgehalt des in Deutschland hergestellten Dörrobstes. Ztschr. angew. Chem. 1898, 1015. —

Der öfter zu beobachtende, moiréartige Belag, die Schwarzfärbung der Innenwände von Blechbüchsen, die konservierte Spargel oder Erbsen enthielten, wird durch die in diesen Gemüsen, besonders den Erbsen enthaltenen, sehr leicht zersetzbaren Schwefelverbindungen — ein eingeführter Silberlöffel wird in kurzer Zeit schwarz (Ag_2S) — verursacht, welche unter Bildung von Schwefelzinn, dem mitunter eine Eisenverbindung beigemengt ist, auf den Zinnbelag einwirken. Sie ist nicht auf mangelhafte Verzinnung der Büchsen oder auf Einwirkung von Schwefel aus Gummidichtungen zurückzuführen.

Wenn die Konserven nicht auch verfärbt sind, ist eine Braun- oder Schwarzfärbung der Büchsenwandungen nicht zu beanstanden.

Vergl. H. Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 1894. 4, 87. — A. Rößing, Ztschr. anal. Chem. 1896. 35, 38.

Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 des Blei- und Zinkgesetzes vom 25. Juni 1887 entsprechen, d. h. sie dürfen nicht an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtst. mehr als 1 Gewichtst. Blei enthaltenden Metalllegierung verzinkt oder mit einer in 100 Gewichtst. mehr als 10 Gewichtst. Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet sein.

Der Zusatz von Konservierungsmitteln mit Ausnahme von Kochsalz, Essig und Zucker ist zu beanstanden; wenigstens soll die Verwendung anderer Konservierungsmittel nur gegen deutliche Deklaration gestattet sein.

Schweflige Säure ist auf alle Fälle zu beanstanden.

Über die Entstehung von Schwefelwasserstoff und Methylmerkaptan beim Kochen von Gemüsen siehe Niemann, Arch. f. Hyg. 1893. 19, 126.

Die Färbung mit Teerfarbstoffen und mit an sich nicht unschädlichen Färbemitteln ist zu beanstanden; die Färbung mit unschädlichen Farbstoffen ist nur dann erlaubt, wenn dadurch der Ware keine bessere Farbe bzw. keine bessere Beschaffenheit erteilt wird, als sie nach ihrer natürlichen Beschaffenheit besessen hat oder beanspruchen kann.

Die Verwendung von Saccharin oder anderen künstlichen Süßstoffen zur gewerbsmäßigen Herstellung von Konserven ist nach dem Gesetz vom 6. Juli 1898, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen, verboten.

Die Verwendung von Stärkezucker und Stärkesirup muß deklariert werden.

9. Fruchtsäfte und Gelees.

(Obskraut, Marmeladen, Pasten, Limonaden.)

Reine Fruchtsäfte¹ nennt man die aus zerquetschten Früchten ohne jeden Zusatz gewonnenen Flüssigkeiten; dieselben bilden das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Fruchtsäfte und Gelees des Handels und Haushaltes, wie auch der Obstweine.

Die Fruchtsäfte des Handels werden erhalten durch Einwirkung konservierender Agentien auf die reinen Fruchtsäfte. Als Konservierungsmethoden kommen in Betracht: Einkochen, Pasteurisieren, alkoholische Gärung, konservierende Zusätze (Alkohol, Zucker).

Zur Bereitung der Fruchtsäfte etc. werden die Früchte im rohen oder gekochten Zustande zerquetscht und entweder, nachdem sie eine gewisse Gärung durchgemacht haben (Himbeersaft etc.), oder auch ohne eine solche ausgepreßt oder zum freiwilligen Abfließen des Saftes hingestellt. Das Abgelaufene wird entweder in der Kälte mit Zucker versetzt oder mit Zucker eingekocht, wodurch man je nach dem Grade des Einkochens die dickflüssigen Fruchtsirupe oder die in der Kälte erstarrenden Gelees gewinnt.

Wird der Saft für sich eingekocht, so erhält man z. B. aus Süßäpfeln oder einer Mischung von Äpfeln und Birnen das sog. Apfelkraut oder Apfelmus, vielfach auch Apfelgelee genannt; aus Zuckerrüben wird auf gleiche Weise das Rübenkraut gewonnen.

Wird der Saft mit dem Fruchtfleische (die ganze Frucht) nach etwaiger Trennung von Steinen etc. mit oder ohne Zuckerzusatz verarbeitet, so erhält man breiige Marmeladen oder bei noch weiterem Einkochen die in der Kälte fest werdenden Pasten.

Durch die Gärung werden die in den fleischigen und saftigen Früchten vorhandenen Pektinstoffe, welche beim Einkochen des Saftes eine Gallertbildung

¹ Vergl. „Fruchtsäfte“ im Cod. alim. Austr.; Forschungsber. 1894. 1, 462.

hervorrufen würden, in Metapektinsäure umgewandelt, die weder durch Alkohol fällbar ist, noch mit Wasser oder Zuckerlösung gallertartig erstarrt.

Die frischen, zerdrückten Früchte (Kirschen, Himbeeren, Erdbeeren) werden in einem bedeckten Gefäße bei ca. 20° der Gärung überlassen. Gut ist es, etwa 2% Zucker zuzumischen. Nach einigen Tagen ist die Gärung beendet, was man daran erkennt, daß eine kleine filtrierte Probe, mit $\frac{1}{2}$ Volum 90 proz. Alkohol gemischt, nicht mehr getrübt wird. Der Saft wird nun mit Zucker (Rohr- oder Rübenzucker, auf 1 Gew.-T. Saft 1.4—1.6 T. Zucker) soweit eingekocht, als es zur Konservierung erforderlich ist. Weitere Zusätze finden nicht statt.

Die Gelees werden hergestellt, indem man die weichgekochten Früchte durch ein Sieb oder Tuch treibt und dann unter Zuckerzusatz einkocht. Die hier nicht beseitigten Pektinstoffe veranlassen das gallertartige Erstarren.

Limonaden sind Mischungen von Fruchtsäften mit Wasser und Zucker; Brauselimonaden enthalten noch Kohlensäure (Verwendung künstlichen Mineralwassers).

Vergl. E. Harnack, Pharm. Ztg. 1890, 399. — Lübeck, Ztschr. f. d. ges. Kohlen-Industrie 1895. 1, 353. 419. — A. Juckenack, Apoth.-Ztg. 1899. 14, 625.

Außer den in Vorstehendem schon berührten Grundstoffen der Fruchtsäfte gelten als weitere normale Bestandteile derselben noch geringe Mengen von Gewürzen (Vanille, Zimt etc.) und von Alkohol.¹

Als abnorme Beimengungen (Verunreinigungen, Verfälschungen) sind anzusehen: gesundheitsschädliche Metalle, Zusätze von Konservierungsmitteln (Salizylsäure, Benzoesäure, Borsäure, schweflige Säure, schweflig-saurer Kalk etc.), anorganischen und organischen Säuren, Stärkezucker und Stärkesirup, künstlichen Süßstoffen, künstlichen Aromastoffen, fremden Farbstoffen, gelatinierenden (Gelatine, Agar-Agar) und Schaum erzeugenden Mitteln (Saponin).

Die Fruchtsäfte (besonders der Himbeersaft) enthalten manchmal gar keinen echten Saft, sondern sind Fabrikate aus Zuckersirup, der mit dem betr. Fruchttäther parfümiert und mit organischen Farbstoffen gefärbt ist.

Obstkraut wird oft durch Zusatz billigerer Sirupe verfälscht (Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut, von Stärkesirup zu Rüben- und Obstkraut). Limonaden werden vielfach hergestellt durch Lösen von Zucker oder künstlichen Süßstoffen in kohlensäurehaltigem Wasser unter Zusatz der entsprechenden Farbstoffe und Geschmacksessenzen. Marmeladen werden hergestellt aus Preßrückständen (Himbeer- etc. Trester), Stärkesirup (bis 75%), Gelatine, Agar-Agar, organischen Säuren, künstlichen Fruchtessenzen und Teerfarbstoffen. Vergl. Look, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. 5, 359.

Die in neuerer Zeit in den Handel gelangten Geleeextrakte (K.P. Töllners Götterspeise, Dr. Ötters Puddingpulver, Dr. E. Cratos Puddingpulver etc.) bestehen aus Gelatine-, Gummi-, Stärkemehl- (Kartoffel-, Maisstärke), Zucker-, Wein- oder Zitronensäurepulver mit etwas Fruchttäther und Farbstoff. Vergl. Ztschr. öffentl. Chem. 1900. 6, 299; A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4,

¹ Vergl. J. Wolf, Methylalkohol in Fruchtsäften. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 391.

1130; A. L. Winton, A. W. Ogden u. W. L. Mitchell, 23. Jahresber. der Connecticut. Agric. Experim. Stat. 1899, New-Haven Conn. 1900, 112. — Ferner C. Amthor und J. Zink, Verfälschung v. Himbeersaft. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. 7, 130; G. Weinedel, Technik der künstl. u. natürl. Fruchtsaft- und Essenzenfabrikation. Pharm. Ztg. 1899. 44, 750. 759. 770.

J. König und M. Wesener¹ geben folgende **Zusammensetzung** reiner Proben von Obst-, Rüben- etc. Kraut:

	Wasser	Fruchtzucker (Dextrose)	Rohrzucker	N
Obstkraut (10 Proben)	34.88 (32.72—41.75)	52.94 (46.88—57.80)	2.77 (Spur—6.52)	0.200 (0.159—0.230)
Rübenkraut (5 Proben)	28.01 (26.46—28.69)	17.85 (13.67—22.64)	43.63 (37.76—51.09)	0.727 (0.51—0.92)
Möhrenkraut	31.19	40.30	12.64	0.612
Malzkraut	24.50	Maltose 50.77	—	0.516

	Äpfelsäure	Nichtzucker ²	Asche	P ₂ O ₅
Obstkraut (10 Proben)	2.264 (1.156—4.237)	5.23 (0.13—16.79)	1.92 (1.74—2.06)	0.160 (0.111—0.196)
Rübenkraut (5 Proben)	1.409 (0.282—1.688)	5.30 (2.70—7.60)	3.80 (3.07—4.48)	0.419 (0.319—0.537)
Möhrenkraut	2.363	7.60	5.85	0.481
Malzkraut	1.227	22.13	1.37	0.718

	K ₂ O	CaO	MgO	Drehung der Lösung 1:10
Obstkraut (10 Proben)	0.96 (0.87—1.14)	0.139 (0.100—0.170)	0.070 (0.049—0.110)	— 4.45° (— 3.57—5.49)
Rübenkraut (5 Proben)	1.49 (1.05—1.90)	0.104 (0.070—0.140)	0.201 (0.163—0.259)	+ 5.36° (+ 4.25—6.40)
Möhrenkraut	2.18	0.296	0.123	+ 0.45°
Malzkraut	0.22	0.104	0.232	+ 19.50°

Vergl. A. Kremla, Beiträge zur Kenntnis d. chem. Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenkunde 1893. 7, 365. — A. Einecke, Beitr. z. Kenntnis d. chem. Zus. v. Säften verschiedener Stachel-, Johannis- u. Erdbeeren. Landw. Versuchsst. 1896. 48, 131. — Truchon und Martin-Claude, Üb. d. Zus. gewisser Fruchtsäfte etc. Ann. chim. anal. 1901. 6, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 703. — Th. Wetzke, Zitronenlimonadenessenzen. Ztschr. öffentl. Chem. 1901. 7, 57.

Untersuchung der Fruchtsäfte etc.

1. **Wassergehalt bzw. Gehalt an Trockensubstanz.** Derselbe kann bei alkoholfreien Erzeugnissen durch Bestimmung der Trockensubstanz ermittelt werden. Ist Alkohol vorhanden, so ist derselbe zu

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1889. 28, 404. — ² = Differenz der Summe (Wasser + Zucker + Säure + Asche) von 100.

100. Jan 33% 2. 10/11

bestimmen und von der Summe der flüchtigen Bestandteile in Abzug zu bringen.

Eine direkte Bestimmung der Trockensubstanz kann durch Eintrocknen von 2—3 g des Erzeugnisses mit ausgeglühtem Seesand geschehen. (Vakuumtrockenschrank!)

Da beim Eindampfen von Fruchtsäften unter der Einwirkung der Fruchtsäuren stets eine Invertierung von Rohrzucker zu Invertzucker vor sich geht und hierdurch eine Erhöhung des Extraktgehaltes bewirkt wird, ist es geraten, in allen Fällen, in denen eine Säure und Rohrzucker enthaltende alkoholische Flüssigkeit vorliegt, den Extraktgehalt nicht durch direktes Eintrocknen oder durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes des Destillationsrückstandes zu bestimmen, sondern das spez. Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit aus der Differenz des ursprünglichen Gewichtes und den des Destillates zu berechnen und den entsprechenden Extraktgehalt den Tabellen von K. Windisch (Tab. VII am Ende des Buches) zu entnehmen.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 1899. 38, 35. — Ed. Späth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 104.

2. **Mineralstoffe.** In bekannter Weise in etwa 25 g Substanz.

3. **Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Kali.** Lösen der Asche von 25 g Substanz in Salzsäure, Auffüllen mit Wasser auf 250 ccm; in je 50 ccm werden die einzelnen Bestandteile in bekannter Weise bestimmt.

4. **Gesundheitsschädliche Schwermetalle.** Auf diese prüft man, wenn es sich um nicht flüchtige Metalle handelt, in der vorsichtig hergestellten Asche; anderenfalls ist eine Zerstörung der organischen Substanz auf nassem Wege vorzunehmen. Vergl. bei „Mehl“ und die reichsgesetzl. Vorschrift vom 10. April 1888 (siehe Kap. 13).

Kupfer kann qualitativ durch Eintauchen eines blanken Messers (24 Stdn.) in die Substanz erkannt werden.

5. **Optisches Verhalten** (in Lösung 1:10).

a) 10 g Sirup, Gelee etc. werden in ca. 80 ccm Wasser gelöst bzw. mit 80 ccm Wasser ausgelaugt, mit 10—20 ccm Bleiessig¹ versetzt, auf 100 ccm gebracht und filtriert. 75 ccm Filtrat werden mit festem phosphorsaurem Natron behandelt (zur Beseitigung des überschüssigen Bleies) und mit Wasser auf 82.5 ccm gebracht. Man filtriert und polarisiert die Lösung im 220 mm-Rohr.

b) Zum Zwecke der Inversion werden 50 ccm des polarisierten Filtrates mit 3 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 (38.8%) versetzt, auf 67—70° C. erwärmt und unter öfterem Umschütteln 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Man kühlt sofort ab, neutralisiert mit festem, kohlensaurem Natron², füllt auf 100 ccm auf und polarisiert im 220 mm-Rohr. Verdoppeln des Resultates!

¹ Zum Zwecke der Klärung und Ausfällung optisch aktiver Nichtzuckerstoffe.

— ² Event. Überschuß mit HCl auszugleichen.

Rechtsdrehung oder nur geringe Linksdrehung nach der Inversion deutet auf Anwesenheit von Stärkezucker.

Vergl. noch C. H. Wölf, Rep. anal. Chem. 1882. 2, 343. — A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1888, 700. — J. König u. M. Wesener, Ztschr. analyt. Chem. 1889. 28, 404. — Kyll, Chem.-Ztg. 1889. 13, 66.

6. Bestimmung der Zuckerarten. Von Zuckerarten ist in den hier in Betracht kommenden Produkten stets vorhanden Invertzucker, meist auch unveränderter Rohrzucker; war Stärkezucker (Stärkesirup) verwendet, so ist auch auf Dextrose, Dextrin und Maltose Rücksicht zu nehmen. 10 g Substanz werden in 1 Liter Wasser gelöst oder mit 1 Liter Wasser ausgelaugt; die Lösung wird filtriert.

Muß die Lösung entfärbt werden, so löst man 10 g in etwa 400 ccm Wasser, fällt mit Bleiessig und füllt auf 500 ccm auf; aus 400 ccm Filtrat wird das überschüssige Blei mit festem, phosphorsaurem Natron gefällt, dann wird auf 800 ccm aufgefüllt und filtriert.

Enthält die Substanz Alkohol, so dunstet man diesen nach vorhergehender Neutralisation der Flüssigkeit ab. Manchmal ist eine geringere Verdünnung als 1:100 angebracht; es ergibt sich das aus einer annähernden Extraktbestimmung.

a) Von diesem Filtrate (Lösung 1:100) dienen 25 ccm zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes nach Meißl. Siehe Tabelle IV am Schlusse dieses Buches.

b) Weiter werden 75 ccm obiger Lösung (1:100) mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 (38.8%) auf 67—70° erwärmt, 5 Minuten unter öfterem Umschütteln bei dieser Temperatur gehalten (invertiert), dann rasch abgekühlt, mit festem kohlensaurem Natron fast neutralisiert und auf 150 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lösung wird sodann der Gesamtzuckergehalt nach E. Meißl bestimmt.

Die vor der Inversion gefundene Zuckermenge, auf 100 g Substanz berechnet, zieht man von der nach der Inversion gefundenen ebenso berechneten ab. Der Rest, mit 0.95 multipliziert, gibt die Menge des in 100 g Substanz enthaltenen Rohrzuckers. — Geringe Mengen mit dem Rohrzucker invertierten Dextrins bleiben hier unberücksichtigt.

c) Zur Bestimmung von Dextrin versetzt man weitere 75 ccm obiger Lösung mit 7.5 ccm HCl vom spez. Gew. 1.125¹ und erhitzt 3 Stunden am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Natronlauge (300 g in 1 Liter) fast neutralisiert, event. filtriert und mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. In 25 ccm dieser Lösung wird nun der Zuckergehalt nach Allihn bestimmt. Tabelle III am Ende dieses Buches.

Von dem jetzt erhaltenen Gesamtzucker zieht man den nach b) gefundenen ab und multipliziert den Rest mit 0.9, um die vorhanden gewesene Menge Dextrin zu finden.

¹ Oder 6 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19.

Vergl. noch: L. K. Boseley, Die Analyse von Marmeladen. Analyst 1898. 23, 123; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 159.

7. Säuregehalt. 100 oder 200 ccm der Lösung 1:10 werden unter Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali titriert und die Säure als Äpfelsäure berechnet. Bei Zitronensaft berechnet man auf Zitronensäure. 1 ccm $\frac{1}{10}$ N-Alkali = 0.0067 g Äpfelsäure oder 0.0070 g Zitronensäure.

8. Stickstoffgehalt. Der Stickstoff wird nach Kjeldahls Verfahren in 3—5 g, event. getrennt im löslichen und unlöslichen Anteil der Substanz bestimmt.

9. Alkoholbestimmung. Ist eine solche nötig, so geschieht sie nach der Destillationsmethode wie bei „Wein“.

10. Konservierungsmittel (Salizylsäure, Benzoesäure, Borsäure, schweflige Säure etc.). Vergl. bei „Fleisch“, „Milch“, „Wein“.

Ed. Späth (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 717) bestimmt die Salizylsäure in Fruchtsäften quantitativ wie folgt: 50—100 ccm dreifach verdünnter Saft werden mit Schwefelsäure angesäuert und zweimal mit je 75 ccm Äther tüchtig ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden sodann durch Schütteln mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser von beigemengtem Farbstoff, Saft etc. befreit. Der abgetrennte Äther wird im Wasserbade bei 40—45° abdestilliert, der Rückstand mit wasserfreiem Äther aufgenommen und in ein gewogenes Kölbchen filtriert. Nach Verdunsten des Äthers (zuletzt Einblasen von Luft) hinterbleibt etwa vorhandene Salizylsäure in fast reinen Kristallen. Man läßt noch einige Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und wiegt.

Siehe noch: O. Langkopf, A. Conradi, J. E. Geroch, A. Klett, Nachw. von Salizylsäure bei Gegenwart von Zitronensäure. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 468 u. f.

11. Prüfung auf künstliche Süßstoffe. Siehe Kap. 12.

12. Nachweis künstlicher Farbstoffe. Nach den bei „Wein“ angegebenen Methoden. 478

Siehe auch: A. v. Asboth, Chem.-Ztg. 1894. 18, 1276. — M. Riegel, Pharm.-Ztg. 1897. 42, 247. — Ed. Späth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 633. — W. Kaupitz, Pharm. Ctrlh. 1900. 41, 665. — G. Halphen, Ann. chim. anal. 1900. 5, 177; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 702. — A. L. Winton, Journ. Amer. Chim. Soc. 1900. 22, 582; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 989. — K. Windisch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 817. — O. Langkopf, Pharm. Ctrlh. 1900. 41, 421.

13. Nachweis und Bestimmung von Weinsäure.

Siehe das Verfahren von Halenke und Möslinger (bei „Wein“). Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 263.

14. Nachweis von Zitronensäure.

Siehe bei „Wein“. Vergl. W. Möslinger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 2, 105.

15. Nachweis von Saponin (in Limonaden).

Siehe: Frehse, Journ. Pharm. Chim. 1899 [6]. 10, 13; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 938; ferner Journ. Pharm. Chim. 1899 [6]. 10, 347; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 365. —

16. Nachweis von Gelatine und Agar-Agar in Gelees und Marmeladen.

a) Die Gegenwart von Gelatine gibt sich durch einen höheren Gehalt der Gelees und Marmeladen an Stickstoff zu erkennen. Nach A. Bömer¹ fällt man die konzentrierte Lösung der Substanz mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols und bestimmt in dem getrockneten Niederschlag den Stickstoffgehalt. Bei Zusatz von Gelatine ist dieser Niederschlag erheblich reicher an N wie bei reinen Produkten.

Vergl. E. Beckmann, Forschungsber. 1896. **3**, 324. — O. Henzold, Ztschr. öffentl. Chem. 1900. **6**, 292.

b) Zum Nachweise von Agar-Agar² kocht man die Gelees mit 5 proz. Schwefelsäure, fügt einige Kristalle Kaliumpermanganat hinzu und läßt absitzen. War Agar-Agar vorhanden, so finden sich bei der mikroskopischen Betrachtung in dem Bodensatz zahlreiche Arten von Diatomeen (G. Marpmann³).

17. Botanisch-mikroskopische Untersuchung. Diese ist bei Marmeladen vorzunehmen. Sie dient dazu, um aus den vorhandenen Samen auf die Natur der verwendeten Beeren einen Schluß zu ziehen, event. auch eine Beimischung von gelben und weißen Rüben, Tomaten etc. nachzuweisen. Vergl. G. Marpmann, Ztschr. angew. Mikroskopie 1896. **2**, 97.

Beurteilung.⁴

1. Für die Beurteilung von Fruchtsäften, Marmeladen etc. ist vor allem das optische Verhalten wichtig, ferner der Gehalt an Invertzucker und an Rohrzucker.

Ein Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung (Gehalt an Invertzucker), vermehrt den Gehalt an Rohrzucker, Stickstoff, Phosphorsäure und Kali.

Ein Zusatz von Stärkesirup oder Maltose zu Obstkraut bewirkt Umkehrung der Links- in Rechtsdrehung, ebenso bei Zusatz zu Rübenkraut (hier noch gleichzeitige Erhöhung des direkt reduzierenden Zuckers).

Reines Obstkraut in 10 proz. Lösung dreht im Laurentschen Halbschattenapparat (200 mm-Rohr) mindestens -4° , Rübenkraut mindestens $+5^{\circ}$. Vergl. A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1888, 700.

Über die Unterschiede zwischen Obstkraut und Rübenkraut im Gehalte an Invertzucker, Rohrzucker, Stickstoff etc. siehe die Tabelle S. 290.

2. Abnorme Beschaffenheit (Verdorbenheit, Schimmelbildung, Angebranntsein, Übergang in Gärung etc.) lassen sich an dem Aussehen und dem Geschmacke erkennen.

3. Die Anwesenheit von gesundheitsschädlichen Metallen und künstlichen Süßstoffen, sowie von Konservierungsmitteln (schweflige Säure,

¹ Chem.-Ztg. 1895. **19**, 552. — ² Agar-Agar wird aus Meeresalgen gewonnen. — ³ Ztschr. angew. Mikrosk. 1896. **2**, Heft 9. — ⁴ Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 108.

Borsäure, Salizylsäure, Benzoesäure etc.) ist zu beanstanden. Zu beachten ist jedoch, daß viele Früchte einen geringen natürlichen Borsäuregehalt haben, daß Himbeeren und Erdbeeren Salizylsäure enthalten, Preiselbeeren einen natürlichen Benzoesäuregehalt aufweisen.

Siehe betr. d. Borsäuregehaltes: E. Hotter, Landw. Versuchsst. 1890. 38, 437; Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. 9, 1; H. Jay und Dupasquier, Compt. rend. 1895. 121, 260. 896; K. Windisch, Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1898. 14, 391. — Betr. des Salizylsäuregehaltes siehe: R. Hefelmann, Ztschr. öffentl. Chem. 1897. 3, 171; L. Portes u. A. Desmoulières, Ann. chim. analyt. 1901. 6, 401; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 468; K. Windisch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 653. — Über Benzoesäure in Preiselbeeren siehe E. Mach u. K. Portele, Landw. Versuchsst. 1890. 38, 68. —

4. Ein Zusatz von organischen Säuren (Weinsäure, Zitronensäure), von Stärkezucker, Stärkesirup, künstlichen Aromastoffen, sowie fremden Farbstoffen zu Fruchtsäften, Gelees, Marmeladen und Pasten, die als rein bezeichnet oder mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart belegt sind, ist unstatthaft. Bei den als „Obstkraut“ bezeichneten Erzeugnissen soll auch ein Zusatz von Rohrzucker deklariert werden.

5. Ein Zusatz von gelatinierenden Stoffen (Gelatine, Agar-Agar etc.) ist nur bei Gelees aus solchen Früchten statthaft, deren Saft bei geeignetem Einkochen mit Zucker nicht von selbst gallertartig erstarrt. Bei Himbeer-, Johannisbeer-, Apfelgelee etc., sowie bei Gelees mit der allgemeinen Bezeichnung „Fruchtgelee“ oder dergl. ist ein Zusatz gelatinierender Mittel zu deklarieren.

6. Wenn Limonaden oder Brauselimonaden die Bezeichnung einer bestimmten Frucht führen, z. B. als Himbeerlimonade oder-Brauselimonade bezeichnet sind, so gelten dafür die unter 4 angegebenen Bestimmungen.

Siehe noch: E. v. Raumer, Welche Anforderungen sind an die in Verkehr kommenden Fruchtsäfte u. Limonaden zu stellen? Forschungsber. 1894. 1, 462. — E. Utescher, Über Himbeersirup. Apoth.-Ztg. 1894. 9, 957. — W. Raßmann, Zur Beur. d. Fruchtsäfte etc. Ztschr. öffentl. Chem. 1897. 3, 213. — W. Fresenius u. J. Mayrhofer, Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahr.- u. Genußmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 35. 279. — J. König, Zur Frage d. unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups f. d. Bereitung von Nahrungsmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 217. — Neumann Wender u. Gregor, Unters. u. Beur. von Limonaden-essenzen. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 449. — Ed. Späth, Über Fruchtsäfte. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 97. — R. Sendtner, Zitronensäfte des Handels. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 1133.

10. Zucker.

1. Rohrzucker (Rübenzucker).

Rohrzucker, Saccharose, im gewöhnlichen Leben kurzweg als „Zucker“ bezeichnet, findet sich in größerer Menge im Saft des Zuckerrohres (*Saccharum officinarum*), der Zuckerrübe (*Beta vulgaris*), der

Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*), des Zuckerahorns, der Palmen etc. Für die technische Gewinnung desselben kommt hauptsächlich nur das Zuckerrohr (in den Tropen) und die Zuckerrübe (in Deutschland) in Betracht. Während früher nur der aus dem Zuckerrohr gewonnene Zucker Verwendung fand, hat seit dem Anfange des 19. Jahrhunderts der „Rübenzucker“ dem indischen „Kolonialzucker“ erfolgreich Konkurrenz gemacht.

Von 6 Mill. Tonnen Zucker, die jährlich im ganzen erzeugt werden, sind etwa 3.5 Mill. t aus Rüben, 2.5 Mill. t aus Rohr gewonnen worden. Aus Dattelpalmen werden in Ostindien etwa 14000 t, aus Zuckerahorn in Nordamerika etwa 20000 t Zucker gewonnen.

Fabrikation des Zuckers.

1. Rübenzucker.

Die Gewinnung des Zuckersaftes aus Rüben geschah früher allgemein durch Auspressen oder Ausschleudern der gewaschenen und zu einem Brei zerkleinerten, jetzt fast nur mehr durch systematisches Auslaugen (Diffusion) der mittels Schnitzel- oder Schneidemaschinen zu dünnen, 1—1.5 mm dicken Scheiben zerschnittenen Rüben mit Wasser von ca. 50° C. in zylindrischen, aus Eisenblech hergestellten Gefäßen von etwa 2.0—2.5 m Höhe und 1 m Durchmesser, den sog. Diffuseuren. Die in den Zellen eingeschlossene Zuckerlösung diffundiert durch die Zellwände in das umgebende Wasser, wogegen Wasser von außen in die Zellen wieder eintritt (Endosmose, Dialyse).

Die ausgelangten Schnitzel mit ca. 5% Trockensubstanz und 0.2—0.4% Zucker werden ausgepreßt und als Futter verwendet.

Zur Reinigung des Saftes, der neben beträchtlichen Mengen von anorganischem und organischem Nichtzucker 8—10% Zucker enthält, wird derselbe in Kästen aus Eisenblech mittels geschlossener Dampfschlangen erhitzt (ein Teil der Eiweißstoffe gerinnt), dann mit Ätzkalk (2—3% vom Rübengewicht) versetzt (Scheidung) und nun mit Kohlensäure behandelt (Saturation). Der Kalk bindet die freien, den Zucker invertierenden Säuren, fällt Phosphorsäure, Oxalsäure und andere organische Säuren ganz oder teilweise, ferner Eisenoxydul und Magnesia (Alkalien bleiben in Lösung), einen Teil der Eiweißkörper, während ein anderer Teil unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird, endlich auch die suspendierten Bestandteile und Farbstoffe. Der Zucker wird in lösliches Monocalciumsaccharat übergeführt. Die eingeleitete Kohlensäure bindet den überschüssigen Kalk und zersetzt wieder das Calciumsaccharat.

Den filtrierten bzw. abgepreßten Saft versetzt man nochmals mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % Kalk, erhitzt, sättigt mit Kohlensäure bis auf 0.04% Alkalität und filtriert durch Filterpressen.

Diese sog. Schlamm saturation hat die früher übliche, auf die Saturation folgende kostspielige Filtration über Knochenkohle überflüssig gemacht; statt derselben wird noch eine Nachsaturation mit schwefliger Säure ausgeführt (Fällung des noch vorhandenen Kalkes als Sulfit, Entfärbung; zugleich wird aber ein Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert).

[Der abgepreßte Scheideschlamm wird als Dünger benutzt: 100 T. Trockensubstanz enthalten ca. 40% CaO, 1% P₂O₅, 0.5% N und etwas Kali.]

Der gereinigte Saft (Dünnsaft von ca. 9° Brix) wird in Verdampfapparaten auf ca. 50° Brix konzentriert; nach abermaliger Filtration durch Filterpressen und vorsichtiger Neutralisation der wieder vermehrten Alkalität folgt das Verkochen des „Klärseels“ im Vakuum, wodurch ein teilweise kristallisierender Sirup mit 80—85% Zucker erhalten wird (Kochen auf Korn; die Abscheidung von

Kristallen erfolgt schon im Vakuum). Beim Abkühlen der Masse in Kästen wird die Kristallisation noch vervollständigt. Zerkleinern der Kristalle in Misch- oder sog. Maisch-Apparaten unter Zusatz von etwas Sirup; Ausschleudern des Rohzuckers (1. Produkt). Der ausgeschleuderte (Grün-)Sirup wird wieder soweit eingekocht, daß er eine heißgesättigte Zuckerlösung darstellt (Blank-Kochen); beim Stehenlassen (14 Tage) liefert er wieder Kristalle (2. Produkt); Ausschleudern derselben. Der nun gewonnene Sirup gibt bei nochmaligem Verkochen und Stehenlassen (mehrere Monate) noch ein 3. Produkt, der von diesem geschiedene Sirup ist die sog. Melasse, die zwar noch ca. 50% Saccharose enthält, aber wegen ihres großen Gehaltes an Salzen (Kalisalze, Salpeter) kein Auskristallisieren gestattet.

Die festen Rübenroh Zucker teilt man ein in Ersterzeugnisse und Nacherzeugnisse. Erstes Erzeugnis hat 94—98 Polarisation (Saccharose), 0.7—2.5% Wasser, 0.5—1.6% Asche; Nacherzeugnisse zeigen 87—96 Polarisation, 1.3—4% Wasser, 1.2—3.5% Asche.

Der Rohzucker wird in den Raffinerien nochmals in Wasser gelöst und über Knochenkohle filtriert; die Zuckerlösung wird dann eingedampft und durch Schleudern, Decken (Verdrängen des Sirups aus den in Hutformen befindlichen Broten durch Übergießen mit reiner Zuckerlösung, der „Deckkläre“) und Absaugen (Abnutschen) vom anhängenden Sirup (Melasse) befreit.

Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man verschiedene Zuckerarten; am reinsten sind: Raffinade, Kristallfarina, Kandis und Saftmelis, welche 99.9% Zucker enthalten; weniger rein sind Lumps, Farinamehl, Würfelzucker und gemahlener Zucker, welche bis zu 1% Nichtzucker einschließen.

Das Entzuckern der Melasse, welche noch ca. 50% Zucker enthält, und früher zur Herstellung von Spiritus diente, kann durch Dialyse derselben gegen Wasser durch Pergamentpapier geschehen (Osmose-Verfahren von Dubrunfaut).

Die neueren jetzt meist angewendeten Verfahren gehen darauf hinaus, den Zucker an Kalk oder Strontium zu binden und den gebildeten Saccharaten mit Wasser oder Alkohol die leichter löslichen Beimengungen der Melasse zu entziehen.

Bei dem in eigenen Anstalten ausgeführten, verbreitetsten Strontiumverfahren wird die Masse mit 3 Mol. Strontiumhydrat gekocht; es fällt Strontiumbisaccharat, das in Nutschen abgesaugt und mit heißer Strontianlösung gewaschen wird. Durch Behandeln mit kaltem Wasser von 15° C. wird Monostrontiumsaccharat gelöst und Strontiumhydrat abgeschieden; letzteres wird abgeschleudert, die Lösung mit Kohlensäure vom Strontium befreit und eingedampft.

Scheibler und Seyffert mischen Melasse mit feingemahlenem, ungelöschem Kalk und waschen die beim Löschen des Kalkes fest gewordene, poröse Masse mit 35 Proz. Alkohol aus. Das ungelöste Tricalciumsaccharat wird durch Kohlensäure zersetzt etc. (Elutionsverfahren).

Steffen fällt mit einem großen Überschuß von Kalk und wäscht mit Wasser aus (Ausscheidungs- oder Substitutionsverfahren).

Die Melassezucker enthalten neben Saccharose häufig Raffinose. Die Raffinose (Melitriose) ist stärker rechtsdrehend als Rohrzucker, reduziert Fehling'sche Lösung nicht, gärt aber leicht mit Hefe.

Die bei der Zuckerfabrikation ursprünglich gewonnenen oder weiter bearbeiteten Abläufe (flüssige Zucker; Sirup, Melasse) teilt das deutsche Zuckersteuergesetz in solche, deren Quotient, d. h. prozentualer Zuckergehalt in der Trockensubstanz unter oder über 70 liegt; erstere unterliegen nicht der Zuckersteuer (14 Mark für 100 kg Nettogewicht). Als Quotient gilt derjenige Prozentsatz des Zuckergehaltes, welcher sich auf Grund der Polarisation oder des chemisch ermittelten Zuckergehaltes und des spezifischen Gewichtes nach Brix berechnet.

$$\text{Quotient} = \frac{100 \times \text{Polarisationsgrade (oder \% Zucker)}}{\text{Brix-Grade}}$$

Die Sirupe des Handels sind entweder sorgfältig durch Filtration gereinigte Abläufe von Kandisfabriken, Melasseentzuckerungen, Raffinerien, selten von Rohrzuckerfabriken, oder Gemische dieser Sirupe mit Stärkezuckersirup.

Invertierte reine Raffinade kommt als flüssiger Invertzucker oder flüssige Raffinade in den Handel (Zuckerfabrik Maingau in Hattersheim bei Frankfurt). Solche invertzuckerhaltige¹ Lösungen finden in der Likörfabrikation, sowie zur Herstellung von Kunsthonig und zum Verschnitt von Naturhonig Verwendung, werden außerdem auch zur Weinverbesserung empfohlen.

2. Zucker aus Zuckerrohr. Kolonialzucker.

Der Saft des Zuckerrohres enthält 12–22, im Mittel 18% Zucker, die Ausbeute beträgt aber nur gegen 7%, da etwa $\frac{1}{3}$ des Saftes in dem ausgepressten Rohr zurückbleibt, weitere 5–6% bei der Läuterung und in der Melasse verloren gehen.

Der aus dem in Rohrmühlen zerkleinerten frisch geschnittenen Rohr² durch Auspressen gewonnene Saft wird zur Abscheidung von Sand etc. eine Stunde lang stehen gelassen, dann mit Kalkmilch (0.2–0.3 kg Kalk auf 100 Liter Saft) aufgekocht. Pflanzenfasern, Eiweißstoffe etc. treten hierbei als Schaum an die Oberfläche und werden abgeschöpft. Die von dem Ausgeschiedenen getrennte Zuckerlösung wird eingekocht, wobei stets noch Ausscheidungen stattfinden, die beseitigt werden. Die geklärte Lösung kocht man dann bis zum Auskristallisieren ein, läßt erkalten und die ausgeschiedenen Kristalle in mit Siebböden versehenen Gefäßen abtropfen. Der so gewonnene Zucker enthält viel Invertzucker, Karamel und durch Gärung gebildete Ätherarten, besitzt daher einen aromatischen Geschmack. — Das ausgepresste Rohr (Bagasse) dient als Heizmaterial, dessen Asche als Düngemittel.

In neuerer Zeit gewinnt man den Zucker auch nach der Rübenzuckerfabrikation angepaßten Methoden (Diffusion, Scheidung und Saturation, Verdampfen im Vakuum, Ausschleudern etc.), allein auch diesem Verfahren stehen gewichtige Hindernisse im Wege (rasches Stumpfwerden der Messer, verminderter Brennwert der stärker entzuckerten Bagasse, dünnere Säfte).

Siehe auch: J. Walter Leather, Die Zusammensetzung des indischen Zuckerrohres und Rohrzuckers. Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. 17, 202; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 512.

Kandiszucker wurde ursprünglich nur aus Kolonialzucker gewonnen, jetzt wird derselbe auch aus Rübenzucker bereitet, die braune Sorte dabei mit Kolonialsirup oder Couleur gefärbt. Die eingedampfte Zuckerlösung wird in kupferne Nöpfe (Potten) gebracht, deren Wände zum Durchziehen von Fäden mit Löchern versehen sind. Die Potten bleiben drei Tage bei 60° stehen, dann läßt man abkühlen und, nachdem die Kristalldecke durchstoßen ist, den Sirup abfließen. Die Kristalle werden mit Wasser abgespült.

Die Melasse, der Kolonialsirup mit ca. 50% Saccharose schmeckt angenehm (siehe oben) und wird direkt als Genußmittel, in Konditoreien etc., verwendet, auch auf Spiritus und Rum verarbeitet.

Siehe noch: Edm. O. von Lippmann, Die Entwicklung der deutschen Zuckerindustrie von 1850–1900. Festschr. z. 50jähr. Bestande des Vereins der deutschen Zuckerindustrie. Leipzig 1900. —

Über Ransons Verfahren zur Reinigung der Zuckersäfte siehe Ztschr. Ver. deutsch. Zuckerind. 1898, 211; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 835. —

¹ Ein vom Verf. analysiertes Produkt enthielt 39.7% Invertzucker und 33.5% Rohrzucker. — ² Wird das geschnittene Rohr nicht sofort verarbeitet, so tritt Verlust (Inversion und Gärung) ein.

Untersuchung des Rohrzuckers.

1. **Bestimmung des spezifischen Gewichtes** (in Sirupen und Melassen). Diese erfolgt nach der Vorschrift der Anlage A der Ausführungsbestimmungen zum deutschen Zuckersteuergesetz oder durch Ermittlung desselben im Pyknometer und Umrechnung in Brixgrade.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes des unverdünnten Sirups bedient man sich des nebenstehenden Pyknometers (Fig. 12), dessen eingeschliffener Glasstopfen eine etwa 2 cm lange Kapillaröffnung besitzt, und dessen Rauminhalt etwa 100 ccm beträgt.¹

Beispiel. Pykn. + H₂O bei 17.5° = 150.768

Pyknometer = 42.955

Wasser = 107.813

Pykn. fast mit Sirup gefüllt = 177.9826

Pyknometer = 42.9550

Sirup = 135.0276

Pykn. + Sirup mit Wasser aufgefüllt = 192.0634

Pykn. + Sirup = 177.9826

Nachgefülltes H₂O = 14.0808

135.0276

Spez. Gewicht = $\frac{135.0276}{107.813 - 14.0808} = 1.4405$, entsprechend 83.6° Brix

nach Tab. VIII am Schlusse dieses Buches.

Wurden die Wägungen nicht bei der Normaltemperatur 17.5 vorgenommen, so ist nach Tab. IX eine Korrektur anzubringen.

2. Bestimmung des Wassergehaltes.

Von Raffinade und Rohzucker werden 8—10 g fein gepulvert, von Sirupen und Melassen 2—3 g mit ausgeglühtem Sand oder mit Bimsstein gemischt und bei 105—110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Von den in Betracht kommenden Zuckerarten besitzen nur die Saccharose, sowie Milchzucker, Maltose und Raffinose beim Trocknen in höherer Temperatur genügende Beständigkeit, um eine genaue Wasserbestimmung ausführen zu können. Invertzucker und Glukose sind bei höherer Temperatur leicht zersetzlich, indem sie selbst Wasser aus dem Molekül abspalten. Bei Invertzucker enthaltenden Produkten — Rübenrohrzucker und Sirupe sind in der Regel frei von Invertzucker, Kolonialerzeugnisse aus Zuckerrohr enthalten denselben oft in großer Menge — ist daher die Wasserbestimmung ungenau; man stellt sich deshalb besser eine Lösung des Zuckers her, bestimmt dessen spezifisches Gewicht und entnimmt der Tabelle von K. Windisch (Tab. VII) den Zuckergehalt.

Oder man bestimmt die scheinbare Trockensubstanz und den scheinbaren Wassergehalt unter Benutzung der Brixspindeln (Anlage A, 2a der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896; siehe K. v. Buchka, Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche, S. 96). — In einem tarierten Becherglase werden 200—300 g des zu untersuchenden Zuckerablaufes abgewogen; man löst den Ablauf durch Zusatz von heißem, destilliertem Wasser,



Fig. 12.

¹ Das Einfüllen des Sirups in das Pyknometer geschieht mittels eines Trichters, der mit einem Glasstab verschließbar ist. Um fremde Bestandteile (Holz etc.) zurückzuhalten, sieht man den Sirup durch ein Drahtnetz.

läßt erkalten und gibt (auf der Wage) noch so viel destilliertes Wasser hinzu, bis das Gewicht des im ganzen zugesetzten Wassers gleich dem Gewichte der verwendeten Menge des Zuckerablaufes ist. Man mischt gehörig, füllt mit der Flüssigkeit den zur Vornahme der Spindelung bestimmten Glaszylinder, senkt die Brixspindel vorsichtig ein und liest den Saccharometergrad ab.

Die an der Spindel abgelesenen Grade gelten nur für die Normaltemperatur von 17.5° C. Besitzt die Flüssigkeit nicht diese Temperatur, so müssen die abgelesenen Grade, nachdem die wirkliche Temperatur an dem in dem Bauche der Spindel angebrachten Thermometer ermittelt ist, nach Maßgabe der Tab. IX am Schlusse dieses Buches berichtigt werden.

3. Bestimmung des Aschengehaltes.

Von Raffinade werden 10 g, von Rohrzucker, Sirupen und Melassen ca. 3 g in einer Platinschale getrocknet, dann mit reiner konz. Schwefelsäure durchfeuchtet, nach einigen Minuten über möglichst großer Flamme erhitzt und schließlich im Muffelofen weiß gebrannt. (Vorsicht, Blähen des Zuckers!) Von dem Resultat ist $\frac{1}{10}$ in Abzug zu bringen (Scheibler).

Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 93. Die Asche des Rübenzuckers enthält neben wenig Natronsalzen hauptsächlich Kalisalze, vorzugsweise Karbonate der Alkalien; die Asche des Rohrzuckers ist reicher an Silikaten, als die des Rübenzuckers.

4. Nachweis mineralischer Beimengungen.

Gips, Kreide, Schwerspat werden beim Lösen des Zuckers in Wasser entdeckt und mikroskopisch und durch nähere Untersuchung der Asche nachgewiesen. Oft lassen sich Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Kalk nachweisen; diese sind nicht zu beanstanden.

5. Nachweis von Stärkemehl.

Mikroskopisch und mit Jodlösung in bekannter Weise.

6. Zuckerbestimmung.

a) Polarimetrisch. In Raffinade und Rohrzucker bestimmt man den Zuckergehalt durch Ermittlung der Polarisation nach der in Anlage C der Ausführungsbestimmungen zum deutschen Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 gegebenen Vorschrift. (Siehe K. v. Buchka, Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche, S. 110.)

Zur Ausführung der Polarisation für die Zwecke der Steuerverwaltung darf nur der Ventzke-Soleilsche Farbenapparat oder ein Halbschattensaccharimeter (von Schmidt und Hänsch) benutzt werden. Für beide Instrumente entspricht bei Beobachtung im 200 mm-Rohr ein Grad Drehung einem Gehalt von 0.26048 g Zucker in 100 ccm Flüssigkeit bei 17.5° C. Eine Zuckerlösung, die in 100 ccm 26.048 g — das sog. Normalgewicht — Zucker enthält, bedingt somit eine Drehung von 100° (Prüfung der Richtigkeit des Apparates!). Untersucht man daher im 200 mm-Rohre die Lösung eines Zuckers, von dem man 26.048 g in 100 ccm Wasser gelöst hat, so geben die beobachteten Grade die Prozente Zucker an, welche die Substanz enthält. Wendet man nur das halbe Normalgewicht an oder beobachtet man im 100 mm-Rohre, so müssen die abgelesenen Grade verdoppelt werden, um Prozente Zucker zu erhalten. Untersuchungen des doppelten Normalgewichtes im 200 mm-Rohre oder des einfachen Normalgewichtes im 400 mm-Rohre erfordern die Halbierung der abgelesenen Grade. — Die Untersuchungen sind möglichst bei der Normaltemperatur (17.5°) vorzunehmen.

Man löst also das Normalgewicht in Wasser, klärt, wenn nötig, durch vorsichtigen Zusatz von Bleiessig¹, füllt auf 100 ccm auf, filtriert unter möglichster Verhütung von Verdunstung durch ein trocknes Filter und polarisiert.

Das Normalgewicht für den Soleil-Dubosq-Apparat ist 16.35 g.

Die Apparate von Mitscherlich, Laurent (Landolt) und Wild sind mit Kreisteilung versehen, letzterer besitzt auch eine Zuckerskala. Bei Benutzung dieser Apparate sind 15.0 g Zucker zu 100 ccm zu lösen; die im 200 mm-Rohr gefundenen Resultate sind mit fünf zu multiplizieren, um Gewichtsprozente Zucker zu erhalten.

Beim Wildschen Saccharimeter bedeutet jeder Teilstrich 1 g Zucker im Liter oder für eine Lösung von 10 g Zucker in 100 ccm Wasser bedeutet jeder Teilstrich 1% des untersuchten Zuckers. Um größere Genauigkeit zu erzielen, löst man 20 g in 100 ccm Wasser, dann entspricht jeder Teilstrich einem $\frac{1}{2}$ % Zucker. Bei gefärbten Zuckern löst man in 100 ccm Wasser, gibt 10 ccm Bleiessig zu, filtriert und beobachtet dann im 200 mm-Rohr.

Polarisiert man eine Rohrzuckerlösung unbekannter Stärke im 200 mm-Rohr bei 17.5° C., so entspricht 1° Drehung im Polarisationsapparat von

Mitscherlich, Laurent, Wild

mit Kreisgradteilung	0.75 g Zucker in 100 ccm Lösung,
Soleil-Ventzke-Scheibler } mit	Zucker- } 0.26048 g " " "
Schmidt und Hänsch } skala	
Soleil-Dubosq	

Die spez. Drehung des Rohrzuckers beträgt bei 17.5° C. = +66.5°.

In Sirupen und Melassen wird die Polarisation nach Anlage A der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze unter Anwendung des halben Normalgewichtes der Substanz (13.024 g) ausgeführt. Verdoppelung der Polarisationsgrade! (v. Buchka l. c. 98.)

Siehe noch: Prinsen-Geerligs, Einfluß d. Bleiessigs auf die Polarisation d. Kolonialsirupe. D. Zuckerind. 1898. 23, 1753; Chem.-Zig. 1898. 22, Rep. 320.

b) Gewichtsanalytisch. Bei der zollamtlichen Untersuchung der 2% oder mehr Invertzucker enthaltenden stärkezuckerfreien Abläufe löst man das halbe Normalgewicht (13.024 g) in einem 100 ccm-Kölbchen in 75 ccm Wasser, setzt 5 ccm HCl vom spez. Gewicht 1.19 hinzu und erwärmt auf 67—70° im Wasserbade. Auf dieser Temperatur (67—70°) wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Um-

¹ Bereitung von Bleiessig: 3 T. rohes Bleiacetat (300 g) werden mit 1 T. Bleiglätte (100 g) und unter Zusatz von 0.5 T. Wasser (50 ccm) im bedeckten Gefäße im Wasserbade erhitzt, bis die anfangs gelbliche Mischung weiß oder rötlichweiß geworden ist; dann setzt man noch 9.5 T. Wasser (950 ccm) allmählich hinzu und erwärmt noch einige Stunden. Wenn die Masse ganz oder bis auf einen geringen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, läßt man im wohlverschlossenen Gefäße absitzen und filtriert sodann.

schütteln gehalten. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, verdünnt sodann 50 ccm zum Liter, gibt hiervon 25 ccm (entsprechend 0.1628 g ursprüngl. Substanz) in eine Erlenmeyersche Kochflasche oder eine Porzellanschale und setzt, um die vorhandene freie Säure zu neutralisieren, 25 ccm einer Lösung von kohlensaurem Natron (1.7 g wasserfreies Salz im Liter) hinzu. Darauf versetzt man mit 50 ccm Fehlingscher Lösung, erhitzt zum Sieden und hält die Flüssigkeit genau 3 Min. im Kochen. Das Anwärmen soll möglichst rasch (in 3—4 Min.) geschehen; sobald die Flüssigkeit siedet, verkleinert man die Heizflamme. Nach beendetem Erhitzen verdünnt man die Flüssigkeit in der Kochflasche mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert etc. wie bei der Invertzuckerbestimmung. Zur Berechnung des Resultates dient die Tabelle X, welche unmittelbar den prozentualen Rohrzuckergehalt angibt.

7. Bestimmung von Rohrzucker neben Raffinose. Diese geschieht, wenn weniger als 2% Invertzucker vorhanden ist, nach Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetze.

Sind mehr als 2% Invertzucker anwesend und kein Stärkezucker vorhanden, so kann die Bestimmung nach dem Verfahren von Baumann (Ztschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1898, 779) ausgeführt werden.

Ein einfaches analytisches Unterscheidungsmerkmal für Stärkezucker und Raffinose ist z. Zt. noch nicht bekannt.

8. Nachweis und Bestimmung von Rohrzucker neben Stärkezucker. Man läßt 100 ccm der Zuckerlösung, 5 g in 100 ccm Wasser, mit Hefe vergären und polarisiert wieder. Stärkezuckerfreier Rohrzucker zeigt jetzt ± 0 Drehung. Eine eventuelle Bestimmung unvergärbbarer Substanzen erfolgt wie unter Stärkezucker angegeben.

Vergl. Kap. 9, 5 und siehe auch d. Vereinb. für das Deutsche Reich II, 92.

9. Unterscheidung von Rübenzucker und Zuckerrohrzucker. Dieselbe ist bei reinen Produkten wohl nie mit Sicherheit zu treffen. Rübenzucker soll sich von dem Zuckerrohrzucker durch seinen Gehalt an Nitraten unterscheiden.

Beurteilung.

Reinste Raffinade enthält bis 99.9% Rohrzucker, gewöhnlichere Produkte nicht unter 98%. Die den Raffinaden (zum Verdecken des gelblichen Tones) zugesetzten geringen Mengen Ultramarin sind nicht zu beanstanden.

Zusätze von Kreide, Schwerspat, Mehl etc. zu Koch-, Farin- oder Puderzucker, von Stärkesirup zu Rohrzuckersirup sind als Fälschung zu beanstanden.

2. Stärke- und Kartoffelzucker.

(Traubenzucker, Dextrose; Stärkesirup, Zuckercoleur.)

Stärkezucker und Stärkesirup werden in Deutschland fast ausschließlich aus Kartoffelstärke hergestellt und führen daher im Handel meist

die Bezeichnung „Kartoffelzucker, Kartoffelsirup“, seltener „Traubenzucker“ (Dextrose¹). In Amerika und England ist die Maisstärke das Rohmaterial für die Stärkezuckerfabrikation.

Die Umwandlung von Stärke in Traubenzucker (durch Erhitzen mit Schwefelsäure) wurde zuerst 1811 von Kirchhoff in Petersburg beobachtet.²

Darstellung des festen Stärkezuckers.

Mit Wasser angerührte Kartoffelstärke (2 T. lufttrockne, grüne Stärke und 1.4 T. Wasser) wird in kochende, verdünnte (1–3 proz.) Schwefelsäure (auch Salzsäure) langsam eingetragen; die Mischung darf nicht aus dem Sieden kommen. Gekocht wird so lange, bis zunächst Jodlösung keine Färbung, dann Alkoholzusatz (2 Vol. absol. Alk.) keine Dextrinfällung mehr gibt.

Hierauf wird die Schwefelsäure mit geschlemmter Kreide unter Erwärmen neutralisiert (Prüfung mit Lackmus); nach 24 Stdn. wird von dem gebildeten, nun abgesetzten Gips mittels Heber etc. abgezogen, der Schlamm auf Siebböden mit Wasser ausgewaschen oder mit Filterpressen ausgepresst und ausgelaugt.

Die so gewonnene, gelb bis braun gefärbte und unangenehm riechende und schmeckende Zuckerlösung wird durch Eindampfen konzentriert und dann über Knochenkohle filtriert.

Der filtrierte Dünnsaft mit 12–15° Bé (21–27% Trockensubstanz) wird in offenen Pfannen weiter auf etwa 32° Bé (58° Brix) eingedickt, von dem hierbei ausgeschiedenen Gips getrennt und nochmals über Kohle filtriert. Das Filtrat wird in Vakuumapparaten auf 40–45° Bé, bei 60–70° C. gewogen (75–86° Brix), konzentriert und dann in eiserne Kühltropfen abgelaufen, in denen die Masse unter Durchrühren erkaltet. Die abgekühlte Masse wird endlich in Kisten von 25–50 kg Inhalt gefüllt, in welchen sie erstarrt und als „Kistenzucker“ versandt wird. „Raspelzucker“ entsteht, wenn man die abgekühlte Masse in hölzerne oder metallene konische Formen gibt, die erkalteten Blöcke von 10–25 kg durch eine Raspelmaschine zerkleinert und die Stücke in Säcke verpackt.

Dieser Zucker enthält etwa 20% Wasser, 68% Dextrose und 12% Dextrin.

Bei obigem Verfahren werden durch zu hohe Konzentration der Säure und zu langes Erhitzen aus der Dextrose durch „Reversion“ dextrinartige Körper zurückgebildet.³ Zur Gewinnung von reinem Zucker ist nach F. Soxhlet⁴ die Anwendung geschlossener Apparate erforderlich, in denen bei einem Überdruck von wenigstens 1 Atmosphäre gekocht werden kann, ferner die Verdampfung von 20 proz. Zuckerlösung. Aus einer so hergestellten, konzentrierten — spez. Gew. = 1.38 – 1.42 bei 90° C. — Lösung kann bei ruhigem Stehen bei 30° C. fester, durchscheinender, kristallinischer Stärkezucker (Dextrohydrat $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$) gewonnen werden, der nach den bei der Rübenzuckerfabrikation üblichen Methoden von anhängendem Sirup gereinigt werden kann.

Nach den neueren Verfahren von Walker, Bergé, Tedesco u. a. wird der Kochprozeß in geschlossenen Gefäßen unter einem Drucke von mehreren Atmosphären, bei nicht über 130° C. vorgenommen; der Druck und die nötige Bewegung wird durch komprimierte Luft oder Gase (Kohlensäure, schweflige Säure) erzeugt. Bei sachgemäßer Leitung des Verzuckerungsprozesses wird ein Dünnsaft gewonnen, der 92–97% der Trockensubstanz an Traubenzucker enthält, ein Reinheitsquotient, der zur Gewinnung kristallisierten Traubenzuckers völlig genügt. Die neutralisierte und entfärbte Flüssigkeit wird auf 38–42° Bé eingedickt und bei 30–40° C. der Kristallisation überlassen (3–10 Tage). nach-

¹ Dextrose findet sich neben Lävulose im Saft der meisten süßen Früchte, besonders reichlich im Traubensaft (10–30%) und im Honig, aus dem er sich zuweilen körnig ausscheidet. — ² Vergl. Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1895. 18, 281. —

³ A. Wohl, Berl. Ber. 1890. 23, 2084. — ⁴ Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1884. 7, 195.

dem wenig reine Kristalle, je nach dem zu erzielenden Produkte, Anhydrid- oder Hydratkristalle eingeührt sind.¹ — Das Anhydrid kristallisiert schneller aus.

Arno Behr² in Chicago stellte 1882 den ersten technisch reinen, d. h. kristallisierten und von unvergärbaren Substanzen freien Traubenzucker in größerem Maße her.

Wenn heute im allgemeinen kein reiner Stärkezucker hergestellt wird, so ist nicht mangelnde Technik die Ursache dieses Umstandes, sondern die zu hohen Produktionskosten.

Versuche, ohne vorherige Abscheidung der Stärke aus dem Rohmaterial direkt Traubenzucker darzustellen, haben kein befriedigendes Resultat ergeben.

Zur Gewinnung von **Stärkesirup** wird bei Anwendung von weniger Säure nur so lange gekocht, bis mit Jod keine Bläuung mehr eintritt; es sind dann neben Dextrose noch größere Mengen Dextrin vorhanden, welche die erstere am Kristallisieren hindern. Auf 100 kg Stärke verwendet man 300 Liter Wasser mit 2–3 kg Schwefelsäure. Die neutralisierte, event. über Kohle filtrierte Flüssigkeit wird auf 40–44° Bé konzentriert, in Fässer gefüllt und kommt dann als Kapillairsirup, sirop capillaire (weil er sich zu Fäden ziehen läßt), sirop impondérable (weil mit Aräometer nicht mehr wägbare), in den Handel.

Stärkezucker wird in Haushaltungen als Kochzucker, in Konditoreien und als Surrogat in der Bierbrauerei verwendet. Bei der Weinbereitung darf nur technisch reiner Stärkezucker Verwendung finden.

Stärkesirup dient als Beimischung zu Fruchtsirupen, Marmeladen und Gelees, als Ersatz für Honig und Kolonialsirup in der Konditorei. Auch in der Likörfabrikation wird Stärkezucker und Stärkesirup vielfach verwendet.

Zuckercouleur ist karamelisierter Stärkezucker, der teils in konzentrierter Lösung als Färbemittel für Spirituosen, Bier, Wein, Essig oder in Pulverform als Kaffeesurrogat in den Handel gelangt.

Dieselbe wird hergestellt durch Erhitzen von Zucker oder Sirup — zuweilen unter Zusatz von Soda oder Ätznatron (3 kg auf 100 kg Zucker) zur Unterstützung der Karamelisierung — in eisernen Kesseln auf 200° über freiem Feuer unter Umrühren.

Couleur für Spirituosen muß von Dextrinen möglichst frei sein (sonst Dextrinausscheidung durch Alkohol); Essigcouleur darf nicht unter Zusatz von Alkali hergestellt sein (sonst Neutralisation der Essigsäure, Ausscheidung humussaurer Natriumverbindungen aus der Couleur durch die Essigsäure).

Über die Fabrikation von Stärkesirup etc. siehe noch: J. Krieger, D. Fabrikation von Stärke, Dextrin, Glykose und Traubenzucker aus Mais in d. Ver. Staaten. Berlin bei Springer, 1896. — O. Saare, D. Industrie der Stärke u. der Stärkefabrikate. Berlin bei Springer, 1896. — Franz Malinsky, Darstellung von Stärkezucker aus Stärke mit Flußsäure. Ztschr. f. Spirit-Ind. 1899. 22, 240. —

Eigenschaften und Zusammensetzung.³

Prima Stärkezucker bildet eine reine, weiße, feste, harte, nicht kristallinische Masse, die in Broten (Kistenzucker) oder in Stücken (geraspelt) in den Handel kommt; die Sekundaware ist mehr oder weniger gelb gefärbt und weicher.

Prima Stärkesirupe sind farblos, wasserhell und blank, Sekundaware ist mehr oder weniger gelb gefärbt, aber klar und nach dem Grade der Eindickung mehr oder weniger zähflüssig.

¹ Sehr reine Säfte lassen sich auf „Korn“ kochen (Cords-Virneisel). —

² Berl. Ber. 1882. 15, 1104; vergl. O. Hesse, das. 2349. — ³ Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 96.

Trübungen im Sirup können herrühren von ungenügender Kochung (violette Jodreaktion), zu starker Verzuckerung (Ausscheidung von Kristallen wegen Mangel an Dextrin), Gipsausscheidungen (ungenügende Konzentration beim ersten Eindicken), Eisenphosphatausscheidungen (Verwendung von Wasser, das reich an organischen Verbindungen und Eisen ist), Hefen- und Bakterientrübungen, Trübungen durch Kochen des Sirups mit fett- oder ölhaltigem Kondenswasser, Trübung durch Bleisulfat etc.

Vergl. O. Saare, Ztschr. f. Spirit-Ind. 1898. **21**, 79. — P. Altmann, Ztschr. f. Spirit-Ind. 1884. **7**, 711; 1898. **21**, 160. —

Beim Auflösen von Stärkesirup in Brunnenwasser können ebenfalls Trübungen entstehen (Eisenphosphat, Schwefeleisen; Eisenoxydulsalze, Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser).

Vergl. O. Saare, Ztschr. f. Spirit-Ind. 1901. **24**, 492.

Stärkezucker und Stärkesirup besitzen höchstens $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{4}$ der Süßkraft des Rohr- oder Rübenzuckers; sie finden neben dieser Verwendung einestheils wegen ihres billigeren Preises, anderenteils wegen bestimmter Eigenschaften, z. B. der sähmigen, milden Beschaffenheit, welche damit versüßte Nahrungs- und Genußmittel besitzen, und wegen gewisser haltbar machender Eigenschaften, welche besonders z. B. bei der Obst- und Dauerwarenbereitung hervortreten.

Vergl. W. Fresenius u. J. Mayrhofer, Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahrungs- u. Genußmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 35. 279; ferner O. Saare, Ztschr. f. Spirit-Ind. 1898. **21**, 221.

Die Hauptbestandteile des Stärkezuckers bzw. -Sirups sind Dextrose, Dextrine, Wasser und Mineralbestandteile; stickstoffhaltige Bestandteile finden sich in geringer Menge nur im Maisstärkezucker.

Die Dextrine sind keine Verunreinigungen des Stärkezuckers, sondern nicht völlig abgebaute Stärkeerzeugnisse und verdauliche Kohlehydrate gleichwertig der Stärke und anderen z. B. im Bier erhaltenen Dextrinen.

Man glaubte früher, der Stärkezucker bestünde aus einer vergärbaren Zuckerart (Dextrose) und einer unvergärbaren Substanz (Dextrin). Diese auf das Verhalten des Stärkezuckers gegen Fehlingsche Lösung basirte Annahme war eine irrige. C. Schmitt und Cobenzl (Berl. Ber. 1884. **16**, 1000) haben aus der unvergärbaren Substanz ein weißes, amorphes, hygroskopisches Pulver isoliert, das saure Reaktion besitzt, Fehlingsche Lösung leicht reduziert und durch Hydrolyse Glykose bildet, das Gallisin, dem sie die Formel $C_{12}H_{24}O_{10}$ gaben. Scheibler und Mittelmeier (Berl. Ber. 1891. **24**, 301) indes erhielten bei der gleichen Arbeitsweise eine Substanz, die Fehlingsche Lösung sehr leicht reduziert, aber nicht sauer reagiert. Nach ihnen ist das Gallisin kein einheitlicher Körper, sondern enthält einen Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, der sich aus zwei Glykoseresten zusammensetzt, von denen der eine (weil er Osazon bildet) noch eine unveränderte Aldehydgruppe enthalten muß. Dieser Zucker ist kein Zwischenprodukt zwischen den Bestandteilen der Stärke und der Glykose, sondern ent-

steht durch weitere Einwirkung von Säuren auf den durch Hydrolyse bereits gebildeten Traubenzucker. Das Gallisin ist wahrscheinlich identisch mit der Isomaltose von E. Fischer, wenigstens sind die Eigenschaften des aus Gallisin und aus Isomaltose erhaltenen Osazons die gleichen. Man nahm daher bislang an, daß der Stärkezucker bestehe aus Dextrose, vielleicht Maltose, Isomaltose und Dextrin.

Neuere Untersuchungen von M. Hönig (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.-u. Genußm. 1902. 5, 641) haben dargetan, daß das Gallisin nicht mit Isomaltose identisch ist, sondern ein Gemenge verschiedener Kohlehydrate darstellt. Nach Hönig sind in dem käuflichen Stärkesirup neben Glykose noch zwei Gruppen von Dextrinen enthalten, von denen die eine durch Alkohol von 87 Vol.-Proz. fällbar ist, ferner Baryumverbindungen liefert, die in verdünntem Alkohol (1 T. Alkohol + 3 T. H_2O) unlöslich sind und ein Gemisch von Erythro- und Achroodextrin der Stärke darstellt, während die andere Gruppe sich aus in Alkohol löslichen Dextrinen zusammensetzt, deren Baryumsalze in verdünntem Alkohol gleichfalls löslich sind, deren Reduktionsvermögen kleiner ist als das der Achroodextrine und die wahrscheinlich aus der Glykose durch Reversion entstanden sind. Beide Arten von Dextrinen sind schwer vergärbar, besonders das alkohollösliche; der Gärrückstand des Stärkesirups stellt daher ein Gemisch dieser Dextrine dar.

Der feste Stärkezucker des Handels enthält wesentlich geringere Mengen von Dextrinen, die durch Alkohol fällbar sind, und diese bestehen hauptsächlich nur aus Achroodextrin; die Hauptmenge seiner Dextrine ist in Alkohol löslich. Der Gärrückstand des Stärkezuckers — das Gallisin von Schmitt und Cobenzl — besteht daher hauptsächlich aus den letzterwähnten Dextrinen und die von Schmitt und Cobenzl für das Gallisin angegebenen Reaktionen stimmen daher in manchen Punkten mit jenen überein, welche den alkohollöslichen Dextrinen zukommen.

J. Nessler und M. Barth (Landw. Vers. 1880, 207), ebenso A. Schmitz (Deutsche Zuckerind. 1880, Nr. 50) wollen eine gesundheitsschädliche Wirkung des Stärkezuckers nachgewiesen haben, J. v. Mering (Dtsche. Viertelj. f. öffentliche Gesundheitspfl. 1882. 2. Heft) und Schmitt und Cobenzl (Berl. Ber. l. c.) konnten eine solche nicht nachweisen.

Stärkezucker enthält 15—20% Wasser, 65—75% Dextrose (durch direkte Reduktion bestimmt) und 5—15% Dextrine (aus der Reduktion nach Inversion und der direkten Reduktion bestimmt).

Stärkesirup enthält 15—20% Wasser, 35—45% Dextrose und ca. 40% Dextrine.

Diese auf Grund des Reduktionswertes ermittelten Zahlen stellen nicht die wirkliche Zusammensetzung der Produkte bezüglich ihres Gehaltes an Kohlehydraten dar. Vergl. M. Hönig l. c.

Der Aschengehalt des Stärkezuckers bzw. Stärkesirups beträgt bei Kochung mit Schwefelsäure 0.2—0.32, bei den mit Salzsäure gekochten Sirupen 0.5—0.7%.

Sirupe enthalten meist etwas freie Säure, entsprechend 0.25 bis 2.00 ccm Normal-NaOH auf 100 g Sirup.

Untersuchung von Stärkezucker und Stärkesirup.

1. **Wassergehalt.** Von einer 10 proz. Zucker- oder Siruplösung werden 5 ccm abgewogen, eingedampft und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (ca. 3 Stdn.) getrocknet.

Zur annähernden Bestimmung genügt eine Spindelung der 10 proz. Lösung mit einem Saccharimeter, oder auf pyknometrischem Wege.

Event. in Wasser unlösliche Bestandteile können in bekannter Weise bestimmt werden.

2. **Aschengehalt.** Veraschen von ca. 10 g Substanz.

3. **Säuregehalt.** Lösen von 100 g Sirup in Wasser und Titration mit Normal-NaOH (Tüpfeln mit Lackmuspapier).

Der Säuregehalt wird in Kubikzentimeter Normal-NaOH, die für 100 g Substanz nötig waren, angegeben.

4. **Zucker- und Dextrinbestimmung.**

a) Zur Bestimmung der Dextrose werden 25 ccm der 10 proz. Lösung (1) mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und in 25 ccm dieser Lösung (1:100) der reduzierende Zucker nach Allihn bestimmt. (30 ccm Kupferlösung + 30 ccm Seignettesalzlösung + 60 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt, sodann 25 ccm obiger Lösung zugegeben und 2 Min. lang gekocht. Abfiltrieren durch Asbestfilter etc. Tab III am Schlusse d. Buches.)

Muß die Lösung entfärbt werden, so verdünnt man 25 ccm der 10 proz. Lösung im 100 ccm-Kölbchen auf etwa 70 ccm, gibt vorsichtig Bleiessig zu, bis keine Fällung mehr entsteht, und füllt mit Wasser auf 100 ccm auf. Man filtriert, fällt aus 80 ccm Filtrat das überschüssige Blei mit phosphorsaurem Natron, füllt mit Wasser auf 200 ccm auf und filtriert. Auch so erhält man eine Lösung 1:100, die wie oben zur Bestimmung der Dextrose dient.

b) Zur Bestimmung des Dextrins werden dreimal je 50 ccm der auf die eine oder andere Art gewonnenen Lösung 1:100 mit 4 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 versetzt und am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade 1, 2 und 3 Stunden lang erhitzt. Die Lösungen werden rasch abgekühlt, mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, in 100 ccm-Kölbchen übergeführt und auf 100 ccm aufgefüllt. In je 25 ccm der Lösungen wird die Dextrose nach Allihn bestimmt; das höchste Resultat (nach 1, 2 und 3 Stunden) wird als das richtige angenommen.

Zieht man von dem jetzt erhaltenen Gesamtzucker (in Prozenten) die sub a) gefundene Dextrose ab und multipliziert den Rest mit 0.9, so erhält man die vorhandene Menge „Dextrin“.

Weil bei der Bestimmung des Traubenzuckers in obiger Weise leicht dextrinartige Körper mit reduziert werden, so bestimmt man den

Traubenzucker bezw. die vergärbaren Substanzen besser nach Sieben¹ oder durch Vergärung.

In letzterem Falle werden 100 g Zucker in 1 Liter Wasser gelöst und davon 300 ccm mit 10 g reiner, frischer Preßhefe oder besser Reinehefe in einen ca. 500 ccm fassenden Kolben gegeben. Letzterer wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung sich ein rechtwinklig gebogenes, bis auf den Boden des

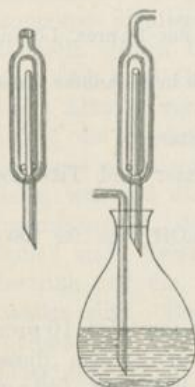


Fig. 13.

Kolbens gehendes Glasrohr befindet; die zweite Öffnung dient zur Aufnahme eines Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohres (Waschflaschen-Aufsatz von Kempf oder Schrötter, Fig. 13). Der beschickte Apparat wird, nachdem das Knierohr auf übliche Weise geschlossen ist, gewogen und nun etwa vier Tage bei ca. 30° C. hingestellt. Dann wird der Knierohrverschluss abgenommen und ein mit Kalihydrat und Chlorcalcium gefülltes Rohr angehängt; das Chlorcalciumrohr des Kolbens oder obiger Kolbenaufsatz wird mit einem Aspirator verbunden und einige Zeit trockne, kohlenstofffreie Luft (daher die zweite Chlorcalciumröhre) durchgesaugt. Der Apparat wird nun wieder geschlossen und gewogen. Der Gewichtsverlust auf Prozente berechnet und mit 2.15 ($1 \text{ CO}_2 = 2.15 \text{ Traubenzucker}$) multipliziert = Traubenzucker.

Gleichzeitig bestimmt man die event. Gewichtsabnahme eines ebenso konstruierten, aber statt mit Zuckerlösung und Hefe mit destilliertem Wasser und dem gleichen Hefequantum gefüllten Apparates; der Gewichtsverlust wird bei dem anderen Versuch in Abzug gebracht.

Man kann auch den Alkoholgehalt der vergorenen Flüssigkeit ermitteln und daraus den Traubenzuckergehalt der ursprünglichen Flüssigkeit berechnen. $\text{Gew. } \% \text{ Alkohol} \times 2.06 = \text{Traubenzucker}$.

Endlich kann man mit dem Saccharometer, dem Pyknometer oder nach Art der Wasserbestimmung den Extraktgehalt der Lösung 1:10 bestimmen, die vergorene Flüssigkeit filtrieren, 250 g Filtrat auf etwa $\frac{1}{3}$ eindampfen, wieder auf 250 ccm auffüllen und in dieser Flüssigkeit nochmals den Extrakt wie oben bestimmen. Die Differenz der Extraktgehalte vor und nach der Gärung gibt mit 10 multipliziert den Zuckergehalt in Prozenten an.

Vergl. auch: M. Jodlbauer, Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 38, 308; Ztschr. f. anal. Chem. 1889, 28, 625. — König, Die Unters. landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 458. — M. Hönig, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. und Genußm. 1902, 5, 641.

5. Bestimmung der Dextrose durch Polarisation.² Bei ver-

¹ Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1884, 837.
— ² Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 8.

dünnten (bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthaltenden) Dextroselösungen beträgt die spezifische Drehung der Dextrose $+53^{\circ}$, während dieselbe bei konzentrierteren Lösungen nicht unerheblich größer ist. Da die kristallisierte Dextrose Birotation zeigt, so darf die Polarisation erst nach 24 stündigem Stehen der Lösung in der Kälte oder nach viertelstündigem Erwärmen auf 100°C . vorgenommen werden.

Verwendet man zur Polarisation Dextroselösungen, welche in 100 ccm bis zu 14 g wasserfreie Dextrose enthalten, so entspricht 1° Drehung im 200 mm-Rohr im Polarisationsapparate von

	g Dextrose in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Wild und Laurent mit Kreisgradteilung	0.9434 g
Soleil-Ventzke-Scheibler mit Zuckerskala	0.3268 „
Schmidt und Haensch „ „	0.3268 „
Soleil-Dubosq „ „	0.2051 „

11. Honig.

Honig, Bienenhonig ist der aromatische zuckerreiche Saft, der von den Bienen (*Apis mellifica*) aus verschiedenen Blüten gesammelt, im Körper derselben verarbeitet und in den Waben wieder abgelagert wird.

Je nach seiner Abstammung und Gewinnung besitzt er verschiedene Farbe, verschiedenen Geschmack und Geruch (Linden-, Haide-, Koniferenhonig etc.).¹ Jungfernhonig nennt man den freiwillig aus den Waben ausgeflossenen, Schleuderhonig den mittels Zentrifugieren gewonnenen Honig. Sommerhonig ist meist dunkler als Frühjahrshonig. Bei längerem Stehen wird echter Honig fast stets körnig, doch auch unechter Honig zeigte diese Eigenschaft.

Zusammensetzung des Honigs. Da der von den Bienen aus den Blüten gesammelte Zucker vorwiegend Rohrzucker ist, welcher im Körper der Bienen (dem Honigbeutel) zum größten Teile invertiert wird², so besteht der Honig im wesentlichen aus einer wäßrigen, konzentrierten Invertzuckerlösung, in der jedoch die Lävulose überwiegt. Außer Invertzucker (Dextrose und Lävulose) enthält der Honig noch Rohrzucker und Dextrine (Achroodextrin), ferner geringe Mengen gummiähnlicher Körper, stickstoffhaltige Verbindungen, Wachs, Farbstoffe, Riechstoffe, organische Säuren (Ameisen-, Milch-, Äpfelsäure), Mineralstoffe (hauptsächlich Phosphate) und endlich pflanzliche Gewebselemente (Pollenkörner).

Die deutschen Vereinbarungen (II, 117) geben folgendes Bild von der Zusammensetzung des Honigs:

¹ Vergl. Tony Kellen, Farbe u. Geschmack einiger Honigsorten. Luxemburger Bienenztg. 1898; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 162.
² Vergl. Haenle, Pharm. Ztg. 1899. 44, 742.

Invertzucker	70—80 %
(nach Sieben 34.7 % Dextrose und 39.2 % Lävulose)	
Rohrzucker	bis zu 10 %
Dextrine	bis zu 10 %
Mineralstoffe	0.1—0.8 %
Nichtzucker	5.0 % und mehr
darunter Ameisensäure	0.2 %
Stickstoffhaltige Bestandteile	0.8 %
Wasser im Durchschnitt	20.0 %

Vergl. J. König, Chem. der menschl. Nahr.- u. Genußm. 1895. I, 760; II, 784. — Jules van den Berghe, Rev. intern. fals. 1898. 11, 5; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 354. — C. Hoitsema, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 439. — W. L. Villaret, Pharm. Ztschr. f. Rußland 1893. 32, 55. 71; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 26. —

Über die Zusammensetzung des Pollens und des Nektars, aus dem die Bienen den Honig bereiten, siehe: A. von Planta, Landw. Versuchsstat. 1885. 31, 97; 1886. 32, 215; Ztschr. physiol. Chem. 1886. 10, 227.

Über die Zusammensetzung des Futtersaftes (Futterbreies), der von den Arbeiterbienen in die Zellen der Larven der Königinnen, Drohnen und Arbeiterinnen gelegt wird, siehe A. von Planta, Chem. Ctrbl. 1888, 673.

Verunreinigungen und Verfälschungen.

Die überseeischen Havanna-Honige (wilde Honige) sind meist sehr unrein, da bei ihrer Gewinnung der ganze Wabenbau eingestampft und aus dieser Masse der Honig ausgeschmolzen wird. Auch der in ganzen Waben in den Handel gebrachte Honig ist vielfach durch Körperteile von Bienen verunreinigt.

Verfälscht wird Honig durch Zusatz von Wasser, Rohrzucker, Melasse, künstlichem Invertzucker, Zuckersirup, durch Füttern der Bienen mit Zuckerwasser in der Sommerzeit, durch Zusätze von Mehl oder Mineralstoffen. Auch gefärbter Honig wurde im Handel beobachtet.¹

Untersuchung des Honigs.

Bei der Probeentnahme wie auch bei der Untersuchung ist besonders darauf zu achten, daß der Vorrat gut gemischt wird, weil der Honig bei längerem Stehen sich oft in einen oberen flüssigen (hauptsächlich die Lävulose enthaltenden) und in einen unteren kristallinen (vorzugsweise aus Dextrose bestehenden) Anteil scheidet.

Einzusenden sind etwa 200 g und zwar in mit Kork- oder Glasstopfen verschlossenen, weithalsigen Gläsern.

1. **Spezifisches Gewicht.** 1 T. Honig (30 g) wird in 2 T. Wasser (60 g) gelöst, die Lösung filtriert und das spezifische Gewicht derselben bei 15° C. mittels des Pyknometers oder der Westphalschen Wage festgestellt.

¹ A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 364. — Heckmann, das. 543. — H. Ley, das. 828.

2. **Wassergehalt.** Trocknen von ca. 5 g Honig unter Zusatz von ausgeglühtem Seesand oder Gips, am besten im Vakuum bei 100° C.

Oder man ermittelt den Trockensubstanzgehalt, indem man das spezifische Gewicht einer 10 proz. unfiltrierten Honiglösung bei 15° C. bestimmt und hieraus den Gehalt an Trockensubstanz nach der Halenke-Möslingerschen Tabelle, oder besser nach der von K. Windisch berechneten Extrakt- und Zuckertabelle (Tab. VII am Schlusse d. Buches) feststellt.

Siehe auch bei „Beurteilung“ unter 1.

3. **Asche.** Trocknen von 10–20 g Honig, langsames Verkohlen und Verbrennen unter Benutzung des Auslaageverfahrens.

In der Lösung der Asche kann die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt werden. Siehe S. 86.

Die Prüfung auf größere Mengen Schwefelsäure, welche auf Stärkezucker deuten sollten, ist wertlos. Vergl. A. Hilger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1901. 4, 1142.

4. **Optisches Verhalten.** 10 g Honig werden in kaltem destilliertem Wasser gelöst, mit Tonerdebrei (frisch gefällt, nicht zu dickflüssig)¹ geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt, durch ein trocknes Filter filtriert und nach 24 Stunden (Birotation!) im 200 mm-Rohre polarisiert.

R. Frühling (Ztschr. öffentl. Chem. 1898. 4, 410) versetzt die kalt bereitete Honiglösung mit 1–2 Tropfen Ammoniak und dann mit Tonerdebrei (nicht Bleiessig), füllt auf 100 ccm auf, filtriert etc. Der Zusatz von Ammoniak hebt die Birotation sofort auf.

Zum Zwecke der Inversion erwärmt man 50 ccm des polarisierten Filtrates mit 3 ccm HCl (spez. Gew. = 1.19) auf 67–70° C., hält 5 Minuten bei dieser Temperatur, kühlt dann sofort ab, neutralisiert mit festem kohlen saurem Natron, füllt auf 100 ccm mit Wasser auf und polarisiert im 200 mm-Rohre (Verdoppelung des Resultates!).

Die von erheblichen Mengen Dextrinen herrührende Rechtsdrehung verschwindet nicht nach der Inversion.

Kleine Mengen von Rohrzucker vermindern die Linksdrehung, größere bewirken Rechtsdrehung. Die Inversion bewirkt in diesem Falle Zunahme der Linksdrehung oder Umwandlung der Rechtsdrehung in Linksdrehung.

Reine Honige sind im allgemeinen mehr oder weniger stark linksdrehend; allein es gibt auch echte rechtsdrehende (Koniferen-, Honigtau-) Honige.

Siehe: C. Amthor, Rep. anal. Chem. 1884. 4, 361; 1885. 5, 163. — Klinger, das. 1885. 5, 166. — C. Amthor, Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. 1887, 61. — R. Bensemann, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, 117. — E. O. von Lippmann, das. 1888, 633. — C. Amthor u. J. Stern, das. 1889, 575. —

¹ Tonerdebrei: Eine nicht zu konzentrierte Lösung von schwefelsaurer Tonerde oder Alaun wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Man läßt den Niederschlag absitzen und wäscht denselben durch Dekantation so lange aus, bis alle Salze und das Ammoniak verschwunden sind und rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird (Scheibler).

E. v. Raumer, das. 1889, 607; Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. 1890, 33. — W. Mader, Beiträge zur Kenntnis reiner Honigsorten. Diss. Erlangen 1890. — E. v. Raumer, Ztschr. anal. Chem. 1894, 33, 397. — R. Hefelmann, Pharm. Ctrhl. 1894, 35, 481. 527.

Zu beachten ist, daß der besonders in dünnflüssigen Honigen sich bildende kristallinische Absatz vorwiegend aus rechtsdrehender Dextrose besteht. Geringer Gehalt des Honigs an rechtsdrehenden Dextrinen macht den Honig schwach linksdrehend; nach der Vergärung wird die Rechtsdrehung stärker.

5. Zuckerbestimmung.

a) Invertzucker. Von der mit Tonerde geklärten Honiglösung 10:100 (sub. 4) werden 20 ccm (= 2.0 g Honig) auf 250 ccm aufgefüllt und in je 25 ccm dieser Lösung der Invertzucker nach Meißl bestimmt (Tab. IV am Schlusse dieses Buches).

b) Rohrzucker. Weitere 20 ccm der geklärten Lösung 10:100 werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und mit 3 ccm HCl (1.19 spez. Gew.) wie bei 4. invertiert, neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und in je 25 ccm der nunmehrige Reduktionswert gegen Fehlingsche Lösung nach Meißl festgestellt.

Das hier erhaltene Mehr an Zucker, auf 100 g umgerechnet und mit 0.95 multipliziert, gibt die Menge ($\%$) des anwesenden Rohrzuckers.

6. Prüfung auf Stärkezucker, Stärkesirup, Dextrine etc. Der Nachweis von Stärkezuckersirup bzw. Dextrinen ist dadurch sehr erschwert, daß einerseits auch rechtsdrehende Naturhonige vorkommen (siehe oben), andererseits im reinen Honig bisweilen ein Dextrin enthalten ist, welches die gleichen Eigenschaften besitzt, wie das des Stärkezuckersirups.

Zum Nachweis von Stärkezuckersirup dienen folgende Methoden:

a) Die Gärmethode nach E. Sieben.¹

α) Man löst 25 g Honig in einem Meßkolben zu 250 ccm in 200 ccm Wasser oder besser Raulinscher Nährsalzlösung², verschließt den Kolben mit einem Wattebausch und sterilisiert die Flüssigkeit durch $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen. Nach dem Erkalten gibt man 5 ccm dünnflüssiger, gärkräftiger, am besten reingezüchteter Weinhefe (*Saccharomyces ellipsoides*), nicht Preßhefe³ zu, läßt bei 20—25° vergären, klärt nach beendeter Gärung durch Zusatz von Tonerdebrei, füllt bei 15° auf 250 ccm auf und polarisiert bei +20° im 200 mm-Rohr.

Die Klärung kann auch mit Bleiessig und Natriumsulfat vorgenommen werden. —

¹ Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1884, 837; J. König, Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, S. 468. — ² Raulinsche Nährsalzlösung: In 1500 ccm Wasser werden gelöst: 4.0 g Weinsäure, 4.0 g Ammonnitrat, 0.6 g Ammonphosphat, 0.25 g Ammonsulfat, 0.60 g Kaliumkarbonat, 0.07 g Kaliumsilikat, 0.40 g Magnesiumkarbonat, 0.07 g Eisensulfat, 0.07 g Zinksulfat. — ³ Preßhefe darf wegen der ihr anhaftenden, Dextrine verzuckernden Fermente nicht verwendet werden.

E. Sieben konzentriert 200 ccm Filtrat auf 50 ccm und polarisiert diese im 200 mm-Rohre.

Zeigt der Gärungsrückstand eine erheblichere Rechtsdrehung, so ist durch Alkoholfällung auf Dextrin zu prüfen.

β) 25 ccm des klaren Filtrates (25 g in 250 ccm) werden mit 25 ccm Wasser und 4 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 nach Art der Dextrinverzuckerung $2\frac{1}{2}$ Std. im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisiert, auf 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Allihn bestimmt. Der in diesen 100 ccm gefundene Zuckergehalt mit 40 multipliziert, ergibt die auf den Gärückstand von 100 g Honig entfallende Menge Traubenzucker, die bei echtem Bienenhonig nach E. Sieben nur einige Milligramme betragen soll, nach R. Kayser¹ bis zu 1% betragen kann.

b) Verfahren von J. König und W. Karsch.²

40 g Honig werden in einem Meßzylinder auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Mischung werden 20 ccm in einem $\frac{1}{4}$ Liter-Kolben unter langsamem Zuträufeln und fortgesetztem Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage stehen gelassen. Von dem nun herzustellenden Filtrate können 100 ccm nach Verjagung des Alkohols zur Zuckerbestimmung nach Sachsse-Soxhlet verwendet werden; je weitere 100 ccm dienen nach Verdampfung zur Trockne, Wiederaufnahme mit Wasser, Behandlung mit Bleiessig und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen (80 ccm = 1 : 10) zur Polarisation.

Hat die Lösung Linksdrehung angenommen, so liegt rechtsdrehender Naturhonig vor; dreht dieselbe nach rechts, so ist Stärkezucker vorhanden; sehr rohrzuckerreiche Honige können auch Rechtsdrehung behalten.

c) Verfahren nach A. Klinger.³

10 oder 20 g Honig werden in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 40 bzw. 80 ccm 90 proz. Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade auf ca. 70° erhitzt. Der noch heißen Flüssigkeit werden sodann 40 bzw. 80 ccm absoluten Alkohols zugesetzt, wodurch ein flockiger, rasch sich absetzender Niederschlag entsteht; dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und das Volumen der Lösung auf 50 ccm gebracht. Polarisieren der Lösung im 200 mm-Rohre.

Reine Honige geben auch bei Verwendung von 20 g Honig Niederschläge, deren wäßrige Lösungen optisch inaktiv sind.

10 g eines mit 6.6% Stärkesirup vermischten Honigs gaben einen Niederschlag, der, in 50 ccm Wasser gelöst, im 200 mm-Rohre eine Drehung von +0.5° Wild zeigte.

¹ Ber. üb. d. 4. Vers. d. fr. Ver. bayr. Chem. 1885, 91. — ² Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 1; Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 119. — ³ Rep. anal. Chem. 1885. 5, 166.

d) Verfahren von E. Beckmann.¹

5 ccm Honiglösung (20 g Honig in 100 ccm Wasser) werden mit 3 ccm einer 2 proz. Barythydratlösung und dann mit 17 ccm käuflichem Methylalkohol versetzt. Reiner Honig gibt keine oder nur eine geringe, flockige Ausscheidung. Bei Gegenwart von Handelsdextrin, Stärkesirup oder Stärkezucker entsteht sofort eine deutliche Fällung.

Löst sich der Honig nicht klar im Wasser, so wird wie bei 4 geklärt.

7. Bestimmung der Dextrose und Lävulose.

Da das Verhältnis zwischen Dextrose und Lävulose im Honig sehr schwankt, die Honige stets unvergärbare, rechts- und linksdrehende, teilweise Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe enthalten, werden durch diese Bestimmung kaum zuverlässige Resultate erhalten.

Man bereitet durch Lösen von ca. 14 g Honig in 1 Liter Wasser unter Zusatz von einigen Kubikzentimeter offizineller Eisenacetatlösung eine möglichst 1 proz. Zuckerlösung, nimmt 100 ccm einerseits der Fehlingschen, andererseits 100 ccm der Sachsse'schen Lösung und läßt nach dem Titirverfahren so viel der klaren filtrierten Honiglösung zufließen, bis alles Kupfer bezw. Quecksilber reduziert ist. Näheres siehe unter „Zuckerwaren“, Kap. 13.

8. Nachweis von Melasse. Man versetzt 5 ccm einer nicht mehr als 25 proz. Honiglösung mit 2.5 g Bleiessig und 22.5 ccm Methylalkohol. Bei Gegenwart von Melasse entsteht eine starke, weiße bis gelbliche Fällung. (E. Beckmann und H. Melzer l. c.)

9. Stickstoff. Derselbe wird nach Kjeldahl in 5–10 g Honig bestimmt.

10. Säuregehalt. Titration des verdünnten Honigs (10 g in 50 bis 100 ccm Wasser) mit $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. Berechnung als Ameisensäure. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali = 0.0046 g Ameisensäure (CH_2O_2).

Der Säuregehalt liegt (nach dem Schweizer Lebensmittelbuch) zwischen 0.04 und 0.18 % Ameisensäure.

11. Mikroskopische Prüfung (Pollen, Wachs, Mehl). 20 bis 50 g Honig werden in Wasser gelöst, die Lösung filtriert oder zentrifugiert. Der Rückstand wird mikroskopisch geprüft, event. gewaschen und gewogen. Vergl. R. Pfister, Forschungsber. 1895. 2, 1. 29.

12. Die bei der dialytischen Untersuchungsmethode des Honigs nach Haenle bis jetzt gewonnenen Erfahrungen sind nicht geeignet, dieselbe für die Beurteilung des Honigs maßgebend erscheinen zu lassen.²

Über die Untersuchung von Honig siehe noch: M. Barth, Pharm. Ctrhl. 1885. 26, 87. — M. Mader, Dissert. Erlangen 1890. — M. Mansfeld, Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891. 29, 339. — E. Utescher, Apoth.-Ztg. 1895. 10, 278. 285. — K. Dietrich, Pharm. Ctrhl. 1896. 37, 469. — A. Hilger u. O. Künemann, Forschungsber. 1896. 3, 211. — W. Bräutigam, Pharm. Ztg. 1902. 47, 109. —

¹ Ztschr. anal. Chem. 1896. 35, 263. — ² Resolution d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. auf ihrer 12. Versammlung in Lindau 1893.

Beurteilung.¹

1. Das spezifische Gewicht der wäßrigen Honiglösung 1:2 soll nicht unter 1.11 betragen, bezw. der Wassergehalt soll den diesem spez. Gewichte entsprechenden Wassergehalt = 25% nicht übersteigen.²

Wird stark wasserhaltiger Honig nahe der Bruttemperatur in feuchter Atmosphäre aufbewahrt, so geht derselbe häufig in alkoholische, später in saure Gärung über; auch findet sich dann öfter Schimmelbildung.

2. Der Aschengehalt schwankt zwischen 0.1 und 0.8%; reine Honige enthalten meist 0.1—0.35%. Honigtau erhöht den Aschengehalt, auch Havannahonige haben höhere Aschengehalte. Bei einem 0.3% übersteigenden Aschengehalt ist ein Verdacht auf Zusatz von Stärkesirup, Melasse, welche oft reich sind an Chlornatrium und Kalksalzen, gerechtfertigt. Der Phosphorsäuregehalt reiner Honige liegt zwischen 4.0 bis 10.5% der Asche, meist nicht über 7%.

3. Der Gehalt des Honigs an Rohrzucker soll 10% nicht übersteigen.

Vergl. jedoch: K. Bensemann, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, 117. — E. v. Lippmann, das. 1888, 633.

4. Enthält der Honig weniger als 1.5% Nichtzucker (berechnet aus der Differenz von Gesamtzucker und Trockensubstanz), so ist auf Zusatz von künstlichem Invertzucker, Rohrzucker oder Dextrosezucker zu schließen.

5. Beträgt die Rechtsdrehung der 10 proz. ~~W~~ vergorenen Honiglösung mehr als + 3 Kreisgrade bei Anwendung des 200 mm-Rohres, und gibt der Honig die qualitative Dextrinreaktion (nach Beckmann), so ist derselbe als mit Glykose oder Stärkezucker versetzt zu bezeichnen. Dasselbe ist der Fall, wenn die nach dem Vergären quantitativ ermittelte Dextrinmenge mehr als 10% beträgt.

6) Bei Surrogaten darf die Bezeichnung „Honig“, z. B. Zuckerhonig, Kandishonig, nicht benutzt werden; auch die Bezeichnung Tafelhonig ist bei Surrogaten oder Mischungen nicht zu dulden.

Vergl. P. Degener, Pharm. Ztg. 1898, 43, 427. — H. Gühler, Ztschr. öffentl. Chem. 1898, 4, 676. — Haenle, Pharm. Ztg. 1899, 44, 742.

Nach den Anforderungen des Arzneibuches darf gereinigter Honig mit 1 T. Ammoniakflüssigkeit gemischt die Farbe nicht ändern (Gerbsäure), mit 2 T. Weingeist gemischt, keine Trübung zeigen (Dextrin). Mit 4 T. Wasser gemischt muß eine klare Lösung entstehen, welche durch Silbernitrat (Chloride: Melasse, Rohrzuckersirup) und Baryumnitrat (Sulfate: Dextrosesirup) nicht bezw. nur opalisierend getrübt wird. 10 g gereinigter Sirup dürfen nicht mehr als 0.4 ccm Normal-Alkali zur Sättigung gebrauchen.

Vergl. H. Ley, Pharm. Ztg. 1902, 47, 227.

¹ Siehe auch d. betr. Artikel im „Schweizerischen Lebensmittelbuch“, S. 132 u. im „Codex aliment. Austriacus“, Forschungsber. 1894, 1, 307. — ² W. Lenz, Chem.-Ztg. 1884, 8, 613. —

Über die Zusammensetzung des sog. **türkischen Honigs** siehe A. Fajans, Chem.-Ztg. 1893. 17, 1826.

Über **Zuckerhonig** siehe: Th. Weigle, Ber. üb. d. 10. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Augsburg 1891, 38. — A. Röhrig, Ztschr. öff. Chem. 1898. 4, 147. — A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 364. — Heckmann, das. 543.

12. Künstliche Süßstoffe.¹

Unter „künstlichen Süßstoffen“ im Sinne des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe zu verstehen, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen (= § 1 d. Ges.).

Als solche Stoffe sind zu nennen: das Saccharin, Dulcin, Glucin.

a) **Saccharin.**² Man unterscheidet:

α) Das mehr oder weniger chemisch reine, schwer lösliche Saccharin oder Benzoessäuresulfimid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$, ein weißes, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches, in Alkohol oder Äther leicht lösliches Pulver, das bei 224° schmilzt und unter vermindertem Druck nahezu unzersetzt sublimierbar ist; es ist 500 mal süßer als Rohrzucker.

β) Das unter verschiedenen Benennungen (Kristallöse, lösliches Saccharin, Monnets Süßstoff, Sykorin, Sykose, Zuckerin etc.) und in verschiedenem Reinheitsgrade (rein, absolut rein, raffiniert etc.) für sich oder mit doppelt kohlensaurem Natrium (in Pastillenform) in den Handel gebrachte Natriumsalz des Saccharins, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{NNa} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches ein weißes, im Wasser leicht lösliches, in kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver darstellt, nicht unzersetzt schmilzt und nicht sublimierbar ist. Säuren scheiden aus dem Salze das Saccharin aus. Das Natriumsalz ist je nach dem Grade der Reinheit 300—550 mal süßer als Rohrzucker.

b) **Dulcin.** Das Dulcin oder Paraphenetolcarbamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.NH.CO.NH}_2$, ein weißes, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Äther und in Chloroform leicht lösliches, im Petroläther fast unlösliches, in einem Gemisch von Äther und Petroläther aber lösliches Pulver, schmilzt bei 173° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist also nicht unzersetzt sublimierbar. Es ist 400 mal süßer als Rohrzucker.

¹ Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 134. — ² Saccharin wurde zuerst 1879 von C. Fahlberg und Ira Remsen in Baltimore, dann 1884 im großen von Ad. List-Leipzig hergestellt. Die Darstellung siehe Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 2, 243, ferner H. Marquisan, Ann. ind. 1887, 811; Z. chem. Ind. 1887, 138.

c) **Glucin.** Glucin ist das Natriumsalz eines Gemisches einer Mono- und Disulfosäure einer Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_4$ haben soll. Es ist ein hellbräunliches Pulver, das in heißem Wasser leicht löslich, in Äther und in Chloroform unlöslich ist; aus der wäßrigen Lösung scheiden andere Säuren ein Gemisch der Sulfosäuren ab. Über $250^\circ C.$ oder im Vakuum erhitzt, zersetzt es sich ohne zu schmelzen; es ist 300 mal so süß wie Rohrzucker.

Nachweis künstlicher Süßstoffe.

a) **Saccharin** muß zunächst durch Ausziehen mit Alkohol, Äther oder Benzin aus dem Nahrungs- oder Genußmittel isoliert werden. Da aber das Natriumsalz in diesen Extraktionsflüssigkeiten nicht oder nur wenig löslich ist (siehe oben), so muß man das zu prüfende Material, wenn dies nicht schon saure Reaktion besitzt, vor dem Ausschütteln mit Phosphorsäure ansäuern. Siehe bei „Wein“.

Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Saccharin kann erkannt werden.

1. an seinem stark süßen Geschmacke;
2. durch Bestimmung des Schmelzpunktes;
3. durch Überführen des Saccharins in Salizylsäure (Schmelzen mit Ätznatron) und Nachweis der letzteren in bekannter Weise (Bruylants,¹ C. Schmidt²);

Vergl. F. Wirthle, Chem.-Ztg. 1900. **24**, 1035 und 1901. **25**, 816; siehe auch bei „Wein“.

4. durch Oxydation des Saccharins bezw. des Schwefels der Sulfogruppe zu Schwefelsäure (Schmelzen mit Soda und Salpeter) und Nachweis bezw. Bestimmung derselben (Reischauer³, A. H. Allen⁴, A. Hilger⁵). Siehe auch unter „Wein“.

Zuweilen werden mit dem Saccharin gleichzeitig stark schmeckende (Bitterstoffe des Bieres), auch die anderen Reaktionen störende Substanzen in Lösung gebracht. Um diese Stoffe zu beseitigen, kann man nach Ed. Späth⁶ beim Bier z. B. die bitter schmeckenden Stoffe durch Zusatz von etwas Kupfernitrat binden. J. de Brevans (Ann. chim. analyt. 1900. **5**, 131; Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genußm. 1901. **4**, 180) entfernt die Gerbstoffe durch Behandeln mit Eisenchlorid und kohlensaurem Kalk. Alex. Herzfeld und F. Wolff⁷ trennen Saccharin (auch Dulcin) von den störenden Substanzen durch Sublimation in folgender Weise:

Der auf einige Kubikzentimeter eingeengte Ätherextrakt wird auf einen Asbestpfropfen gegossen, bei 100° getrocknet und in den Sublimationsapparat gebracht. Als solcher dienen zwei ineinander gepaßte Glasrohre von 40 cm Länge und etwa 15 cm lichter Weite. Dieselben sind halb übereinander geschoben und an der Verbindungsstelle mit einem Gummischlauchstück luftdicht verbunden. Der Asbestpfropfen wird in das weitere Rohr vor die Mündung des engeren ge-

¹ Journ. pharm. et chim. 1888, 292, 296; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 388. — ² Rep. anal. Chem. 1887. **7**, 437; Ztschr. angew. Chem. 1888, 396. — ³ Deutsche Zuckerind. 1886, 124. — ⁴ Anal. 1888. **13**, 105. — ⁵ Ber. üb. d. 9. Vers. d. fr. Vereinigung bayr. Chem. in Erlangen 1890, 26. — ⁶ Ztschr. angew. Chem. 1893, 579. — ⁷ Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1898, 558.

schoben. Um eine gleichmäßigere Erhitzung zu erzielen, ist dieser Rohrteil mit einem Asbestkästchen umgeben, in das ein Thermometer gelassen ist. Das offene Ende des weiteren Sublimationsrohres ist einem Wasserstoffentwicklungsapparate angeschlossen, das des engeren steht durch eine dreihalsige Wulfsche Flasche, deren mittlerer Hals ein Manometer trägt, mit einer Saugpumpe in Verbindung. Die Sublimation erfolgt unter Durchleiten von Wasserstoff und 720 mm Vakuum. Die Erhitzung soll 350° nicht übersteigen. Gewöhnlich destilliert zuerst eine braune Flüssigkeit, dann eine dicke braune, teils kristallinische Masse, welche die Süßstoffe enthält. Mit letzterer werden dann die bekannten Reaktionen ausgeführt.

Siehe noch: E. Börnstein, *Ztschr. analyt. Chem.* 1888. **27**, 165 (Erhitzen von Saccharin mit Resorcin u. Schwefelsäure; grüne Fluoreszenz). — S. C. Hooker, *Ztschr. analyt. Chem.* 1889. **28**, 352 (Resorcin und Schwefelsäure allein geben schon die Börnsteinsche Reaktion). — B. Haas, *Ztschr. f. Nahrungsm., Hyg. u. Warenk.* 1889. **3**, 53 (Weinsäure, Zitronensäure und Bernsteinsäure geben gleichfalls die Resorcinreaktion). — Dav. Lindo, *Chem. News.* 1888. **58**, 51; *Vierteljahrsschr.* 1888. **3**, 264. — D. Vitali, L'Orosi; *Ztschr. anal. Chem.* 1892. **31**, 89. — Hairs, *Journ. de pharm. d'Anvers; Chem. Centralbl.* 1893. **2**, 987 (Saccharin neben Salizylsäure). — Lindemann und Motten, *Wochenschr. für Brauerei* 1893. **10**, 1127. — A. Hasterlik, *Chem.-Ztg.* 1899. **23**, 267. — A. Rößing, *Ztschr. öffentl. Chem.* 1899. **5**, 207.

Weitere Literatur siehe in den Vereinb. für das Deutsche Reich II, 137.

b) **Dulcin** wird den damit versüßten Nahrungs- und Genußmitteln durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kann man das Dulcin durch folgende Reaktionen charakterisieren:

α) Reaktion von A. Jorissen.¹

Das extrahierte Dulcin wird in einem Reagenzglase in 5 ccm Wasser suspendiert, mit 2—4 Tropfen einer salpetersauren Lösung von Mercurinitrat² versetzt und das Gläschen dann 8—10 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei eine schwach violette Färbung eintritt, die auf Zusatz geringer Mengen von Bleisuperoxyd an Stärke zunimmt.

Die Reaktion ist bei Anwesenheit von 0.01 g Dulcin noch sehr deutlich, bei 0.001 g sehr schwach.

β) Reaktion von Berlinerblau.³ Wird der dulcinhaltige Rückstand mit 3—4 Tropfen Phenol und ebensoviel konz. Schwefelsäure kurz zum Sieden erhitzt, dann im Reagenzglase mit einigen Kubikzentimetern Wasser verdünnt und die erkaltete braunrote Flüssigkeit mit Ammoniak überschichtet, so zeigt sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine blaue Zone.

γ) Wird Dulcin mit wäßriger Natronlauge gemischt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen Phenetidin über, das durch Erhitzen mit Eisessig in Acetphenetidid oder Phenacetin übergeführt und als solches erkannt werden kann.

¹ *Journ. de pharm. de Liège; Chem.-Ztg.* 1894. **20**, Rep. 114; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1896. **11**, 221. Vergl. Dennhardt, das. 512 u. *Ber. d. pharm. Ges.* 1896. **6**, 287. — ² 1—2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd werden in Salpetersäure gelöst; man setzt dann so lange Natronlauge zu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst, verdünnt mit Wasser auf 15 ccm, läßt absitzen und dekantiert. — ³ *Journ. f. prakt. Chem.* 1893. **30**, 103.

Siehe auch J. Bellier, Ann. chim. analyt. 1900. 5, 333; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1901. 4, 315 (Fällung des Dulcins mit Formaldehyd). Weitere Literatur siehe in den Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 141.

c) **Glucin.** Wird Glucin in verdünnter Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung unter Abkühlen eine Natriumnitritlösung gegeben und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von α -Naphthol versetzt, so entsteht eine rote, mit Resorcin oder mit Salizylsäure, ebenfalls in alkalischer Lösung, eine hellgelbe Färbung.

Beurteilung von mit künstlichen Süßstoffen hergestellten Nahrungs- und Genußmitteln.

Hierfür sind die Bestimmungen des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 maßgebend, dem wir folgende Paragraphen entnehmen:

§ 2. Soweit nicht in den §§ 3 bis 5 Ausnahmen zugelassen sind, ist es verboten:

- a) Süßstoff herzustellen oder Nahrungs- oder Genußmittel bei deren gewerblicher Herstellung zuzusetzen;
- b) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel aus dem Ausland einzuführen;
- c) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel feilzuhalten oder zu verkaufen.

§ 3. (Die Ermächtigung zur Herstellung und Einfuhr von Süßstoff wird vom Bundesrat erteilt.)

§ 4. Die Abgabe des gemäß § 3 hergestellten oder eingeführten Süßstoffes im Inland ist nur an Apotheken und an solche Personen gestattet, welche die amtliche Erlaubnis zum Bezuge von Süßstoff besitzen.

Diese Erlaubnis ist nur zu erteilen:

- a) an Personen, welche den Süßstoff zu wissenschaftlichen Zwecken benutzen wollen;
- b) an Gewerbetreibende zum Zwecke der Herstellung von bestimmten Waren, für welche die Zusetzung von Süßstoff aus einem die Verwendung von Zucker ausschließenden Grunde erforderlich ist;
- c) an Leiter von Kranken-, Kur-, Pflege- und ähnlichen Anstalten zur Verwendung für die in der Anstalt befindlichen Personen;
- d) an die Inhaber von Gast- und Speisewirtschaften in Kurorten, deren Besuchern der Genuß mit Zucker versüßter Lebensmittel ärztlicherseits versagt zu werden pflegt, zur Verwendung für die im Orte befindlichen Personen.

Die sub b benannten Bezugsberechtigten dürfen den Süßstoff nur zur Herstellung der in der amtlichen Erlaubnis bezeichneten Ware verwenden und letztere nur an solche Abnehmer abgeben, welche derart zubereitete Waren ausdrücklich verlangen.

13. Zuckerwaren, Konditorwaren.

Mit dem Namen „Zuckerwaren“ belegt man eine große Menge von Nahrungs- und Genußmitteln, die aus Zucker aller Art oder feineren Mehlsorten unter Zusatz von Milch, Eiern, Fetten, Honig, Kakao und Schokolade, Früchten und Fruchtsäften, Gelatine, Traganth, Gewürzen, alkoholischen Getränken, Fruchtäthern und -Essenzen, organischen Säuren etc. hergestellt werden. Dieselben lassen sich in mehrere Gruppen einteilen.

Siehe die Vereinb. f. das Deutsche Reich II, 99; ferner A. Stift, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1894. 8, 342. 353; F. Stromer u. A. Stift, das. 1897. 11, 38. 49. 65. 106, sowie d. „Konditorwaren“ im Cod. aliment. austriacus, Ztschr. für Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1897. 11, 81, referiert in Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 522 und 1897. 12, 215.

Chemische Untersuchung der Zuckerwaren.

Es ist unmöglich, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Untersuchung dieser Waren vorzuschlagen; hier müssen von Fall zu Fall geeignete Methoden gewählt werden.

Haben die bei der Herstellung verwendeten Zuckerarten keine Veränderung erlitten, so können dieselben nach den allgemein gültigen Methoden bestimmt werden. Handelt es sich jedoch um „bis zum Bruch“ gekochte, überhitzte Zuckermassen, dann läßt sich nicht einmal der Zuckergehalt der Ware mehr richtig ermitteln. Zu berücksichtigen ist ferner, daß bei Zuckerwaren, welche Zusätze von Säuren, Fruchtsäften etc. erhalten haben, ein Teil des Rohrzuckers invertiert ist. Endlich wird die Untersuchung durch Zusätze von Stärke, Dextrin, Traganth, pflanzlichen Stoffen etc. sehr erschwert.

Bei der Prüfung von Zuckerwaren ist in erster Linie Rücksicht zu nehmen auf:

1. Zusätze von mineralischen Stoffen (Schwerspat¹, Gips, Kreide, Sand, Infusorienerde);

2. Farbstoffe zum äußeren Bemalen, zum Färben der Masse in dem Umhüllungsmaterial;²

3. gesundheitsschädliche Metalle (Blei und Zink aus Gelatine oder Leim; Kupfer aus den Geräten, Blei aus dem als Treibemittel Verwendung findenden Ammonkarbonat; unechtes Blattgold³, bleihaltige Zinnfolie, Bronze etc.);

4. Ersatz des Zuckers durch künstliche Süßstoffe, des Honigs durch Stärkesirup (Honigkuchen);

5. Verwendung gesundheitsschädlicher Aromastoffe (Nitrobenzol statt Bittermandelöl).

6. Auch verdorbene, verschimmelte etc. Waren werden beobachtet.⁴

1. **Bestimmung der Mineralstoffe.** Der Aschengehalt wird in bekannter Weise bestimmt; in der Asche wird auf Gips, Schwerspat etc. event. auch auf gesundheitsschädliche Metalle geprüft.

¹ Kabrhel und Strnad, Arch. f. Hyg. 1895. 25, 321; H. Král, Chem.-Ztg. 1893. 17, 1567 (Ätzkalk als Bestreuungspulver für Kanditen). — ² Neumann-Wender, Ztschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hygiene etc. 1896. 10, 211; J. Heckmann, Chem.-Ztg. 1896. 20, 362 (Chromgelb, Zinnober); H. Bekurts und G. Frerichs, Apoth.-Ztg. 1897. 12, 176 (Zinkoxyd enthaltender Zuckerguß). — ³ H. Kämmerer, Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1888, 128. — ⁴ H. Stockmeier, Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. in Erlangen 1890, 31 (Mottenraupen in Lebkuchen).

2. Prüfung auf Mineralfarben, gesundheitsschädliche Metalle.

Man zerstört die organische Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure, oder mit konz. Schwefelsäure oder mit rauchender Salpetersäure und verfärbt nach den Regeln der Mineralanalyse. Vergl. bei „Mehl“.

Für die Untersuchung von Zuckerwaren auf Arsen und Zinn ist folgendes Verfahren maßgebend (Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 10. April 1888):

Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genußmitteln.

I. Feste Körper.

1. Bei festen Nahrungs- und Genußmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist so viel des Abschabers in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genußmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch in geringeren Mengen vorgenommen werden.

2. Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zerteilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1.10—1.12 spez. Gew. und soviel destilliertem Wasser zu versetzen, daß das Verhältnis der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1:3 ist. In der Regel werden 25 ccm Salzsäure und 75 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen.

Man setzt nun 0.5 g chloresäures Kalium zu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chloresäurem Kali zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im ganzen 2 g des Salzes dem Zwecke entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0.5 g chloresäures Kali hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, läßt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 ccm völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter samt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heißem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm und vereinigt diese Flüssigkeit samt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muß.

Wenn z. B. 25 ccm Salzsäure verwendet wurden, so muß das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 ccm betragen.

3. Man leitet nun durch die auf 60—80° C. erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, läßt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filterpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stdn. an einen mäßig warmen Ort.

4. Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mäßig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 ccm Schwefelammonium, 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von etwa 0.96 spez. Gewicht und 15 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur

Trockne. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergießt man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 ccm roter, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muß er von neuem so lange der Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er im feuchten Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem, kohlen-saurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagiert, fügt 2 g eines Gemisches von 3 Teilen kohlen-saurem mit 1 Teil salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so daß eine gleichartige breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weiße Masse. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist.¹

6. Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtriert durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weißen Zinnoxys, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrate enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muß berücksichtigt werden, daß auch in das Filtrat kleine Mengen von Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, daß das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 ccm beträgt und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxidhydrat entstehen, so filtriert man denselben ab und wäscht ihn, wie oben angegeben, aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergleiche Nr. 10.

7. Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdän-saures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nötigenfalls filtrierte) Lösung, welche etwa 15 ccm betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa gleichem Raunteile einer Auflösung von molybdän-saurem Ammonium in Salpetersäure² und läßt zunächst 3 Stunden ohne Erwärmen stehen. Enthielte nämlich die Flüssigkeit infolge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoff-niederschlags etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdän-saures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8. Die klare, bezw. filtrierte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat.³ Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdän-saurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weiße Molybdänsäure ausscheidet. Man gießt die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage

¹ Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist. — ² Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Teil Molybdänsäure in 4 Teilen Ammoniak von etwa 0.96 spez. Gew. löst und die Lösung in 15 Teile Salpetersäure von 1.2 spez. Gew. gießt. Man läßt die Flüssigkeit dann einige Tage in mäßiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nötig, klar ab. — ³ Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuschcheiden beginnt.

ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure von 1.2 spez. Gew. und 80 Teilen Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2–4 ccm wäßriger Ammoniumflüssigkeit von etwa 0.96 spez. Gew., fügt etwa 4 ccm Wasser hinzu, gießt, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt $\frac{1}{4}$ Raumteil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlormagnesium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weißes, mehr oder weniger kristallinisches, arsen-saures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltrieren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Teil Ammoniak, 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol auszuwaschen ist.

9. Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Objektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wäßriger Ammoniakflüssigkeit von 0.96 spez. Gew.; ist Arsen vorhanden, so muß sich in der Berührungzone ein rotbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wäßriger Ammoniakflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, der, unter dem Mikroskope betrachtet, sich als aus spießigen Kriställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxid enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen.¹ Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxid reduziert ist. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1.10–1.12 spez. Gew. in den unteren Teil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, daß die Salzsäure im Schiffchen mit dem reduzierten Zinn in Berührung kommt und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nötigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffcheninhaltes ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelees und dergleichen.

11. Von Flüssigkeiten, Fruchtgelees und dergl. ist eine solche Menge abzuwägen, daß die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersirup etwa 30 g, von Johannisbeergelee etwa 35 g, von Rotwein Essig oder dergl. etwa 800–1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar

¹ Sollte der Rückstand infolge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt es dann.

gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Gelees und dergl. werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chloresurem Kalium etc. behandelt; dünne, nicht sauer reagierende Flüssigkeiten konzentriert man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chloresurem Kalium etc.; dünne, sauer reagierende Flüssigkeiten aber destilliert man bis auf einen geringen Rest ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chloresurem Kalium etc. In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach Nr. 3 zu erhaltenden.

Siehe auch: J. Mayrhofer, Üb. d. Nachweis von Arsen und Zinn bei Konditorwaren und Gebrauchsgegenständen. Ber. üb. d. 7. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chemie in Speier 1888, 141.

3. Nachweis von Teerfarbstoffen.

Dieselben werden mit einem geeigneten Lösungsmittel (Amylalkohol, Äther, 50 proz. Alkohol) ausgezogen, auf Wolle etc. fixiert und durch Spezialreaktionen charakterisiert. Vergl. auch bei „Wein“.

Prüfung auf Dinitrokresolkalium.¹ Man zieht den Farbstoff mit Alkohol aus, verdunstet diesen und erwärmt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern 10 proz. reiner Salzsäure. Dinitrokresolkali entfärbt sich nach einigen Minuten, Pikrinsäure sofort. Versetzt man dann die erkaltete Flüssigkeit mit etwas metallischem Zink, so erscheint dieselbe nach etwa 2 Stunden hell blutrot, wenn Dinitrokresolkali, schön blau, wenn Pikrinsäure zugegen war.

Prüfung auf Pikrinsäure. Der alkoholische Auszug schmeckt bei Anwesenheit von Pikrinsäure stark bitter. Seide und Wolle werden durch Pikrinsäure schön gelb gefärbt. Mit Kaliumhydroxyd und Cyankalium gibt Pikrinsäure eine blutrote Färbung (Isopurpursäure); auch auf Zusatz von Traubenzucker und Alkohol tritt eine rote Färbung auf.

4. Nachweis künstlicher Süßstoffe.

Siehe den Abschnitt „Künstliche Süßstoffe“.

5. Die Untersuchung der Umhüllungen etc. auf gesundheitsschädliche Metalle, Mineral- und Teerfarben geschieht in ähnlicher Weise wie die der Zuckerwaren selbst.

6. Trennung der einzelnen Zuckerarten, der löslichen Kohlehydrate voneinander.²

Da die folgenden Methoden keine genauen, sondern nur annähernd richtige Resultate liefern, — exakte Methoden zur Trennung der einzelnen Zuckerarten voneinander und von den Dextrinen fehlen — ist eine gleichmäßige Ausführung der hier aufgeführten Verfahren wünschenswert, um Ergebnisse zu gewinnen, die unter sich vergleichbar sind.

¹ Nach d. Vereinb. — ² Nach d. Vereinb. I, 8.

a) Trennung der Dextrine¹ von den Zuckerarten. Ein etwa 2.5 g Trockensubstanz entsprechender Teil einer auf Dextrine und Zucker zu prüfenden Flüssigkeit bzw. ein aliquoter Teil (etwa 200 ccm) des wäßrigen Auszuges fester Stoffe, welcher die Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate enthält, wird, nachdem etwa vorhandene freie Säuren vorher mit Natriumkarbonat neutralisiert sind, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Sirup in 10–20 ccm warmen Wassers gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100 bzw. 200 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. versetzt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag, welcher die Dextrine enthält, abgesetzt hat, filtriert man die fast klare alkoholische Lösung in eine Porzellanschale ab und wäscht den Rückstand in der ersten Schale unter Reiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol (1 Vol. Wasser + 10 Vol. 95 proz. Alkohol) aus. Der Rückstand der Alkoholfällung wird in Wasser gelöst, eingedampft, abermals in 10 ccm Wasser gelöst und in derselben Weise nochmals mit Alkohol behandelt.

Es empfiehlt sich, die erste alkoholische Lösung nochmals von Alkohol zu befreien, den Rückstand in 10 ccm Wasser zu lösen und wie vorhin nochmals mit Alkohol zu fällen.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate, welche die Zuckerarten enthalten, werden durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und zur Bestimmung und Trennung der Zuckerarten auf ein bestimmtes Volum gebracht.

Der Rückstand der Alkoholfällung auf dem Filter und in den Schalen enthält die Dextrine; man löst denselben in heißem Wasser und bestimmt die Dextrine nach Inversion in Dextrose. Vergl. S. 107.

b) Bestimmung des Invertzuckers und Rohrzuckers nebeneinander. Wenn Zuckerlösungen neben Invertzucker Rohrzucker enthalten und dies Gemisch mit überschüssiger Fehlingscher Lösung erhitzt wird, so wird bedeutend mehr Kupferlösung reduziert, als wenn nur Lösungen von Invertzucker auf überschüssige Fehlingsche Lösung einwirken.

α) Bestimmung des Invertzuckers.

Wenn daher in solchen Fällen der Invertzucker nach E. Meißl gewichtsanalytisch durch Kochen mit überschüssiger Kupferlösung bestimmt werden soll, so muß man Korrekturen anbringen, welche je nach dem Verhältnisse von Invertzucker zu Rohrzucker verschieden sind; doch sind die Reduktionsverhältnisse nur stark abweichend, wenn auf 10 T. Invertzucker mehr als 90 T. Rohrzucker vorhanden sind. Man erfährt dieselben aus den von E. Wein bearbeiteten Tabellen zur quan-

¹ „Dextrine“ nennt man die in kaltem Wasser löslichen, in ca. 90 proz. Alkohol aber unlöslichen Kohlenhydrate, welche nach der Inversion mit Salzsäure reduzierende Zuckerarten liefern.

titativen Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart 1888, 17—30. Siehe am Ende dieses Buches.

Wenn man jedoch bei dem Vorhandensein von Rohrzucker den Invertzucker maßanalytisch nach Fr. Soxhlet bestimmt, also einen Überschuß von Kupferlösung vermeidet, so wirkt der Rohrzucker nicht vermehrend auf die Reduktion der Kupferlösung. Die Resultate der maßanalytischen Bestimmung des Invertzuckers sind daher auch bei der Gegenwart von Rohrzucker ebenso verwendbar wie bei der Abwesenheit desselben.

Maßanalytische Zuckerbestimmung nach Soxhlet.

Man bringt in einer tiefen Porzellanschale 25 ccm Kupfersulfatlösung und 25 ccm Seignettesalzlösung¹ zum Sieden und läßt aus einer Bürette so viel Zuckerlösung hinzutropfen, bis nach einer der betreffenden Zuckerart entsprechenden Kochdauer (für Dextrose, Lävulose und Invertzucker 2 Min., für Maltose 4, für Milchezucker 6 Min.) die Lösung nicht mehr blau ist. Auf diese Weise wird ungefähr festgestellt, wie viel Kubikzentimeter Zuckerlösung 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen, bezw. wie viel Prozent die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen macht man dann die Lösung ungefähr 1 proz.

Es seien z. B. von einer Zuckerlösung (10 : 250) 8.5 ccm zur völligen Zersetzung von 50 ccm Fehlingscher Lösung = 23.75 ccm (s. unten!) 1 proz. Traubenzuckerlösung verbraucht worden; es sind also 8.5 ccm der Lösung auf 23.75 ccm zu verdünnen, um eine Lösung von ca. 1% Traubenzuckergehalt zu bekommen.

Sodann erhitzt man wieder 50 ccm Fehlingscher Lösung zum Sieden und setzt aus einer Bürette von der ca. 1 proz. Zuckerlösung so viel zu, als der Menge entspricht, die beim Vorversuche 50 ccm Fehlingscher Lösung völlig reduziert hatte. Man kocht so lange, als es für die betreffende Zuckerart notwendig ist und gibt dann die ganze Flüssigkeit auf ein dichtes Faltenfilter. Das Filtrat darf nicht mehr blau oder grün gefärbt sein; ist es gelb, so prüft man eine Probe nach Ansäuern mit Essigsäure durch Zusatz von Ferrocyankalilösung auf Kupfergehalt (Rotfärbung von Ferrocyankupfer, $\text{FeCy}_2 + 2 \text{CuCy}_2$).

Ist das Filtrat so stark gefärbt, daß die Reaktion mit Ferrocyankali nicht deutlich sichtbar ist, so versetzt man dasselbe mit einigen Tropfen Zuckerlösung, kocht 1 Minute und läßt 3—4 Min. stehen. Gießt man dann vorsichtig ab, so lassen sich Spuren von rotem Kupferoxydul entweder so erkennen oder indem man mit einem Stückchen Filtrierpapier über den Boden der Schale wischt.

War im Filtrat noch Kupfer nachzuweisen, so gibt man bei einem neuen Titrationsversuch etwas mehr Zuckerlösung, im entgegengesetzten Falle etwas weniger Zuckerlösung zu der Fehlingschen Lösung und wiederholt diese Versuche so lange, bis von zwei aufeinander folgenden Titrationen die eine noch eine Spur Kupfer im Filtrate zeigt, während die folgende mit einer um 0.1 ccm vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion der Kupferlösung ergibt. Die richtige, 50 ccm Fehlingscher Lösung genau reduzierende Menge Zuckerlösung liegt in der Mitte.

Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Zuckerlösung berechnet man den Zuckergehalt unter Berücksichtigung der von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten ermittelten Reduktionsverhältnisse, nach denen in ca. 1 proz. Lösungen 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen

- = 0.2375 g Traubenzucker, Dextrose,
- = 0.2572 g Lävulose,
- = 0.2470 g Invertzucker,
- = 0.3890 g Maltose,
- = 0.3380 g kristall. Milchezucker.

¹ Die Darstellung dieser Lösungen siehe am Ende dieses Buches bei den Tabellen zur Zuckerbestimmung.

Ist der Zuckergehalt der Flüssigkeit annähernd bekannt, so kann man sich auch des Reischauerschen Titrationsverfahrens bedienen. Näheres siehe: J. König, Die Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin 1891, 228.

β) Bestimmung des Rohrzuckers.

Den neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzucker bestimmt man, indem man einen andern Teil der Zuckerlösung invertiert und nun die Summe des ursprünglich vorhandenen und des neugebildeten Invertzuckers bestimmt und hiervon den vor der Inversion vorhandenen Invertzucker abzieht. Der Rest mit 0.95 multipliziert gibt die Menge des neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzuckers. Vergl. S. 107.

Die Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker kann auch durch Polarisierung der zuckerhaltigen Lösung vor und nach der Inversion nach dem Vorschlage von Clerget¹ ausgeführt werden.

c) Bestimmung des Invertzuckers neben Dextrose bzw. anderer Zuckerarten nebeneinander.

Um zwei Zuckerarten nebeneinander zu bestimmen oder die Identität einer Zuckerart mit einer bekannten festzustellen, bedient man sich der Eigenschaft der Zuckerarten, Fehlingsche Kupferlösung und Sachsse'sche Quecksilberlösung in verschiedenen, aber unter gleichen Arbeitsbedingungen konstanten Verhältnissen zu reduzieren. Die Ausführung der Zuckerbestimmung mittels Fehlingscher Kupfer- und Sachsse'scher Quecksilberlösung² geschieht auf maßanalytischem Wege. Man nimmt einerseits 100 ccm Fehlingscher, andererseits 100 ccm Sachsse'scher Lösung und läßt so viel der 1 proz. Zuckerlösung zufließen, bis alles Kupfer bzw. Quecksilber reduziert ist.

Für die Berechnung der Menge der vorhandenen Zuckerarten hat Fr. Soxhlet gefunden, daß je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1 proz. Lösungen folgende Mengen Fehlingscher und Sachsse'scher Lösungen reduziert, bzw. daß 100 ccm der letzteren (unverdünnt) durch nachstehende Zuckermengen in 1 proz. Lösungen reduziert werden.

	1 g Zucker in 1 proz. Lösung reduziert		100 ccm der Lösungen von Fehling Sachsse werden reduziert in 1 proz. Lösung durch	
	Fehling ccm	Sachsse ccm	mg	mg
Traubenzucker, Dextrose	210.4	302.5	475.3	330.5
Invertzucker	202.4	376.0	494.1	266.0
Lävulose	194.4	449.5	514.4	222.5
Milchzucker	148.0	214.5	675.7	466.0
Desgl. (nach d. Inversion)	202.4	257.7	494.1	388.0
Galaktose	196.0	226.0	510.2	442.0
Maltose	128.4	197.6	778.8	506.0

¹ Berl. Ber. 1888. 21, 191; Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 203; Ausführungsbest. z. Zuckersteuergesetz. v. Buchka l. c. 126. — ² Sachsse'sche Quecksilberlösung: 18 g reines, trocknes Jodquecksilber (erhalten durch Fällung von

Wenn man Zuckerlösungen von 1 % Gehalt an zwei verschiedenen Zuckerarten, z. B. an Dextrose (durch Inversion von Dextrin erhalten) und an Invertzucker (durch Inversion von Rohrzucker erhalten) einerseits mit Fehlingscher Kupferlösung, andererseits mit Sachsessescher Quecksilberlösung wie oben angegeben titriert, so berechnet sich der Gehalt an Dextrose (Traubenzucker) und Invertzucker aus den beiden Gleichungen:

$$ax + by = F$$

$$cx + dy = S,$$

worin bedeuten:

- a* Die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche durch 1 g Dextrose (Traubenzucker) reduziert werden,
- b* die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
- c* die Anzahl Kubikzentimeter Sachsessescher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,
- d* die Anzahl Kubikzentimeter Sachsessescher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
- F* die Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung,
- S* die Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten Kubikzentimeter Sachsessescher Lösung,
- x* die Menge der gesuchten Dextrose in Gramm, enthalten in 1 Vol. der Zuckerlösung,
- y* die Menge des gesuchten Invertzuckers in Gramm, enthalten in 1 Vol. der Zuckerlösung.

Handelt es sich also um die Bestimmung von Dextrose und Invertzucker nebeneinander, so würden die obigen Formeln lauten:

$$210.4 x + 202.4 y = F$$

$$302.5 x + 376.0 y = S.$$

Hieraus berechnet man die vorhandenen Dextrose- und Invertzuckermengen in bekannter Weise.

Statt dieses Verfahrens kann man sich auch des Verfahrens von Kjeldahl bedienen, welches darauf beruht, daß man zunächst das Reduktionsvermögen gegen eine geringe Menge (etwa 15 ccm) Fehlingsche Lösung feststellt und dann unter Anwendung einer vielfachen (*n*) Menge Zuckerlösung eine Bestimmung unter Benutzung von 50 oder 100 ccm

Sublimatlösung mit Jodkalium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 100°) werden mit Hilfe von 25 g Jodkalium in Wasser gelöst, dann 80 g in Wasser gelöstes Kalihydrat hinzugefügt und auf 1 Liter gebracht. Die Lösung enthält 7.9295 g Hg i. Lit. — Zur Erkennung der Endreaktion (bei dem Titrieren) dient eine alkalische Zinnoxidullösung, welche durch Übersättigen einer Lösung von käuflichem Zinnchlorür mit Ätzkali bereitet wird. Man verfolgt das Fortschreiten der Reduktion an einigen Tropfen, die man aus der Flüssigkeit hebt und mit der Zinnlösung versetzt (schwarze Fällung; braune Flüssigkeit; unveränderte Flüssigkeit, wenn alles Quecksilber gefällt ist).

Fehlingscher Lösung ausführt. Siehe Ztschr. f. analyt. Chem. 1896. 35, 345. 347.

d) Bestimmung der Dextrose und Lävulose durch Reduktion und Polarisation.

Nach A. Halenke und W. Möslinger¹ wird ein abgemessener Teil der Zuckerlösung mit geeigneten Klärmitteln (Bleissig etc.) geklärt und das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das Klärmittel bei 15° C. polarisiert.

In einem anderen Teile des Filtrates bestimmt man nach Entfernung der störenden Bestandteile von dem Klärmittel — also bei Anwendung von Bleissig durch Zusatz einer überschüssigen Menge Natriumsulfat (etwa 5 ccm gesättigte Lösung auf 20 ccm Zuckerlösung) und nach Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion — den Gesamtzucker als Invertzucker nach Meißl.

Da nach den Untersuchungen von O. Gubbe² und H. Ost³ der spezifische Drehungswinkel (αD) bei 15° C. in ungefähr 10proz. Lösung für Dextrose = 52.5°, für Lävulose = -95.5° ist, so berechnet sich, wenn für 100 ccm Zuckerlösung: D = Dextrose, L = Lävulose, s = Gesamtzucker, α = Drehungsgrade einschließlich Vorzeichen bei 15° C. und im 100 mm-Rohr bedeutet, nach der Gleichung⁴

$$(\alpha) = -0.955 L + 0.525 D$$

oder weil $D = s - L$ und $L = s - D$ ist

$$L = \frac{0.525 s - (\alpha)}{1.48}$$

und

$$D = \frac{0.955 s + (\alpha)}{1.48} \quad \text{oder} \quad D = s - L.$$

Wenn man nach dem Vorschlage von W. Fresenius mit einer Polarisationstemperatur von 20° C. arbeitet, so ändert sich unter Berücksichtigung der Drehungsänderung mit steigender Temperatur die obige Formel für die Berechnung der Lävulose in:

$$L = \frac{0.525 s - (\alpha) 5}{1.455}$$

und

$$D = \frac{0.930 + (\alpha) 5}{1.455} \quad \text{oder} \quad D = s - L.$$

Die Methode geht von der Voraussetzung aus, daß der Gesamtzucker bekannt ist, was aber nicht zutrifft, weil von vornherein nicht feststeht,

¹ Ztschr. analyt. Chem. 1895. 34, 263. — ² Berl. Ber. 1885. 18, 2207. — ³ Das. 1891. 24, 1636. — ⁴ Wenn (α) wie in den meisten Fällen negativ ist (Linksdrehung), so wird in der ersten Gleichung für Berechnung der Lävulose $L = -(-\alpha) = +\alpha$, d. h. man muß zu dem Produkte 0.525 s die Linksgrade hinzu addieren, in der letzten Gleichung für Berechnung von D dagegen von dem Produkte 0.955 s abziehen, weil $+(-\alpha) = -\alpha$ ist. Ist α dagegen positiv (Rechtsdrehung), so müssen umgekehrt für die Berechnung von L die Drehungsgrade abgezogen werden, weil $-(+\alpha) = -\alpha$ ist, für Berechnung von D dagegen hinzuaddiert werden. — ⁵ Vergl. Anm. 4.

in welchem Verhältnisse Dextrose und Lävulose vorhanden sind, beide aber, wie vorhin gezeigt ist, Fehlingsche Lösung in verschiedenem Grade reduzieren.

Wenn aber der Gesamtzucker als Invertzucker berechnet wird und die Mengen Dextrose und Lävulose nicht sehr weit voneinander abweichen, so ist der Fehler meist nicht groß und kann das schnell auszuführende Verfahren zur annähernden Ermittlung dienen, während die vorhin erwähnten Titrationsverfahren sicherere Resultate liefern können.

e) Bestimmung der Raffinose neben Rohrzucker.

Siehe unter „Zucker“ S. 302.

f) Bestimmung von Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin nebeneinander.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit obiger Zuckerarten und des Dextrins bestimmt man:

a) das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung

α) in der Lösung direkt,

β) nach der Inversion mit Invertin bei 50—55° C,

γ) in dem Gärrückstande nach dem Vergären mit einer geeigneten, d. h. Maltose nicht vergärenden, reingezüchteten Weinhefe direkt,

δ) in dem nach γ erhaltenen Gärrückstande nach der Inversion mit Salzsäure nach Sachsse mit 1, 2 und 3 Stdn. Kochdauer;

b) die Dextrine durch Alkohol-fällung in der ursprünglichen Lösung.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich:

1. der Rohrzucker aus der Differenz von α und β ,

2. die Summe von Dextrose und Lävulose aus der Differenz von α und γ ,

3. die Summe von Maltose und Isomaltose aus der Differenz von δ und b,

4. der Gehalt an Dextrinen aus b.

Sind einzelne der angeführten Zuckerarten nicht zugegen, so können unter Umständen Vereinfachungen eintreten.

Aus dieser Übersicht ergibt sich keine Trennung von Maltose und Isomaltose und keine solche von Dextrose und Invertzucker; auch ist keine Rücksicht genommen auf den Einfluß, den die Gegenwart von Rohrzucker auf das Reduktionsvermögen anderer Zuckerarten ausübt.

Eine wertvolle Ergänzung der gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt sich unter Umständen durch Heranziehung der polaristrobometrischen Zuckerbestimmung in den verschiedenen, im obigen Gange in Betracht kommenden Flüssigkeiten.

Wenn demnach die Werte auch nur annähernde sind, so ist doch in allen Fällen, in welchen Malzextrakt oder Stärkezuckersirup, bezw.

Most- und Süßweine in Frage kommen, ein Bedürfnis für eine solche Trennung der Zuckerarten vorhanden, und für die meisten Fragen genügt die nach vorstehendem Verfahren zu erzielende Genauigkeit.

Beurteilung von Zuckerwaren.

1. Die Zuckerwaren sollen nicht durch mineralische Zusätze beschwert sein.

2. Sie sollen frei sein von gesundheitsschädlichen Metallverbindungen, von gesundheitsschädlichen anorganischen wie organischen Farbstoffen und sollen auch nicht mit gesundheitsschädlichen, gifthaltigen Umhüllungen versehen sein. Reichsgesetz vom 5. Juli 1887.

3. Zuckerwaren sollen frei sein von künstlichen Süßstoffen. Gesetz vom 7. Juli 1902.

4. Verdorbene (mit Insekten etc. behaftete, Ekel erregende etc.) in Zersetzung übergegangene Zuckerwaren sind zu beanstanden.

Zusatz.

1. Maßanalytische Zuckerbestimmung nach K. B. Lehmann.¹

Prinzip: Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volumen Fehlingscher Lösung vor und Bestimmung des Kupfers in einem gleichgroßen Volumen Fehlingscher Lösung nach erfolgter Reduktion auf jodometrischem Wege nach der jodometrischen Kupferbestimmungsmethode von de Haën.²

60 ccm Fehlingscher Lösung von genau bekanntem Kupfergehalt werden mit 60 ccm Wasser (wie bei der Bestimmung der Dextrose nach Allihn) und 25 ccm der zuckerhaltigen Lösung 2 Min. gekocht. Nach dem Kochen filtriert man durch ein doppeltes Filter und bringt das Filtrat durch Auswaschen auf 250 ccm (oder man gibt in einen 250 ccm-Zylinder und läßt absitzen. Wiederauflösung des Kupferoxyduls!). Man pipettiert nun 50 ccm der Lösung ab, setzt konz. Schwefelsäure zu bis zur sauren Reaktion und 2–3 g Jodkalium, schüttelt um und bestimmt nach etwa 5 Min. das freigewordene Jod durch Titration mit $\frac{1}{20}$ Norm-Natriumhyposulfitlösung (Stärkelösung als Indikator). Die blaue Farbe darf innerhalb 5 Min. nicht wieder erscheinen. 1 ccm $\frac{1}{20}$ N-Natriumhyposulfitlösung = 3.15 mg Kupfer (Cu).

Auf gleiche Weise bestimmt man ein für allemal den Kupfergehalt der in Anwendung kommenden Fehlingschen Lösung; man hat dann nur den Kupfergehalt des jeweiligen Filtrates abzuziehen, um die Menge des durch den Zucker ausgefällten Kupfers zu erfahren, dessen entsprechende Zuckermenge man aus den Tabellen abliest.

Siehe auch E. Riegler, Ztschr. anal. Chem. 1898. 37, 22. — Maquenne, Chem.-Ztg. 1898. 22, 563. — N. Schoorl, Ztschr. angew. Chem. 1899, 633. —

¹ Arch. f. Hyg. 1898. 30, 274. — ² Ann. d. Chem. u. Pharm. 1854. 91, 237; Fresenius, quantitative Analyse Bd. I, 335. —

H. Barth, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899. **37**, 290; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 174 (Änderungen der Lehmannschen Methode).

2. Die Kjeldahlsche Zuckerbestimmung.¹

Die Kjeldahlsche Modifikation der Allihn-Meißschen Methode sucht den Einfluß der Luft auf die Abscheidungen des Kupferoxyduls während des Kochens zu beseitigen, indem das Kochen der gemischten Lösungen in einem Erlenmeyerschen Kolben im Wasserstoffstrome und zwar 20 Min. lang vorgenommen wird. Die so gewonnenen Kupferwerte stimmen nicht mit der nach der Allihn-Meißschen Methode gewonnenen, sondern sind einer von Kjeldahl besonders entworfenen Tabelle zu entnehmen.

Vergl. Bruhns, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 73. — R. Woy, Ztschr. öff. Chem. 1897. **3**, 445; 1900. **6**, 514. —

Ausführung. Erforderliche Lösungen:

a) Kupferlösung: 69.278 g kristallisiertes Kupfersulfat werden zu einem Liter gelöst.

b) Natronlauge: 130 g reines, kohlensäurefreies Natronhydrat, dessen Gehalt an NaOH durch Titration festzustellen ist, werden zum Liter gelöst.

c) Seignettesalz: Dies wird gepulvert aufgehoben und für jede Bestimmung besonders abgewogen.

Von den Reagentien sind zu nehmen:

für ccm Fehling	= g Seignettesalz	ccm NaOH	ccm Kupferlösung
15	= 2.6	7.5	7.5
30	= 5.2	15.0	15.0
50	= 8.65	25.0	25.0

Die für alle reduzierenden Zuckerarten gültige Fällungsvorschrift nach Kjeldahl ist:

Man löst in einem Erlenmeyerschen Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt das Seignettesalz in der Natronlauge, gibt die Kupfersulfatlösung und die zu fällende, entsprechend verdünnte Zuckerlösung hinzu und füllt zu 100 ccm mit Wasser auf. Das Kölbchen wird in ein kochendes Wasserbad gestellt und genau 20 Min. erhitzt, das ausgeschiedene Kupferoxydul dann sofort abfiltriert.

Während des Erhitzens wird zur Abhaltung des Luftsauerstoffes ein Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom durch die Flüssigkeit geleitet. (Doppelt durchbohrter Kork etc.)

Die Kupferwerte werden der von Kjeldahl für die Wägungsform Cu oder der von R. Woy auch für die Wägungsform CuO entworfenen Tabelle (Ztschr. öffentl. Chem. 1897. **3**, 445) entnommen.

¹ Middeler fra Carlsberg Laboratoriet. **4**, 1; Ztschr. analyt. Chem. 1896. **35**, 344.

Weil die Methode Kjeldahls nur für die reduzierenden Zucker gilt, hat H. Jessen-Hansen¹ die Arbeitsmethode Kjeldahls für die Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker dahin abgeändert, daß in einem 150 ccm fassenden Kolben 10.4 g Seignettesalz (also die doppelte Menge) in 15 ccm Natronlauge und 15 ccm Kupferlösung gelöst, die zu fällende Zuckerlösung zugegeben und zu 100 ccm aufgefüllt wird. Der Kolben wird in ein andauernd kochendes Wasserbad gestellt und unter Durchleiten von Wasserstoff- oder Leuchtgas genau 5 Min. hier belassen, der Niederschlag dann sofort abfiltriert etc.

Vergl. Ztschr. öff. Chem. 1900. 6, 518. 519 (hier auch die von R. Woy berechneten Tafeln).

3. Wägungsform des nach Allihn-Meißl oder Kjeldahl gefällten Kupferoxyduls (Cu_2O).

K. Farnsteiner (Forschungsber. 1895. 2, 235) führt das Oxydul im Allihnschen Röhrchen durch Erhitzen im Luftstrom (Verbindung des ausgezogenen Endes des Röhrchens mit der Saugpumpe) in Oxyd über. A. Menzel, K. Komers, E. Petziwal, K. Hefelmann (Hilgers Vierteljahrsschrift 1895. 10, 540) empfehlen zu gleichem Zwecke die Benutzung des Gooch'schen Tiegels. G. Bruhns (Ztschr. öff. Chem. 1873. 3, 573) sowie Andriik und Hranicka (Vereinszeitung 1897, 1077) reduzieren das im Tiegel geglühte Kupferoxyd mittels Dämpfen von Methyl- oder Äthylalkohol.

Auch Verf. zieht es vor, kleine Mengen durch das Asbeströhrchen abfiltriertes Oxydul nach dem Auswaschen sofort in rauchender Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Porzellantiegel einzudampfen und das Kupfer als Oxyd zu wiegen.

14. Pflanzenfette, Speiseöle.

Literatur: Analyse der Fette und Wacharten. Von R. Benedikt; 3. Aufl. von F. Ulzer, Berlin 1897. — C. Schädler, Die Technologie der Fette und Öle des Pflanzen- und Tierreiches. Leipzig 1892. — G. de Negri und G. Fabris, Die Öle. Rom 1891 und 1893. Nach dem ital. Original bearbeitet von D. Holde, Ztschr. analyt. Chem. 1894. 33, 547.

1. Olivenöl, Baumöl, Oleum Olivarum.

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleische des Ölbaumes (*Olea europaea*) gewonnen. Als Speiseöle werden nur die feinsten Sorten (Jungferöl, Provencer- und Aixeröl) verwendet; diese Öle sind farblos bis goldgelb, (je nach der Reife der Oliven, der Art des Einsammelns etc.).

Spezifisches Gewicht, Verseifungszahl, Jodzahl etc. des Olivenöls siehe Tabelle S. 340/341.

Verfälschungen des Olivenöls kommen vor mit Sesamöl, Rüböl, Kottonöl und Arachisöl, seltener mit trocknenden Ölen (Mohnöl, Leinöl). Im Handel kommen unter dem Namen „Malagaöl“ mit Grünspan gefärbte Olivenöle vor (Cailliet²).

¹ Meddelelser for Carlsberg Laboratoriet. 1899; Ztschr. ges. Brauw. 1899. 22, 476; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 175. — ² Ztschr. anal. Chem. 1879. 18, 628.

Nachweis von Verfälschungen.

Ist das spezifische Gewicht eines hellen Olivenöles höher als 0.917, so ist Verfälschung mit Sesam-, Kotton- oder Mohnöl wahrscheinlich. Die zur Fälschung gebrauchten Öle haben alle eine höhere Jodzahl als das Olivenöl.

Die Refraktometeranzeige (Zeiß Refraktometer) bei 25° C. ist bei Olivenöl niedriger, als bei den anderen als Fälschungsmaterial dienenden fetten Ölen.

Die Bestimmung der Jodzahl ist als die zuverlässigste und genaueste Methode zur Erkennung der hier in Betracht kommenden Fälschungsmittel anzusprechen; fast alle zur Verfälschung des Olivenöles dienenden Öle besitzen eine höhere Jodzahl wie das Olivenöl, dessen Jodzahl zwischen 78.5 und 88.0 liegt. Die Art des als Fälschungsmaterial dienenden Öles wird sodann aus den für die einzelnen Öle charakteristischen, meist Farbenreaktionen erkannt.

a) Rübölzusatz wird erkannt an der Jodzahl, dem Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, der niederen Verseifungszahl.

b) Sesamöl wird erkannt durch das spezifische Gewicht, die Jodzahl, die Baudouinsche Probe in der veränderten Form von V. Villavechia und G. Fabris¹, welche den Zucker durch Furfurol (2 g auf 100 ccm Alkohol) ersetzen: 0.1 ccm der 2proz. Furfurolösung werden in eine Epruvette gebracht, 10 ccm des zu prüfenden Öles und dann 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zugefügt, eine halbe Minute lang tüchtig geschüttelt und absitzen gelassen. Bei Anwesenheit von selbst weniger als 1 % Sesamöl ist die am Boden sich abscheidende Salzsäure deutlich karmoisinrot, anderenfalls farblos oder höchstens schmutzig gelb.

Sesamöl wird auch erkannt durch die Probe nach Crace-Calvert: Schüttelt man mit Sesamöl gefälschtes Olivenöl mit $\frac{1}{5}$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (gleiche Volumina Schwefelsäure von 1.845 spez. Gew. und Salpetersäure von 1.33 spez. Gew.), so tritt Grünfärbung ein.

c) Kottonöl: Spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt der freien Fettsäuren und deren Löslichkeitsverhältnisse, Jodzahl, das Verhalten bei der Probe nach Livache² (Aufnahmevermögen für Sauerstoff): Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther aus und trocknet denselben im Vakuum. Von dem so hergestellten Bleipulver breitet man etwa 1 g auf einem größeren Uhrglase aus, läßt nun 0.6—0.8 g Öl aus einer Pipette so auftropfen, daß jeder Tropfen für sich allein bleibt, wiegt und stellt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume auf. Bei trocknenden Ölen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl, Sonnenblumenöl) beginnt die Gewichtszunahme meist nach ca. 18 Stunden und ist in drei Tagen beendet, bei

¹ Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 509; vergl. R. Benedikt-Ulzer l. c. 474.
— ² Moniteur scientif. 1885; Benedikt l. c. 387.

nicht trocknenden Ölen (Olivenöl, Rüböl, Kottonöl, Sesamöl, Arachisöl etc.) beginnt sie meist erst nach 4—5 Tagen; — die Salpetersäureprobe: Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.37 mit dem gleichen Volum Öl geschüttelt, bringt in kottonöhlhaltigen Gemischen kaffeebraune Färbung hervor; — die Halphensche, die Bechische, Labiches und Welmannsche Probe und die Reaktion auf Phytosterin. Siehe bei „Schweinefett“.

d) Arachis- oder Erdnußöl: erhöhte Jodzahl, Nachweis größerer Mengen von Arachinsäure, welche erst bei 75° C. schmilzt, nach dem von de Negri und G. Fabris¹ abgeänderten A. Renardschen Verfahren:²

Man verseift 10 g der Ölprobe, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab, löst sie in 50 ccm 90 proz. Alkohols und fällt in der Kälte mit Bleiacetatlösung. Nach 12 Std. wird dekantiert, der Rückstand mit Äther digeriert und die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages neuerdings dekantiert; schließlich wird filtriert und der Niederschlag auf dem Filter so lange gewaschen, bis das Filtrat nach dem Abdunsten des Äthers keinen Rückstand mehr gibt. Die Bleisalze werden im Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure (1:5) zerlegt und nach dem Klarwerden des Äthers die wäßrige Schicht abgelassen. Der Äther wird dann abdestilliert und der aus den Fettsäuren bestehende Rückstand in 50 ccm 90 proz. Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten kristallisiert Arachinsäure (gemischt mit Lignocerinsäure) aus, die auf ihren Schmelzpunkt zu prüfen ist. — Spuren von Arachinsäure kommen auch im Olivenöl vor.

Nut-sweet-oil ist ein Gemenge von Oliven- und Erdnußöl.

Siehe noch J. Bellier, Nachw. u. Best. v. Arachisöl in Speiseölen. Ann. chim. anal. 1899. 4, 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 726. — G. Perrin, Monit. scient. 1901. [4], 15, 320; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 986.

e) Mohnöl: erhöhtes spezifisches Gewicht und erhöhte Jodzahl, Reaktion von Behrens: Mischt man 10 g der Probe mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1:1), so färbt sich Mohnöl ziegelrot; Mohnöl gehört zu den trocknenden Ölen.

Die Prüfung von grüngefärbtem Olivenöl auf Kupfer geschieht durch Verbrennen einer größeren Menge Öl im Porzellantiegel und Untersuchung des Rückstandes in bekannter Weise. — Mit Kupfer-salzen gefärbte Öle sind zu beanstanden.

Vergl. H. Fresenius und A. Schattenfroh, Nachw. u. Best. v. Metallen in fetten Ölen. Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 381.

Zur Bestimmung der Ranzigkeit von Olivenöl titriert Stefano di Palma³ die mit Wasserdampf überdestillierten flüchtigen Säuren aus 50 ccm Öl (600 ccm Destillat) mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali und Phenolphthalein als Indikator. Die Destillate von gutem Olivenöl gebrauchen 0.2—0.3 ccm, ranzige Öle bis zu 4 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali zur Neutralisation.

¹ Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 553. — ² Das. 1873. 12, 231; Siehe auch: J. Herz, Repert. anal. Chem. 1886. 6, 604; H. Kreis, Chem.-Ztg. 1895. 19, 451; R. Benedikt-Ulzer l. c. 479. — ³ Boll. chim. farm. 1902, 226.

2. Mohnöl, Ol. Papaveris.

Dasselbe wird aus dem Samen des Mohnes, *Papaver somniferum*, gewonnen. Spezifisches Gewicht, Schmelz- und Erstarrungspunkt, Jodzahl etc. siehe S. 340/341. Mohnöl wird selten und dann meist mit Sesamöl verfälscht, das sich durch die erniedrigte Jodzahl und die Baudouinsche Probe erkennen läßt. — Mischt man 10 g der Probe mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1:1), so färbt sich Mohnöl ziegelrot, Sesamöl grasgrün (Behrens). Vergl. bei Olivenöl b.

3. Buchenkernöl, Bucheckernöl, Ol. fagi silvaticae.

Dasselbe wird gewonnen aus der Frucht der Rotbuche, *fagus silvatica*. Spez. Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341. Speise- und Brennöl. Siehe de Negri und Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 559.

4. Erdnußöl, Arachisöl, Ol. Arachidis.

Dasselbe wird aus dem Samen der Erdnuß, *Arachis hypogaea*, gewonnen. Die erste kalte Pressung dient als Speiseöl, die zweite als Brennöl, die dritte (warme) zur Seifenfabrikation. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341. Es wird verfälscht mit Mohnöl (spezifisches Gewicht und Jodzahl), Sesamöl (Baudouinsche Probe) und Kottonöl (Schmelzpunkt der Fettsäuren etc.). — Siehe J. Schnell, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 961. —

5. Sesamöl, Ol. Sesami.

Es wird aus dem Samen von *Sesamum orientale* L. und *indicum* L. gewonnen. Nach Bishop und Peter¹ ist es stark rechtsdrehend. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341.

Verfälscht wird es mit Arachisöl (Isolierung der Arachinsäure). Für Sesamöl charakteristisch sind die Reaktionen von Baudouin, Grace-Calvert u. a.

6. Sonnenblumenöl, Ol. Helianthi annui.

Dies wird gewonnen aus dem Samen der Sonnenblume (*Helianthus annuus*). Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341. Nach Ad. Jolles und Ed. Wild² wird Sonnenblumenöl an Stelle von Kottonöl als Fälschungsmittel der Margarine zugesetzt. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.37 gibt beim Schütteln mit Sonnenblumenöl keine Färbung, bei Gegenwart von Kottonöl tritt Braunfärbung auf.

7. Baumwollsaamenöl, Kottonöl, Ol. Gossypii.

Dasselbe wird aus dem Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (*Gossypium*) gewonnen. Das rohe Öl ist rubinrot bis schwarz, das gereinigte ist rötlichgelb. Mit Kalilauge behandelt werden die oberen mit der Luft in Berührung kommenden Schichten erst blau, dann violett, dann schwach gelb, die Lauge trennt sich mit dunklerer Farbe. Mit konz. Schwefelsäure wird das rohe Öl lebhaft rot gefärbt.

¹ Ztschr. f. chem. Industrie 1887, 294; Chem.-Ztg. 1887, 11, Rep. 267. —
² Chem.-Ztg. 1893. 17, 879.

Das raffinierte Öl ist strohgelb, hat nußartigen Geschmack und ist wegen der Behandlung mit Alkalien meist nahezu säurefrei. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341.

Über die Verwendung des Kottonöls siehe Grimshaw, Ztschr. f. angew. Chem. 1889, 225.

Über die Reaktionen desselben und Nachweis (besonders in Schweinefett) siehe unter „Schweinefett“.

Es wird zuweilen mit Schmierölen verfälscht.

Baumwollstearin (Kottonölmargarine) wird durch Abpressen und Abkühlen des festen Anteils des Baumwollsamensöls gewonnen, bildet ein hellgelb gefärbtes Fett von butterartiger Konsistenz und wird als Speisefett und als Zusatz zu Schweineschmalz verwendet.

Siehe noch: J. B. Weems und H. N. Grettenberg, Über einige Kottonöle. Proceedings of the Iowa Academy of Sciences 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1902. 5, 465. — Chem.-Ztg. 1902. 26, 237 (Raffinieren von Baumwollsaatöl). — Chem.-Ztg. 1902. 26, Rep. 26 (Fabrikation).

8. Kokosöl, Kokosnußöl, Kokosbutter, Ol. Coccois.

Das Kokosnußfett ist das Fett der Fruchtkerne (Koprah) von *Cocos nucifera*, der Kokospalme.

Es hat einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Triglyzeriden der Myristinsäure und Laurinsäure, enthält ferner Palmitin¹, etwas Triolein und die Triglyzeride der Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure; daher seine hohe Verseifungszahl, durch welche es von allen anderen Fetten, ausgenommen vom Palmkernöl, leicht zu unterscheiden ist. Von 2 Teilen 90 proz. Alkohol wird es schon bei 60° vollkommen gelöst. Kokosfett wird zuweilen zur Fälschung von Kunstbutter benutzt.

Unter der Bezeichnung „Mannheimer Kokosbutter, feinste Pflanzenbutter, Laktine, Vegetaline, Laureol, Palmin, Kune-rol“ etc. kommen Speisefette im Handel vor, die ausschließlich aus Kokosbutter oder Palmkernöl bereitet sind.

Die Kokosbutter wird aus der zerkleinerten Samenschale (Koprah) entweder durch Auspressen oder durch Extraktion mit Äther, Benzin und anderen Lösungsmitteln gewonnen. Das Rohfett wird sehr leicht ranzig und ist dann ungenießbar. Um dasselbe als Nahrungsmittel verwendbar zu machen, haben Jeserich und Meinert das Fett mit überhitztem Wasserdampf behandelt und zur Verseifung etwa vorhandener freier Säuren 0.25% Magnesia zugesetzt. Das Fett wurde schließlich sorgfältig mit Wasser gewaschen.

Dieses Reinigungsverfahren scheint nach König nur wenig benutzt zu werden; dagegen wird in der Kokosnußbutterfabrik von P. Müller und Söhne in Mannheim nach einer von Dr. Schlinck in Ludwigshafen ausgearbeiteten, jedoch geheimgehaltenen Methode eine große Menge Kokosbutter hergestellt, welche fast völlig neutral ist und als Speisefett vielfach Verwendung findet. Das Fett ist fast geschmacklos oder besitzt schwachen Nußkerngeschmack, es wird weniger für sich allein, als mit anderen Speisefetten vermischt verwendet.

Nach Fresenius enthält die Mannheimer Kokosnußbutter: 0.02%₀

¹ Nach F. Ulzer (Chem. Rev. Fett u. Harzind. 1899. 6, 203) ist das Vorkommen von Tripalmitin im Kokosfett zweifelhaft. —

Wasser, 99.97% Fett und 0.001% Salze; die Ranzigkeit betrug nach König 0.05%.

Jodzahl etc. siehe Tabelle S. 340/341.

Die Untersuchung dieses Fettes wird wie bei „Butter“ ausgeführt.

Über den Nachweis von Kokosfett in Butter bezw. Margarine siehe S. 218, sowie die Arbeiten von A. Reychler, Bull. Soc. Chim. Paris 1901. [3] 25, 142; L. Vandam, Annal. de Pharm. 1901. 7, 195. 201 (verschiedene Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol von 60 Vol.-Proz.); F. Ranwez, Annal. de Pharm. 1901. 7, 241. Referate über diese Arbeiten siehe in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901 u. 1902.

9. Kakaobutter, Kakaoöl.

Dieses Fett wird aus den Samen des Kakaobaumes, Theobroma Cacao gewonnen. Es ist gelblichweiß und von angenehmem Geschmack und Geruch. Neben Stearin, Palmitin und Laurin enthält es das Glyzerid der Arachinsäure, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, keine Theobrominsäure (P. Graf¹); der Säuregrad frischer Kakaobutter beträgt 0.6—2.5 (Verbrauch von 0.6—2.5 cem Norm.-Alkali für 100 g). Kakao-butter ist in 90 proz. Alkohol unlöslich, löst sich aber in 5 T. kochenden absoluten Alkohols (Unterschied von Kokosbutter).

Fälschungsmittel der Kakaobutter sind: Nierenfett (Talg), Wachs, Stearinsäure, Paraffin, Kokosfett.

Nachweis der Fälschungsmittel: Die Verseifungszahl wird durch Zusätze von Wachs und Paraffin erniedrigt, durch Zusatz von Kokosfett erhöht; durch Kokosöl wird die Jodzahl erniedrigt; Stearinsäure erhöht die Säurezahl.

Weitere Proben auf Reinheit sind die Ätherprobe von Björklund² und die Anilinprobe von Hager.³ (Siehe Benedikt l. c. 533 und unter „Kakao“.)

Untersuchung der Speisefette und Öle.

Diese erfolgt gemäß Bundesratsbeschlusses vom 22. März 1898 nach den gleichen Grundsätzen wie die des Butterfettes und des Schweineschmalzes mit folgenden Abweichungen:

a) Bei festen Speisefetten.

„Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muß man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen.

b) Bei Ölen.

1. Probeentnahme und Vorbereitung der Öle zur Untersuchung.

Aus dem gut durchmischten Ölvorrat sind mindestens 100 g Öl zu entnehmen; die Ölproben sind in reinen, trockenen Glasflaschen, die mit Kork oder eingeriebenen Glasstöpseln verschließbar sind, aufzubewahren und zu versenden. Falls die Öle ungelöste Bestandteile enthalten, sind

¹ Arch. Pharm. 1888, 26, 830. — ² Ztschr. anal. Chem. 3, 233; vergl. F. Filsinger, Ztschr. anal. Chem. 1880. 19, 247. — ³ Das. 1880. 19, 246. —

sie zu erwärmen und, wenn sie dann nicht vollkommen klar sind, durch ein trockenes Filter zu filtrieren.

2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren.

Bei flüssigen Fetten bestimmt man vielfach den Schmelz- und Erstarrungspunkt der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren.

Zur Gewinnung der Fettsäuren aus den Ölen bedient man sich des auf S. 207 beschriebenen Verfahrens; falls die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hohner ausgeführt wurde, können die gewogenen Fettsäuren zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes benutzt werden. Die Ausführung der letzteren erfolgt in derselben Weise wie bei den festen Fetten.

3. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muß man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen. Die Ablesung ist hier häufig erschwert und ungenau, da infolge des verschiedenen Zerstreuungsvermögens der Öle und des dadurch hervorgerufenen Auftretens breiter farbiger Bänder der beleuchtete und der unbeleuchtete Teil des Gesichtsfeldes nicht durch eine scharfe Linie voneinander getrennt sind. In diesem Falle beleuchtet man die Prismen nicht mit dem gemischten Tages- oder Lampenlichte, sondern mit einheitlichem Lichte, z. B. dem einer Natriumflamme.

Als Normaltemperatur für die Bestimmung des Brechungsvermögens der Öle gilt die Temperatur von 25°. Man stellt bei der Untersuchung der Öle den Thermoregulator des Heizkessels so ein, daß das Thermometer des Refraktometers möglichst nahe eine Temperatur von 25° anzeigt. Die Umrechnung der bei abweichenden Temperaturen abgelesenen Refraktometerzahlen auf die Normaltemperatur von 25° erfolgt nach denselben Grundsätzen wie bei dem Butterfette.

4. Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.

Von nicht trocknenden Ölen verwendet man 0.3 bis 0.4 g und bemißt die Zeitdauer der Einwirkung auf 2 Stunden. Von trocknenden Ölen verwendet man 0.15 bis 0.18 g und läßt die Jodlösung 18 Stunden darauf einwirken. In letzterem Falle ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Versuchsreihe ein blinder Versuch auszuführen.

Beurteilung. Speiseöle und -fette sollen nur unter Bezeichnungen in den Handel kommen, welche ihre Herkunft und Natur zweifellos erkennen lassen.

Zusatz: Über **Maisöl** siehe H. T. Vulte u. Harried Winfield Gibson, Journ. Chem. Soc. 1900. 22, 453; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. 4, 464. —

Über **Haselnußöl**: Jos. Hanus, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. 2, 617. —

Über d. **Lecithingehalt** der Fette siehe H. Jäckle, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 1062. —

	Spez. Gewicht bei 15° C.	Natürliches Fett		Fettsäuren	
		Schmelz- punkt C. °	Erstarrungs- punkt C. °	Schmelz- punkt C. °	Erstarrungs- punkt C. °
I. Trocknende Öle.					
Leinöl	0.930—0.935	—	—16—20	17—24	13.3—17.5
Mohnöl	0.924—0.937	—	—18	20.0—21.0	15.4—16.5
Hanföl	0.925—0.931	—	—27.5	17—19.0	14.0—16.0
Walnußöl	0.925—0.926	—	—27.5	16—18	16.0
Haselnußöl	0.917—0.924	—	—17—20	22—24	9.0
Sonnenblumenöl	0.924—0.926	—	—16	22—24	17.0—18.0
II. Nichttrock. Öle.					
Olivenöl	0.914—0.919 ¹	—	— 6	22.0—28.5	17.5—24
Mandelöl	0.917—0.920	—	—20	12.0—14.0	12.0—14.0
Aprikosenöl	0.915—0.920	—	—14—20	2—5	0.0
Rüböl	0.9112—0.9175	—	—2.0—10.0	17—22	12.2—18.5
Sesamöl	0.923—0.924	—	—4—6	24.5—31.5	18.5—28.5
Erdnuß-(Arachis-)öl	0.916—0.920	—	—3—7	27.0—35.0	22.0—29.5
Baumwollsaamenöl	0.922—0.930	—	— 1	34—38.2	30.5—36.0
Rizinusöl	0.960—0.964	—	—17—18	13.0	3.0
Bucheckernöl	0.9205—0.9225	—	—17.5	23—24.0	17.0
III. Trane.					
Dorschlebertran	0.923—0.930	—	0	21—25	—
Robbentrane	0.915—0.926	—	—	—	—
IV. Feste Pflanzenf.					
Palmöl ²	0.917—0.945	27—42.5	—	47.7—50.0	42.5—46.2
Palmkernöl	0.952	23—28	20.5	—	—
Kokosöl, Kokosbutter	0.925	20—28.0	16.0—20.5	24.0—27.0	16.0—20.4
Kokosölspeisefett	0.9245	25—26.5	—	—	—
Kakaobutter	0.945—0.952	30.0—33.5	21.5—23.0	48.0—53.0	45—51.0
Muskatbutter ³	0.945—0.995	38—51	41.0—44.0	42.5	40.0
Malabartalg	0.915	36.5	30.5	56.6	54.8
Japanwachs	0.975—0.980	50.4—51.0	40.5—41.0	—	—
V. Feste tier. Fette.					
Kuhbutter	0.936—0.946 ⁴	28—33.0	19—24	38.0	35.8
Oleomargarin	0.924—0.930	31.0—35.0	20—22	—	—
Rindstalg	0.942—0.953	42.5—49.0	37.0	45.0	43.5—45.0
Hammeltalg	0.937—0.953	46.5—51.0	32—36	45—47	—
Schweinefett	0.931—0.938	36—48	27—30	35.0	34.0
Pferdefett	0.927—0.933	34.0—39.0	20—30	36—42	30—37
Gänsefett	0.922—0.930	32.0—34.0	18—20	38—40	31—32
Knochenfett	0.914—0.916	21—22	15	30.0	28.0
Wollschweißfett	0.973	39—42.5	40.0	—	—

¹ Geringere Sorten haben ein spezifisches Gewicht von 0.920—0.925. — ² Palmöl, Palmkernöl aus den Samen dieser Palmen gewonnen. — ³ Aus dem Samen des Muskatbutterfettes = 0.865—0.868; des Rindstalgs = 0.860—0.861; des Hammeltalgs = 0.858 bis

Refraktion nach Zeiß- Wollny bei 25° C.	Hehnersche Zahl %	Köttstorfer- sche Zahl mg KOH pro 1 g Fett	Hüblsche Jodzahl		Reichert- Meißlsche Zahl. Flücht. Fetts. pr. 5 g Fett. ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali
			Fett	Fettsäuren	
87.5	—	189—195	148.1—183.4	154.0—182.0	0.2—0.9
72.0—74.5	95.38	190.0—198.0	134.0—138.0	—	0.2
—	—	193.1	140—143	122.2—141.0	—
—	—	194—197	143—145	—	—
—	95.5	191—197	83—90	90.1	0.99
72.2	95.0	188—194	120—133	124.5—134.0	—
62.0—62.8	95.5—96.2	185.0—196.0	78.5—84.0	86.1—90.2	0.3
64.0—64.8	96.2	188—195.4	93.0—99.0	—	—
65.6—66.6	—	192.2—192.9	100—101	—	—
68.0	95.1	171.0—179.0	97.0—105.0	96.3—99.0	0.5—0.8
67—69	95.86	187.0—193.0	103.0—112.0	108.9—111.4	0.1—0.7
65.8—67.5	95.86	189.0—197.0	97.0—103.0	95.5—103.4	0.4
67.6—69.4	95.5—96.3	191.0—196.0	102.0—111.0	111.0—113.0	0.5
77.5°	—	176.0—186.0	82.0—84.4	86.6—88.3	—
—	95.16	191.0—196.0	104.4—111.2	—	—
75.0	—	186—203. (90 1/3.) 171—213	123—168	—	0.1—0.3
—	—	178—196	91.0—152.4	—	—
36.5°	95.6	196.3—202.0	51.0—52.4	53.3	0.32—1.0
33.5—35.5°	—	246—250	10.4—14.0	3.6—4.7	3.5—4.3
—	—	255.0—268.4	8.9—9.4	8.4—8.8	3.0—7.4
46.0—46.5°	94.6	253.0—262.0	7.4—8.4	—	7.5—8.8
—	—	190.0—202.0	34.0—37.0	—	—
—	—	—	31.0	—	—
—	—	191.9	—	—	—
—	—	214.0—222.4	4.2	—	—
40.5—44.0°	87.5	220.5—232.0	26.0—32.0	—	20.5—34.0
48.6—49.2°	—	195.0—197.4	51—59	—	0.40—0.99
49.0°	96.0	195.5—200.0	35.4—40.0	—	0.5
45.0—46.0°	95.5	195.2	32.7—46.2	—	—
50.0—51.2°	96.16	195.3—196.6	48—62	—	0.3—0.9
51.5—55.2°	94.8—95.5	195—200	78.8—90.3	74.4—87.1	1.6—2.1
50.0—50.5°	92.4—95.7	184—198	58.7—66.4	—	0.2—0.9
—	—	190.9	46.3—55.8	57.4	—
—	—	169.8	20.0—21.0	—	6.7—9.9

Palmutter wird aus dem Fruchtfleische der Ölpalme (*Elaeis guineensis* oder *melanococca*),
baumes, *Myristica officinalis*, gewonnen. — 4 Bei 100° C. ist das spez. Gew. des Kuh-
0.860; des Schweinefettes — 0.861; des Margarin = 0.859—0.860. — 5 Bei 40° C.