

B. Besonderer Teil.

I. Milch.

A. Zusammensetzung.

Die Milch ist eine in dickeren Schichten weisse, in dünnen Schichten bläulich opalisierende, opake Flüssigkeit von mildem, süsslichem Geschmack und amphoterer, d. h. sowohl schwach saurer wie schwach alkalischer Reaktion (Soxhlet).

Die Milch sämtlicher Säuger ist im wesentlichen gleich zusammengesetzt. Sie stellt eine Emulsion dar und enthält als Hauptbestandteile:

Wasser, Eiweissstoffe (Casein, Albumin, Laktoprotein),
Milchfett, Milchzucker, Mineralstoffe.

Das Fett ist in der Milch in Form mikroskopisch kleiner Tröpfchen (Milchkügelchen) vorhanden, welche bei Frauenmilch einen Durchmesser von 0,001—0,02 mm, bei Kuhmilch 0,0016 bis 0,01 mm besitzen.

In den nachfolgenden Ausführungen ist unter Milch „Kuhmilch“ verstanden, die einen wichtigen Handelsartikel bildet, und mit deren Prüfung der Nahrungsmittelchemiker sich vorwiegend zu beschäftigen hat.

Der Gehalt der Kuhmilch an den genannten Bestandteilen ist gewissen Schwankungen unterworfen, die abhängig sind:¹⁾

- 1) von dem mehr oder weniger vollständigen Ausmelken des Euters;
- 2) von der verschiedenen Tageszeit, wann das Melken vorgenommen wurde. Man unterscheidet Morgen-, Mittag-

¹⁾ Vergl. „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genussmittel“. I. Heft.

und Abendmilch. Die Morgenmilch enthält am wenigsten Fett. Der Fettgehalt der Abendmilch übertrifft den der Morgenmilch meist um ca. 1%, zuweilen auch um 1,5%.

- 3) von Änderungen in der Fütterung der Kühe;
- 4) von der Rasse der Kühe.

Veränderungen in der normalen Zusammensetzung der Milch können durch eine abnorme, bez. krankhafte Milchabsonderung bedingt sein. Eine solche ist die Kolostrum- oder Biestmilch, welche einige Tage nach dem Kalben ausgeschieden wird und an der gelblichen bis braungelben Farbe, sowie an der dickflüssigen und schleimigen Beschaffenheit erkennbar ist. Ferner die blutige Milch, die bei Erkrankung des Euters und auch der Nieren der Kuh vorkommt. Die blutige Milch scheidet das Blut bei ruhigem Stehen der Milch innerhalb kurzer Zeit am Boden ab. Auch die salzige oder rässe Milch, bei welcher Milchzucker und Phosphate erheblich zurücktreten, während der Kochsalzgehalt steigt, ist auf eine Eutererkrankung zurückzuführen. Das Entstehen der griesigen Milch ist durch ein Eintrocknen der Milch an der Zitzenwandung bedingt.

Sehr wichtige Veränderungen kann die Milch durch die Thätigkeit von Bakterien erleiden. Hierzu gehören die **blaue Milch**, verursacht durch *Bacillus cyanogenus* Hüppe, *Bac. cyaneofluorescens* Zangemeister, die **rote Milch**, verursacht durch *Bac. prodigiosus*, *Sarcina rosea* Menge, *Saccharomyces ruber* Demme, die **gelbe Milch**, verursacht durch *Bac. synxanthus* Schröter, die **schleimige** oder **fadenziehende Milch**, verursacht durch *Coccus* der schleimigen Milch Schmidt-Mülheim, *Actinobacter* der schleimigen Milch Duclaux, *Bac. lactis viscosus* Adametz, *Micrococcus* der schleimigen Milch Weigmann, die **bittere Milch**, verursacht durch *Bac. lactis amari* Weigmann und eine grosse Anzahl von Kartoffel- und Heubacillen, die **käsig** Milch, wahrscheinlich durch verschiedene neben den Säuerungsbakterien vorhandene Bakterien und Pilze verursacht, welche ein labartiges und ein peptonisierendes Ferment enthalten, und solche, welche Gasbildung verursachen. Die Milch säuert nicht in normaler Weise, sondern das Casein scheidet sich in grösseren Flocken und Klumpen ab. Ausserdem kennt man noch **seifige Milch**, **gärende** und **faulige** Milch, deren Entstehen ebenfalls auf die Thätigkeit niederer Pilze zurückgeführt werden muss.

Die mittlere chemische Zusammensetzung der Tages-

milch (Morgen-, Mittag- und Abendmilch gemischt) wird in den „Vereinbarungen“, wie folgt, angegeben:

	Mittel	Grenze der Schwankungen
Wasser	87,75%	86,0—89,5%
Fett	3,40 „	2,7— 4,3 „
Stickstoffsubstanz . . .	3,50 „	3,0— 4,0 „
Milchzucker	4,60 „	3,6— 5,5 „
Mineralbestandteile . .	0,75 „	0,6— 0,9 „

Dieser mittleren Zusammensetzung entspricht ein spezifisches Gewicht von 1,03165 bei 15° C.

Das Gewichtsverhältnis des Fettes zu den eiweissartigen Stoffen ist das von 100:103. Die Trockensubstanz, im Mittel 12,25% vom Milchgewicht, enthält bei einem spezifischen Gewicht von 1,333 im Mittel 27,75% Fett. Die fettfreie Trockensubstanz, im Mittel 8,85% vom Milchgewicht, hat für alle Sorten Kuhmilch das gleichbleibende spezifische Gewicht von annähernd 1,6 bei 15° C.

B. Untersuchung.

Die Milch muss vor Entnahme von Anteilen zwecks Prüfung gut durchgeschüttelt werden.

1. Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolge erst einige Stunden nach dem Melken und geschehe nach den S. 7 angegebenen Methoden mit dem Pyknometer oder der Mohr'schen Wage.

2. Fettgehalt.

Die Bestimmung des Fettgehaltes einer Milch ist für die Beurteilung des Wertes und der Unverfälschtheit derselben von grösster Wichtigkeit. Da es oft darauf ankommt, z. B. bei der Marktkontrolle, schnell ein Urteil über die richtige Beschaffenheit einer Kuhmilch zu gewinnen, so ist man bemüht gewesen, Methoden zu ersinnen, welche gestatten, in kurzer Zeit den Fettgehalt einer Milch mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen. Wenngleich diese Methoden Anspruch auf wissenschaftlichen Wert nicht erheben können, so muss der angehende Nahrungsmittelchemiker doch auch mit ihnen bekannt gemacht werden, weil er in der Praxis mit ihnen in Berührung kommt. Diese sog. Schnell-

methoden pflegen nämlich an vielen Orten, wo eine polizeiliche Marktkontrolle der Milch eingerichtet ist, von polizeilichen Nichtchemikern ausgeführt zu werden und haben die Bedeutung einer vorläufigen Prüfung. Wenn der Ausfall dieser den Verdacht einer Fälschung der Milch nahe legt, wird meist erst dem Berufschemiker die Milch zwecks einer Fettbestimmung nach wissenschaftlich-exakten Methoden übergeben. Dort, wo die Kontrolle der Marktmilch allein in den Händen des wissenschaftlichen Nahrungsmittelchemikers liegt, sollte dieser nur die wissenschaftlich-exakten Methoden in Anwendung bringen.

Zu den Schnell-, bez. vorbereitenden Methoden der Fettbestimmung gehören:

- a. die Prüfung des spezifischen Gewichtes mit der Quevenne'schen Senkwage oder mit dem Laktodensimeter nach Soxhlet;
- b. die Fettbestimmung mit Marchand's Laktobutyrometer;
- c. die Prüfung mit Feser's Laktoskop;
- d. die Prüfung mit Chevallier's Cremometer.

Zu den wissenschaftlich-exakten Methoden werden gerechnet:

- e. die gewichtsanalytische Bestimmung nach Soxhlet, bez. Adams;
- f. die aräometrische Methode nach Soxhlet;
- g. die Centrifugalmethode des Laktokrits;
- h. die Bestimmung nach Schmid-Bondzynski.

a. Prüfung des spezifischen Gewichtes mit der Quevenne'schen Senkwage oder mit dem Laktodensimeter nach Soxhlet.

Die Quevenne'sche Senkwage (Abb. 68) ist ein Aräometer mit doppelt bezeichneter Skala. Die Graduierung umfasst die Zahlen von 14—46, welche dem spezifischen Gewicht 1,014—1,046 entsprechen. Der Teil, welcher rechts für nicht abgerahmte oder „volle“ Milch den 30. bis 33. Grad und links für abgerahmte Milch den 33. bis 37. Grad eingeklammert enthält, ist mit rein bezeichnet und besagt, dass für die entsprechenden Milchsorten ein Eintauchen



Abb. 68.
Quevenne'sche
Senkwage.

Eintauchen

des Aräometers in die Milch innerhalb dieser Grade erfolgen muss, wenn es sich um ein unverfälschtes Produkt handelt. Über die erwähnten Grade hinaus finden sich auf der Skala mehrere Grade zusammengefasst und mit der Bezeichnung $\frac{1}{10}$ — $\frac{5}{10}$ versehen. Diese Bezeichnung soll den der Milch zugesetzten Wassergehalt



Abb. 69. Laktodensimeter nach Soxhlet mit Thermometer im Schwimmkörper.

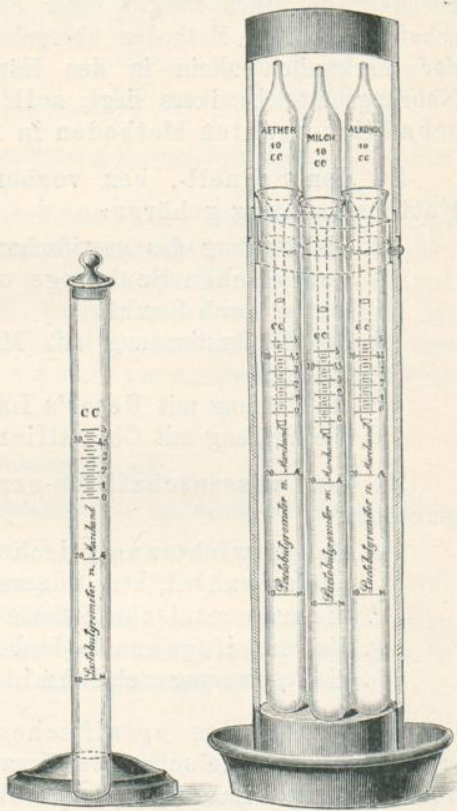


Abb. 70. Laktobutyrometer nach Marchand.

angeben, der ein entsprechend tieferes Einsenken der Spindel in die Flüssigkeit veranlasst.

Das Laktodensimeter nach Soxhlet (Abb. 69), dessen Skala die Grade 24—38, entsprechend einem spezifischen Gewicht von 1,024—1,038, enthält, gestattet zugleich die Temperatur, bei welcher die betreffende Milch gemessen wurde, abzulesen.

b. die Fettbestimmung mit dem Marchand'schen Laktobutyrometer.

Das Marchand'sche Laktobutyrometer (Abb. 70) besteht aus einem einseitig geschlossenen Glasrohr, das bei 10, 20 und 30 ccm je eine Marke trägt. Neben der 10 befindet sich ein *M*, weil bis zu dieser Marke das Rohr mit der zu prüfenden Milch gefüllt wird. Man giebt hierauf bis zur Marke *Ae* Äther und schüttelt die Milch mit diesem kräftig und so lange durch, bis sich der Äther nicht mehr von der Milch trennt, sondern mit dieser eine gleichmässige Emulsion bildet. Hierauf giebt man bis zur Marke *S* Weingeist vom spezifischen Gewicht 0,830—0,834, einem Alkoholgehalte von 91,2—90 Raumteilen oder 87,2—85,6 Gewichtsteilen in 100 Teilen entsprechend, und schüttelt kräftig um. Die Eiweissstoffe werden gefällt und sinken in flockigem Zustande zum grössten Teil zu Boden, während sich auf der wässrig-alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit eine Fett-Ätherschicht absondert, deren Volum durch die bei *S* befindlichen, in $\frac{1}{10}$ ccm getheilten Grade bei 17,5° abgelesen werden kann. Je grösser die Fett-Ätherschicht, desto fettreicher ist die geprüfte Milch.

B. Tollens und Fr. Schmidt haben eine Tabelle ausgearbeitet (siehe Tabelle 7 am Schluss des chemischen Teiles des Buches), welche die $\frac{1}{10}$ ccm Ätherfettlösung dem Fettgehalt einer Milch, auf 100 ccm derselben bezogen, gegenüberstellt.

c. Die Prüfung mit Feser's Laktoskop.

Die Einrichtung des Feser'schen Laktoskops (Abb. 71) beruht auf folgender Erwägung:

Je fettreicher eine Milch ist, desto undurchsichtiger ist sie. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Undurchsichtigkeit verringert. Je mehr Wasser man daher zu einem bestimmten Volum Milch hinzuzufügen hat, um einen gewissen Grad der Durchsichtigkeit zu erreichen, desto fettreicher ist die betreffende Milch. Diese Thatsache ist von Feser nutzbar gemacht worden für die Fettbestimmung einer Milch. In einen weiteren, beiderseits offenen, graduirten Glascylinder (Abb. 71) ragt ein kleines, aus Milchglas gefertigtes und mit schwarzen Strichen versehenes, oben geschlossenes Cylinderchen hinein. Das letztere ist an eine Metallhülse befestigt, mit welcher die untere Öffnung des grossen



Abb. 71.
Feser's Laktoskop.

Glascylinders verschlossen werden kann. Füllt man durch die obere Öffnung des letzteren 4 ccm Milch in den Cylinder, so umhüllt die Milch das innere Cylinderchen, und die schwarzen Striche desselben sind weder bei auffallendem noch durchfallendem Lichte sichtbar. Fügt man nun Wasser hinzu und schüttelt um, so hellt sich die Flüssigkeit allmählich auf, bis die schwarzen Striche der Milchglasskala dann wieder sichtbar werden. Diesen Punkt wartet man ab und liest den Stand der Flüssigkeit an der Skala des äusseren Cylinders ab. Die rechts stehenden Zahlen geben den Fettgehalt der Milch an.

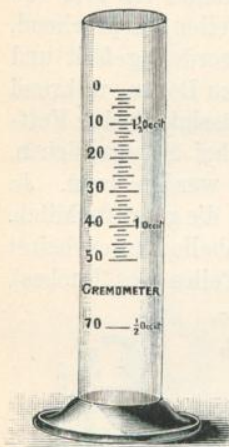


Abb. 72. Chevallier's Cremometer.

Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass diese Bestimmungsmethode nur orientierenden Wert besitzt. Die individuelle Ansicht, wann der Durchsichtigkeitsgrad der Flüssigkeit als der gewünschte anzusehen ist, beeinflusst naturgemäss die Genauigkeit des Resultates.

d. Die Prüfung mit Chevallier's Cremometer.

Man füllt in ein cylindrisches und graduiertes Gefäss (Abb. 72) bis zur oberen Teilmarke die gut durchgeschüttelte Milch und überlässt während 24 Stunden bei mittlerer Temperatur der Ruhe. Nach dieser Zeit sieht man in dem Cylinder die Rahmschicht durch eine Scheidungslinie von der unteren blauen Milch deutlich getrennt, so dass man an der Skala die Grösse dieser Schicht ablesen kann. Gute volle Milch soll eine Rahmschicht von 10—14%, halb abgerahmte Milch 6—8% ergeben.

e. Die gewichtsanalytische Bestimmung nach Soxhlet, bez. Adams.

Man trocknet 20 ccm Milch mit Sand und Gyps ein und extrahiert den Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Äther. Siehe Übungsbeispiele S. 60 Nr. 5.

Nach Adams werden 10 bis 12 g Milch aus einer kleinen gewogenen und später zurückzuwägenden Spritzflasche auf einen horizontal ausgespannten 56 cm langen und 6,5 cm breiten, vorher mit Äther anhaltend extrahierten und getrockneten fettfreien

Filtrierpapierstreifen aufgespritzt. Nachdem der Streifen lufttrocken geworden, rollt man ihn leicht zusammen, umwickelt ihn mit einem feinen Platindraht, trocknet vorsichtig bei 100° C. und extrahiert ihn mit Äther in einem der für solche Extraktionen geeigneten Apparate (siehe S. 56 und folgende).

f. Die aräometrische Methode nach Soxhlet.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man aus der mit Kali-

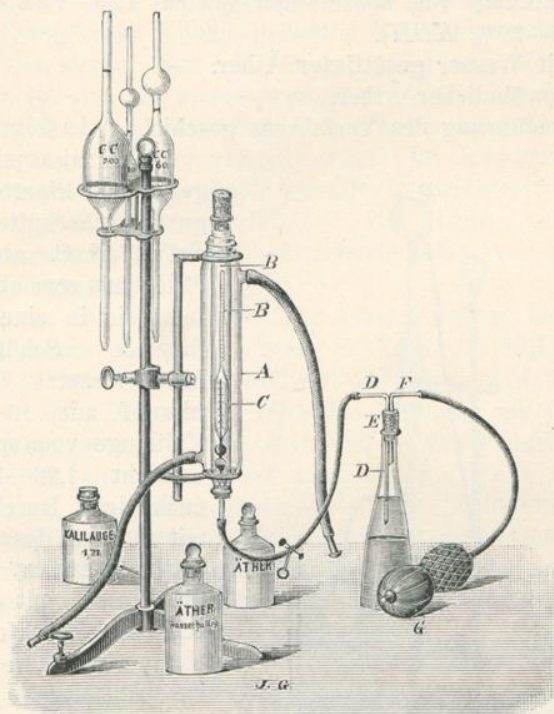


Abb. 73. Apparat zur aräometrischen Fettbestimmung nach Soxhlet, von Joh. Greiner in München konstruiert.

lauge versetzten Milch das Fett mit einer bestimmten Menge Äther ausschüttelt und das spezifische Gewicht dieser Ätherfettlösung feststellt. Zur Ausführung dieser Methode sind erforderlich:

- a) Der Apparat für die Ausführung der Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit den beigegebenen Pipetten zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Äther, sowie einigen Schüttelflaschen (Abb. 73).

β) Eine zum Abmessen mit Wasser gesättigten Äthers bestimmte, 60 ccm fassende Pipette (Abb. 74), bei deren Gebrauch ein Verdunsten von Äther ausgeschlossen ist. Die Konstruktion der Ätherpipette ist aus der Abbildung ersichtlich. An Stelle dieser Ätherpipette wird jedoch meist eine gewöhnliche, im Halse zu einer Kugel aufgeblasene Pipette von 60 ccm Inhalt verwendet (Abb. 73).

γ) Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26—1,27 (enthaltend 28—29% KOH).

δ) Mit Wasser gesättigter Äther.

ε) Gewöhnlicher Äther.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht, wie folgt:

Man misst mit der beigegebenen Pipette von der gut durchgeschüttelten und auf $17,5^{\circ} C.$ abgekühlten Milch 200 ccm ab und entleert sie in eine 300 ccm fassende Schüttelflasche. Man versetzt die Milch hierauf mit 10 ccm der Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26—1,27 und nach dem Durchschütteln mit 60 ccm des wassergesättigten Äthers. Nachdem die Flasche mit einem gut schliessenden Kork- oder Gummistopfen verschlossen ist, schüttelt man sie $\frac{1}{4}$ Minute heftig durch, setzt sie in ein Gefäß mit Wasser von $17-18^{\circ} C.$ und schüttelt (nach einigem Verweilen darin) $\frac{1}{4}$ Stunde lang von

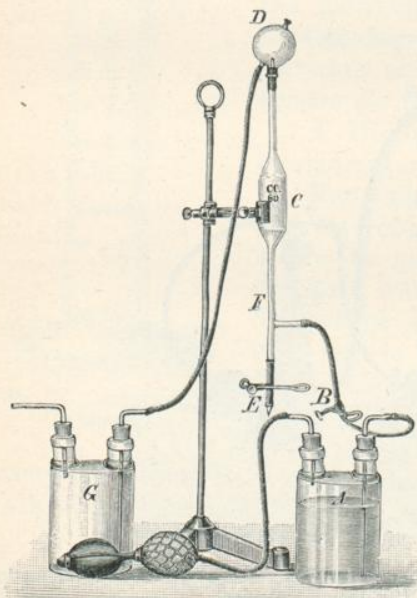


Abb. 74. Ätherpipette zur aräometrischen Fettbestimmung nach Soxhlet.

$\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Minute erneut durch, indem man jedesmal 3—4 Stöße in senkrechter Richtung ausführt.

Hat sich nach einigem Stehen die Ätherfettlösung klar über der wässrigen Flüssigkeit abgeschieden, so bestimmt man das spezifische Gewicht dieser fetthaltigen Ätherlösung mit Hilfe eines

Aräometers in dem in Abb. 73 erläuterten Apparat. Zu dem Zwecke schliesst man die Schüttelflasche mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen *E*, der zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre trägt. Von diesem taucht *F* nicht in die Ätherlösung und führt zu dem Gebläse *G*, während *D* in die Ätherlösung eintaucht, ohne dass die Spitze die wässrige Flüssigkeit berührt. Das Rohr *D* ist mit einem durch Quetschhahn verschliessbaren Gummischlauch verbunden, der einen Zugang zum inneren Glascylinder *B* des nach Art der Liebig'schen Kühler gebauten Kühlrohrs *A* hat. In dem inneren Glascylinder, der mit einem Stopfen verschlossen werden kann, befindet sich ein kleines Aräometer *C*, welches auf der Skala der Spindel die Grade 66—43 (den spezifischen Gewichten 0,766 bis 0,743 bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. entsprechend) trägt. Im Schwimmkörper des Aräometers ist ein in $\frac{1}{5}$ Grade geteiltes Thermometer angebracht, das noch $\frac{1}{10}^{\circ}$ C. abzulesen gestattet. Das kleine Aräometer wird durch in den inneren Cylinder eintretende Flüssigkeit gehoben und schwimmend gemacht.

Will man den Cylinder mit der Ätherfettlösung beschicken, so lässt man zuvor durch den oberen Schlauch des Kühlers Wasser von $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. durchlaufen, verschliesst das untere Schlauchstück mit dem Stück eines Glasstabes, füllt das Kühlrohr mit dem Wasser von der angegebenen Temperatur und schliesst auch das obere Schlauchstück ab. Man lüftet nunmehr den Kork des inneren Glascylinders, öffnet den Quetschhahn des Schlauchverbindungsstückes und drückt durch gelindes Pressen des Gummiballes von der Ätherfettlösung in den inneren Cylinder so viel ein, dass das Aräometer schwimmt. Hierauf verschliesst man den Quetschhahn, um ein Zurücksteigen der Ätherfettlösung zu verhindern und schliesst auch den Cylinder mit dem Stopfen. Nach etwa 2 Minuten hat die Ätherfettlösung die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen. Man liest den Stand an der Skala ab, nachdem man durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen des Apparates die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht hat. Zeigt das Thermometer des Aräometers einen anderen Temperaturgrad als $17,5^{\circ}$ C. an, so hat man eine Korrektion anzubringen derart, dass man für jeden Grad C., den das Thermometer mehr als $17,5^{\circ}$ C. zeigt, einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzuzuzählen, und für jeden Grad unter $17,5^{\circ}$ C. einen Grad von der abgelesenen Zahl abzuziehen hat. Aus dem für $17,5^{\circ}$ C. ermittelten spezifischen Gewicht ergibt sich der Fettgehalt der Milch in Gewichts-

prozenten nach der Tabelle 8 am Ende des chemischen Teiles des Buches.

Um den Apparat zu einer neuen Bestimmung verwenden zu können, lässt man durch Öffnen des Quetschhahnes und Lüften des Stopfens die Ätherfettlösung zurücklaufen, giesst etwas reinen Äther in den inneren Cylinder und verjagt den an der Wandung hängen bleibenden Äther durch Hindurchblasen eines kräftigen Luftstromes.

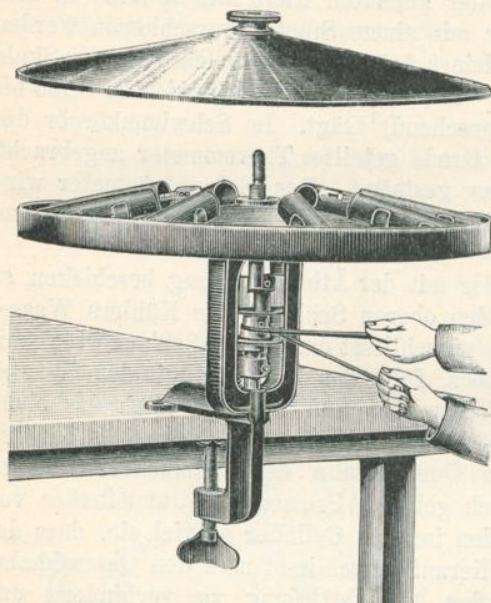


Abb. 75. Kreisel-Centrifuge zu N. Gerber's Acid-Butyrometrie.

Will man Magermilch in dem erläuterten Apparat auf ihren Fettgehalt prüfen, so verfährt man in gleicher Weise, nur verwendet man an Stelle der Kalilauge, welche die Milch in eine dicke, gallertartige Masse verwandeln würde, eine Seifenlösung. Eine solche bereitet man sich, indem man 15 g Stearinsäure mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26 bis 1,27 einige Minuten lang im Wasserbade erhitzt, bis Lösung erfolgt ist, und auf 100 ccm auffüllt. Von

dieser Lösung fügt man 20 bis 25 Tropfen zu den in der Schüttelflasche befindlichen 200 ccm Magermilch.

Aus der Tabelle 9 am Ende des chemischen Teiles des Buches erfährt man, welcher Prozentgehalt an Fett der Magermilch dem an der Skala des Aräometers abgelesenen spezifischen Gewicht entspricht.

g. Die Centrifugalmethode mit dem Laktokrit.

Der Laktokrit ist eine Centrifuge, mittels welcher das Fett aus der Milch ausgeschleudert wird, nachdem die Eiweissstoffe und

die anderen Nichtfette der Milch und Milchprodukte in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,820—1,825 unter Zusatz einer ganz geringen Menge chemisch reinen Amylalkohols gelöst sind. Man bezeichnet diese Methode nach N. Gerber's Vorschlag auch als Acid-Butyrometrie. Als Centrifuge benutzt man eine von Franz Hugershoff in Leipzig konstruierte Kreisel-Centrifuge mit Schnurantrieb (s. Abb. 75). In einem durch die nebenstehende Abbildung ersichtlichen Gestell, welches unten mit einer Zangenschraube an den Tisch festgeschraubt werden kann, sitzt eine Stahlwelle, deren unterster Teil in 7, deren oberer in 10 Stahlkugeln läuft. Auf dem das Gestell überragenden Teile der Welle sitzt, mit 2 platten Muttern befestigt, der mit Hülsen versehene Centrifugenteller zur Aufnahme von 8 Proben für ein Mal. Der Deckel wird durch die oben bewegliche Messingmutter auf die mit einem Schraubgewinde versehene Stahlwelle aufgeschraubt und so die Centrifuge vor Inbetriebsetzung geschlossen.

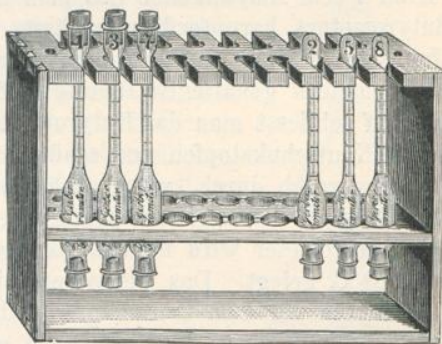


Abb. 76. Gestell mit Acid-Butyrometern für die Fettbestimmung der Milch (2, 5, 8), des Rahmes, der Butter und des Käses (1, 3, 7).

Zur Ausübung der Methode sind folgende

weitere Instrumente erforderlich:

- α) Einseitig offene, mit Kautschukstopfen verschliessbare Butyrometer zur Fettbestimmung der Voll- und Magermilch (Abb. 76, Nr. 2, 5, 8). Dieselben tragen eine in 90 Grade geteilte Skala. Jeder Grad entspricht 0,1% Fett in Gewichtsprozenten. Die Grade sind von einander so weit abstehend, dass noch halbe Grade = 0,05% Fett abgelesen, bez. geschätzt werden können.
- β) Beiderseitig offene, mit Kautschukstopfen verschliessbare Butyrometer zur Fettbestimmung des Rahmes, der Butter, des Käses (s. Abb. 76, Nr. 1, 3, 7).
- γ) Das in Abb. 76 erläuterte Holzstativ zur Aufnahme der Butyrometer.

- δ) Je eine Pipette zu 11 ccm für Milch, zu 1 ccm für Amylalkohol, zu 10 ccm (Kugelpipette) für die Schwefelsäure.
- ε) Ein liegendes Wasserbad zum Erwärmen der gefüllten Butyrometer auf eine bestimmte Temperatur.

An Chemikalien bedarf man reiner Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,820—1,825 bei 15° C. und reinen Amylalkohols vom Siedepunkt 129—132° C.

Die Ausführung der Methode vollzieht man, wie folgt:

Man pipettiert zur Fettbestimmung der Voll- oder Magermilch 10 ccm Schwefelsäure ab und lässt sie in das einseitig geschlossene Butyrometer (Abb. 76, Nr. 2, 5, 8) einlaufen, schichtet darauf 1 ccm Amylalkohol, den man langsam an der Wandung des Butyrometers herunterfliessen lässt, und endlich 11 ccm Milch. Man setzt diese so zu, dass man sie aus der an der Bauchung des Butyrometers gehaltenen Pipette auf den Alkohol fließen lässt. Hierauf schliesst man das Butyrometer mit einem trockenen, rissefreien Kautschukstopfen und schüttelt unter gutem Festhalten des Stopfens rasch durch, wobei sich die Milch sofort unter Färbung löst. Hierbei findet eine ziemlich starke Wärmeentwicklung statt. Das Butyrometer wird nunmehr kurze Zeit in warmes Wasser von 60—70° C. gelegt. Das Verweilen hierin soll aber nie länger als 15 Minuten vor dem Centrifugieren dauern, weil sonst leicht eine Zapfenbildung unter der Fettschicht eintritt. Das hierauf folgende Centrifugieren ist nach wenigen Minuten beendet.

Zur Fettbestimmung des Rahmes, der Butter, des Käses benutzt man die beiderseitig offenen Butyrometer und bringt in diese 1—2 g der Substanz, mit heissem Wasser durchschüttelt und abgekühlt, mit dem Amylalkohol und der Schwefelsäure in oben beschriebener Weise zusammen. —

Von der Acid-Butyrometrie wird besonders dort vielfach Gebrauch gemacht, wo es sich um Massenuntersuchungen von Milch und Milchprodukten handelt, wie in grösseren Meiereien, in landwirtschaftlichen Untersuchungslaboratorien u. s. w.

h. Die Fettbestimmung nach Schmid-Bondzynski.

Man lässt in die untere Kugel des Apparates (Abb. 77) 10 ccm der vorher gut durchgeschüttelten Milch einlaufen und fügt 10 ccm rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 (= 38% HCl) hinzu. Nach dem Mischen erhitzt man vorsichtig über freier Flamme unter Umschütteln bis zum beginnenden Aufwallen. Die Caseinflocken sind dann wieder in Lösung gegangen und die resul-

tierende, etwas trübe Flüssigkeit zeigt sich schwach rötlich gefärbt. Man lässt auf ca. 35° C. abkühlen und giebt Äther in das Rohr, so dass die Flüssigkeitsoberfläche zwischen den Graden 51—59 des oberen Teiles des Rohres sich befindet. Nach kräftigem Durchschütteln hebt sich von der salzsauer-wässerigen Flüssigkeit die klare Ätherschicht derart ab, dass deren unterer Meniskus zwischen die Grade 23—29, der obere zwischen die Grade 51—59 fällt. Die Grade bedeuten ccm. Man zieht nun einen aliquoten Teil der Ätherlösung (z. B. 20 ccm) mit der Pipette heraus, lässt diese Lösung in einem vorher gewogenen Becherglase auf dem Wasserbade verdunsten und bestimmt das Gewicht des zurückbleibenden, bei 100° C. eine Stunde lang getrockneten Milchfettes. Die Berechnung geschieht, wie folgt:

Lag der untere Meniskus der Ätherschicht z. B. bei 26 ccm, der obere bei 57 ccm; wurden ferner 20 ccm Ätherlösung verdunstet und hieraus 0,25 g Fett gewonnen, so enthält die Milch zufolge der Ansätze:

$$20 : 0,25 = (57 - 26) : x$$

$$x = \frac{0,25 \cdot 31}{20} = 0,3875 \text{ g.}$$

Diese Menge ist in 10 ccm Milch enthalten, in 100 ccm daher 3,875 g. Will man diese Menge auf 100 g Milch umrechnen, so muss man die erhaltene Zahl durch das spezifische Gewicht der betreffenden Milch dividieren.

Diese Schmid-Bondzynski'sche Methode der Fettbestimmung der Milch giebt hinlänglich genaue Resultate, so dass sie ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit halber empfohlen werden kann.

3. Bestimmung der Trockensubstanz.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz der Milch verfährt man entweder nach dem S. 31, Nr. 2 Milch, angegebenen Verfahren oder verbindet eine Wasserbestimmung mit der Fettbestimmung nach dem Adams'schen Verfahren (siehe vorher).



Abb. 77. Apparat zur Fettbestimmung der Milch nach Schmid-Bondzynski.

Endlich kann die Trockensubstanz der Milch auch aus dem spezifischen Gewicht und Fettgehalt derselben nach der Fleischmann'schen Formel:

$$t = 1,2 \cdot f + 2,665 \cdot \frac{100s - 100}{s}$$

ermittelt werden. In dieser Formel bezeichnen t die Trockensubstanz, f das Fett in Prozenten ausgedrückt, s das spezifische Gewicht der Milch.

4. Spezifisches Gewicht der Trockensubstanz und Berechnung des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz in der Milch.

Das spezifische Gewicht der Trockensubstanz der Milch lässt sich nach der Formel:

$$m = \frac{ts}{ts - 100s + 100}$$

berechnen, worin m die Trockensubstanz, s das spezifische Gewicht und t der Trockensubstanzgehalt der Milch bedeuten. Durch Subtraktion des Fettgehaltes (f) vom Trockensubstanzgehalte (t) erhält man den Gehalt an fettfreier Trockensubstanz (r).

$$r = t - f.$$

5. Bestimmung der Mineralstoffe. Vergl. Seite 46, Übungsbeispiel Nr. 5.

6. Bestimmung der Eiweissstoffe. Vergl. Seite 54, Übungsbeispiel Nr. 3.

Nach Ritthausen¹⁾ verfährt man, wie folgt, zur Bestimmung der Gesamteiweissstoffe:

25 g Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Fehling'scher Cuprisulfatlösung und 6,5–7,5 ccm einer Kali- oder Natronlauge versetzt, welche 14,2 g KOH oder 10,2 g $NaOH$ im Liter enthält. Die Flüssigkeit muss nach dem Absetzen des Niederschlages noch ganz schwach sauer oder neutral, keinesfalls aber alkalisch reagieren. Die klagewordene Flüssigkeit filtriert man durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt, dekantiert den Niederschlag einige Male mit Wasser, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und verbrennt ihn samt dem Filter nach Kjeldahl. Von dem gefundenen Stickstoff zieht man den des Filters ab.

Zur Berechnung auf Stickstoffsubstanz multipliziert man nach den „Vereinbarungen“ die Stickstoffzahl nicht mit 6,25, sondern mit 6,37.

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 241.

7. Bestimmung des Milchzuckers. Vergl. Seite 128.

Die „Vereinbarungen“ lassen zur Bestimmung des Milchzuckers in der gleichen Weise, wie bei der Eiweissbestimmung nach Ritt-hausen verfahren; man füllt jedoch die Flüssigkeit samt dem Ei-weissniederschlag auf 500 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, setzt 100 ccm der Lösung zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung (vergl. S. 128), erhält die Flüssigkeit 6 Minuten im Sieden und verfährt weiter, wie gewöhnlich.

Die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers ist unsicher.

8. Bestimmung des Säuregrads. Vergl. Seite 67, Übungsbeispiel Nr. 1.**9. Nachweis der Salpetersäure, bez. deren Salze.**

Da die natürliche Milch Salpetersäure, bez. salpetersaure Salze nicht enthält, so gestattet das Auffinden derselben in einer Milch den Schluss auf eine Wässerung der Milch mit nitrat-haltigem Wasser. Man weist Nitrat in einer Milch nach, indem man 100 ccm derselben nach Mösslinger's Vorschlag unter Zu-satz von 1,5 ccm 20 prozentiger Calciumchloridlösung aufkocht und filtriert. Von diesem Filtrat lässt man $\frac{1}{2}$ ccm tropfenweise in die Mitte von 2 ccm Diphenylaminlösung¹⁾ fallen und ohne umzu-schütteln 2 bis 3 Minuten ruhig stehen. Man bewegt dann die Schale langsam hin und her, worauf bei Gegenwart von Salpeter-säure die Flüssigkeit eine dunkelblaue Färbung annimmt.

10. Schmutzgehalt der Milch.

Überlässt man die Milch in hohen Cylindern vollkommener Ruhe, so setzt sich der Schmutz am Boden des Gefässes ab und kann mikroskopisch oder chemisch weiter identifiziert werden. Vergl. darüber die „Vereinbarungen“, Heft I, S. 62.

11. Nachweis gekochter Milch.

Man lässt die Milch freiwillig gerinnen und erhitzt das klar filtrierte Serum zum Kochen. Liegt gekochte, bez. bei hohen Temperaturen sterilisierte Milch vor, so bleibt das Serum klar; das Serum ungekochter Milch, in welchem noch gelöste Eiweiss-stoffe sich befinden, die erst beim Kochen sich abscheiden, giebt eine starke Ausfällung weisser Flocken.

1) Bereitet durch Lösen von 0,02 g Diphenylamin in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. SO_4H_2 + 3 Vol. Wasser) und Verdünnen dieser Lösung mit reiner concentrirter Schwefelsäure auf 100 ccm.

Thoms, Nahrungsmittelchemie.

Nach M. Rubner trägt man so lange Kochsalz unter Umschütteln in die Milch ein, bis sich Kochsalz ungelöst auf dem Boden des Gefäßes in genügender Menge ansammelt, erwärmt auf 30 bis 40° C. und prüft das Filtrat durch Aufkochen, wie oben.

12. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Nachweis von Borax, bez. Borsäure. Vergl. Seite 46, Übungsbeispiel Nr. 5.

Nachweis von Benzoësäure. Vergl. Seite 192, Übungsbeispiel Nr. 7.

Nachweis von Salicylsäure. Vergl. Seite 192, Übungsbeispiel Nr. 6.

Nachweis von Formaldehyd. Vergl. Seite 191, Übungsbeispiel Nr. 4.

Nachweis von Natriumkarbonat oder -bikarbonat. Vergl. Seite 193, Übungsbeispiel Nr. 8.

C. Beurteilung.

Als hauptsächlichste Verfälschungsmittel der Milch kommen in Betracht:

1) der Zusatz von Wasser, 2) mehr oder minder starker Fettentzug, bez. Vermischen der Milch mit entrahmter Milch, 3) die gleichzeitige Anwendung beider Verfälschungsarten und 4) der Zusatz von Konservierungsmitteln, wie Borsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Formaldehyd, Natriumkarbonat, bez. -bikarbonat.

Die letztgenannten Fälschungsmittel lassen sich als solche mit Leichtigkeit erweisen, wenn man, wie oben unter 12 angegeben, verfährt.

Schwieriger schon gestaltet sich der Nachweis von Fälschungen, wenn solche in einem Zusatz von Wasser, bez. teilweiser Entfettung bestehen, weil man in der Praxis damit zu rechnen hat, dass die normale Milch hinsichtlich des spezifischen Gewichtes, des Fettgehaltes und anderer Bestandteile Schwankungen unterworfen ist, welche von der Rasse der Kühe (die Gebirgsrassen liefern meist eine an Trockensubstanz und Fett reichere Milch als die Niederungsrassen), auch von der Art der Fütterung und anderen Verhältnissen abhängig sind.

Dennoch hat man bei den für Deutschland in Betracht kommenden Verhältnissen (siehe „Vereinbarungen“) für Marktmilch Anhaltspunkte aufgestellt, die im allgemeinen als zutreffend angesehen werden können, und welche folgende Grenzen bestimmen:

Das spezifische Gewicht bei 15°	
schwanke von	1,029— 1,033
Der Gehalt an Fett schwanke von	2,50 — 4,50 ‰
Der Gehalt an Trockensubstanz	
schwanke von	10,50 — 14,20 ‰
Der Gehalt an fettfreier Trocken-	
substanz schwanke von	8,00 — 10,00 ‰

Der Gehalt der Trockensubstanz an Fett sinke nicht unter 20‰, bez. es erhebe sich das spezifische Gewicht der Trockensubstanz nicht über 1,4.

Bei täglich dreimaligem Melken kann der Fettgehalt der Morgenmilch sehr wohl unterhalb der oben angegebenen Minimalgrenze liegen, ohne dass eine Fälschung vorliegt.

Als gewässert kann eine Milch im allgemeinen bezeichnet werden (falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt), wenn das spezifische Gewicht der Milch unter 1,028, das des Serums unter 1,026 und der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz unter 8‰ erheblich herabsinkt.

Fällt hierbei der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz nicht unter 20‰, bez. steigt das spezifische Gewicht derselben nicht über 1,4, so ist nur eine Wässerung anzunehmen.

Als entrahmt oder als mit entrahmter Milch vermischt, kann eine Milch bezeichnet werden (falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt), wenn bei erhöhtem spezifischen Gewicht der Milch und normalem spezifischen Gewicht des Serums oder normalem Gehalt an fettfreier Trockensubstanz der prozentische Fettgehalt der Milchtrockensubstanz unter 20‰ erheblich sinkt, bez. ihr spezifisches Gewicht über 1,4 erheblich steigt.

Als gleichzeitig gewässert und entrahmt kann eine Milch bezeichnet werden, wenn bei normalem spezifischen Gewicht der Milch das des Serums erheblich unter 1,026 sinkt und bei erniedrigtem Gehalt an sämtlichen Milchbestandteilen der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz erheblich unter 20‰ sinkt, bez. deren spezifisches Gewicht erheblich über 1,4 steigt.

Gewähren die vorstehenden Anhaltspunkte keine befriedigende Grundlage für die Beurteilung einer Milch, so hat man auf die sog. Stallprobe zurückzugreifen. Die Stallprobe besteht darin, „dass man zu derselben Melkzeit, zu der die verdächtige Milch gemolken sein soll, am besten von derselben Person, welche gewöhnlich melkt, das Melken besorgen lässt, eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milchmenge nimmt, diese untersucht, die nunmehr erhaltenen Ergebnisse mit den früheren vergleicht und sorgfältig erwägt, ob die Vergleichung den bestehenden Verdacht bestätigt oder nicht“.

II. Milchpräparate.

1. Kondensierte Milch.

A. Zusammensetzung.

Um Milch für Proviantierungszwecke oder als Kindernährmittel längere Zeit haltbar zu machen, dickt man sie mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im Vacuum ein und bringt sie, in Blechbüchsen verlötet, unter dem Namen „Kondensierte Milch“ in den Handel.

Die chemische Zusammensetzung solcher eingedickten Milch geben die „Vereinbarungen“, wie folgt, an:

	Ohne Zuckerzusatz		Mit Rohr- zuckerzusatz
	aus Amerika	aus Deutschland	
Wasser.	48,6%	63,8%	25,7%
Fett	15,7 „	9,8 „	11,0 „
Stickstoffsubstanz	17,8 „	10,4 „	12,3 „
Milchzucker	15,4 „	13,7 „	16,3 „
Rohrzucker	—	—	32,4 „
Rohasche	2,5 „	2,3 „	2,3 „
Spezif. Gewicht bei 15° C.	1,136	1,100	1,282

B. Untersuchung.

Zwecks Prüfung der kondensierten Milch löst man diese in der für den Gebrauch vorgeschriebenen Menge Wasser oder wählt einen solchen Verdünnungsgrad, dass das mittlere spezifische Gewicht der Kuhmilch 1,032 erreicht ist. Mit diesem Gemisch führt

man die unter „Milch“ besprochenen Prüfungen auf Fett, Stickstoffsubstanz, Zucker, Mineralstoffe aus.

Sollen Milchzucker und Rohrzucker neben einander quantitativ bestimmt werden, so erhitzt man nach dem Vorschlage von Stokes und Bodmer das stark verdünnte Gemisch vor und nach der Inversion durch 2 prozentige Citronensäure mit ammoniakalischer Fehling'scher Kupferlösung. Durch die Citronensäure wird nur der Rohrzucker invertiert. Die Differenz der durch die Titrationsen erhaltenen Zahlen ergibt die vorhandene Rohrzuckermenge.

Nach v. Raumer und Späth kann man eine Bestimmung beider Zuckerarten neben einander auf polarimetrischem Wege ausführen, indem man den Drehungswinkel der gewichtsanalytisch bestimmten Milchzuckermenge von dem beobachteten Drehungswinkel abzieht und den übrigbleibenden Winkel auf Rohrzucker berechnet.

C. Beurteilung.

Bei der Beurteilung kondensierter Milch ist ausser auf die chemische Zusammensetzung derselben auch auf deren physikalische Eigenschaften Rücksicht zu nehmen: Kondensierte Milch muss ein gleichmässiges Gemisch darbieten und darf weder stark gefärbt sein noch einen fauligen Geruch besitzen.

2. Rahm.

A. Zusammensetzung.

Beim ruhigen Stehen der Milch sammelt sich an der Oberfläche derselben eine sehr fettreiche Schicht an, der Rahm, auch Sahne, Schmetten, Schmand genannt. Je nachdem diese Ansammlung, bez. Abscheidung auf süsser oder säuernder Milch erfolgte, unterscheidet man zwischen süssem und saurem Rahm. Beide bilden nicht unwichtige Handelsartikel.

Die Zusammensetzung des auf genannte Weise oder durch Centrifugen gewonnenen Rahmes schwankt zwischen den Grenzen:

bei Wasser	20—84 ⁰ / ₁₀₀
Fett	25—35 „
Stickstoffsubstanz	0,5— 6 „
Milchzucker	0,5— 5 „
Mineralstoffe	0,1—1,8 „

B. Untersuchung.

Das Wertvolle des Rahmes ist sein Fett. Eine Fettbestimmung des mit Wasser entsprechend verdünnten Rahmes führt man aus, wie unter „Milch“ besprochen. Da zum Verdicken des Rahmes diesem in betrügerischer Absicht Stärkemehl, Gelatinelösung, Käsestoff zugesetzt werden, so hat man bei der Untersuchung eines Rahmes auf diese Körper Rücksicht zu nehmen.

Stärkemehl weist man nach, indem man den mit Wasser aufgekochten Rahm mit Jodlösung versetzt, wodurch bei Anwesenheit von Stärke eine Blaufärbung der Flüssigkeit bewirkt wird.

Um Gelatine nachzuweisen, verdünnt man den Rahm mit Wasser, versetzt mit wenig Essigsäure und kocht auf, wodurch die Eiweissstoffe gefällt werden und sich durch Filtration beseitigen lassen. Bei Anwesenheit von Gelatine ruft Tanninlösung in dem Filtrat eine Fällung hervor.

Käsestoff setzt sich zu Boden, wenn man den darauf zu prüfenden Rahm mit Wasser verdünnt.

C. Beurteilung.

Der Fettgehalt eines Rahmes ist für die Beurteilung der Güte desselben das Wertbestimmende. Der Fettgehalt sollte sich um 30% herum bewegen und nicht unter 25% heruntergehen.

3. Butter und Margarine.

A. Zusammensetzung.

Butter ist das erstarrte, aus der Milch durch mechanische Operationen abgeschiedene Fett, welchem gegen 15% süsse oder saure Magermilch in gleichmässiger und feinsten Verteilung beigemischt sind.

Alle anderen als Surrogate benutzten Speisefette dürfen nur unter der entsprechenden Bezeichnung, z. B. Kunstbutter, Margarinbutter, Margarine, Kokosbutter in den Handel gebracht werden. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder anderen Fetten zum Zwecke des Handels ist nach dem Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 verboten. Bei der Herstellung der Margarine dürfen auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette

100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm genommen werden.

Man unterscheidet Süssrahmbutter und Butter aus saurer Sahne, von welchem die erstere das wohlschmeckendere Produkt ist, letztere jedoch in grösserer Ausbeute gewonnen wird. Je nach der Jahreszeit und der Art des Futters unterscheidet man Winterbutter und Grasbutter, und je nach der Qualität Tafelbutter, Bauernbutter, Landbutter u. s. w.

In Nord- und Mitteld Deutschland wird die Butter gesalzen, d. h. sie erhält einen Zusatz von Kochsalz, der, wenn er in geringem Masse geschieht, nicht gerügt wird.

Der Winterbutter, welche eine weisse Farbe besitzt, giebt man meist eine künstliche Gelbfärbung, um ihr das Aussehen der Sommer- oder Grasbutter zu verleihen.

Auf Grund von gegen 300 Analysen ist nach J. König die Markt-Kuhbutter im Mittel, wie folgt, zusammengesetzt:

In der natürlichen Butter: In der Trockensubstanz:

Wasser	13,59%	
Fett	84,39 „	97,64%
Casein	0,74 „	0,86 „
Milchzucker	0,50 „	
Milchsäure	0,12 „	
Salze	0,66 „	

Das Butterfett enthält neben den Glyceriden der höheren Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) und der Ölsäure auch eine nicht unwesentliche Menge von Glyceriden der niederen flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Capron-, Capryl-, Caprinsäure u. s. w.), wodurch es sich von anderen tierischen Fetten wesentlich unterscheidet.

Margarine werden diejenigen der Milchbutter oder dem Butterfett ähnlichen Zubereitungen genannt, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt. Als Fettmasse dienen besonders das Oleomargarin, der vom grössten Teil des Stearins befreite Rindstalg, Neutral-lard, das aus dem Netz- und Gekrösefett des Schweines gewonnene gereinigte Schmalz, Baumwollsamööl (Cottonöl) oder der feste Anteil desselben, das Baumwollsamöstearin, Sesamöl und Erdnussöl (Arachisöl). Die Zusammensetzung der Margarine (Gehalt an Wasser, Fett, Salzen) ist im allgemeinen dieselbe, wie die der Kuhbutter, hingegen ist

von dem Butterfett das Fett der Margarine besonders dadurch unterschieden, dass demselben der hohe Gehalt des Butterfettes an niederen flüchtigen Fettsäuren fehlt.

Nach dem Reichsgesetz vom 15. Juni 1897 § 6 muss Margarine, welche zu Handelszwecken bestimmt ist, „einen die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchung erleichtern den, Beschaffenheit und Farbe derselben nicht schädigenden Zusatz erhalten.“

Als solcher Zusatz ist zur Zeit gesetzlich das Sesamöl vorgeschrieben.

B. Untersuchung.

Für die Untersuchung von Butter und Margarine hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende Anweisung erlassen, welche unter dem 1. April 1898 vom Reichskanzler bekannt gegeben worden ist.

Untersuchung von Butter.

Probenentnahme.

1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Buttevvorrats zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmässig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl. Die entnommene Menge soll nicht unter 100 g betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z.B. Dauerbutter, Tafelbutter u.s.w.) zu versehen.

3. Aufzubewahren und zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefässen von Porzellan, glasiertem Thone, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkelgefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschliessen sind. Papierumhüllungen sind zu vermeiden. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurteilung eines Fettes auf Grund des Säuregrads ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung, sowie Unreinlichkeit von Belang.

Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Butteruntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es

sich um die Untersuchung einer Butter auf fremde Fette, so ist zunächst die Prüfung auf Sesamöl, die refraktometrische Prüfung und demnächst die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren auszuführen. Je nach dem Ausfalle dieser Bestimmungen kann die Anwendung anderer Prüfungsverfahren notwendig werden; die Wahl der Verfahren hat der Chemiker von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der näheren Umstände vorzunehmen.

1. Bestimmung des Wassers.

5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem, ausgeglühtem Bimssteine beschickten, tarierten flachen Nickelschale abgewogen, indem man mit einem blanken Messer dünne Scheiben der Butter über dem Schalenrand abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Verteilung Sorge zu tragen. Die Schale wird in einen Soxhlet'schen Trockenschrank mit Glyzerinfüllung oder einen Vakuum-trockenapparat gestellt.¹⁾ Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.²⁾

2. Bestimmung von Casein, Milchzucker und Mineralbestandteilen.

5–10 g Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° C. vom grössten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Casein + Milchzucker + Mineralbestandteile).

Zur Bestimmung der Mineralbestandteile wird das Filter samt Inhalt in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem, geringem Aschen-

1) Man kann auch das S. 30 beschriebene und mit Toluol beschickte Luftbad nach Victor Meyer verwenden (Thoms).

2) Vgl. auch Seite 31, Übungsbeispiel 4.

gehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, giebt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Als dann giebt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat zur Trockene, glüht ganz schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.¹⁾

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandteilen von der Gesamtmenge von Casein + Milchzucker + Mineralbestandteilen ab, so erhält man die Menge des im wesentlichen aus Casein und Milchzucker bestehenden „organischen Nichtfettes“.

Die Bestimmung des Chlors erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder massanalytisch in dem wässrigen Auszuge der Asche, beziehungsweise bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Teile des auf ein bestimmtes Volum gebrachten Aschenauszugs nach folgenden Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch. Der wässrige Auszug der Asche oder ein abgemessener Teil derselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0,247 g Chlor oder 0,408 g Chlornatrium.²⁾

b) Massanalytisch. Man versetzt den wässrigen Aschenauszug, beziehungsweise einen abgemessenen Teil desselben mit 1—2 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat und titriert ihn unter fortwährendem sanften Umschwenken oder Umrühren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt. Jedem Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0,003545 g Chlor oder 0,00585 g Chlornatrium.

Zur Bestimmung des Caseins wird aus einer zweiten etwa gleichgrossen Menge Butter durch Behandlung mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtrieren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt giebt

1) Vgl. auch Seite 47, Übungsbeispiel 8.

2) Vgl. Seite 35.

man in ein Rundkölbchen aus Kaliglas, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillierkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destilliert das dadurch freigemachte Ammoniak über, fängt es in einer abgemessenen überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure auf und titriert die Schwefelsäure zurück. Durch Multiplikation der gefundenen Menge des Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge des vorhandenen Caseins.¹⁾

Der Milchzucker wird aus der Differenz von Casein + Milchzucker + Mineralbestandteilen und den einzeln ermittelten Mengen von Casein und Mineralbestandteilen berechnet (oder nach dem Seite 149 mitgeteilten Verfahren bestimmt).

3. Bestimmung des Fettes.

Der Fettgehalt der Butter wird mittelbar bestimmt, indem man die für Wasser, Casein, Milchzucker und Mineralbestandteile gefundenen Werte von 100 abzieht.

4. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Borsäure. 10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen Streifen gelbes Kurkumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Kurkumapapiers eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in blau übergeht.

b) Salicylsäure. Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkohol von 20 Volumprozent mit 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man das mit dem Daumen verschlossene Probierröhrchen 40 bis 50 Mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salicylsäure färbt sich die untere Schicht violett.

c) Formaldehyd. 50 g Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter geschmolzen ist, destilliert man unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. 10 ccm Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt; nach mehr-

1) Vgl. Seite 47.

stündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm.)¹⁾

5. Untersuchung des Butterfettes.

Zur Gewinnung des Butterfettes wird die Butter bei 50 bis 60° C. geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter filtriert. Zu allen im Folgenden beschriebenen Untersuchungsverfahren wird das geschmolzene, klar filtrierte und gut durchgemischte Butterfett verwendet.

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das geschmolzene Butterfett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen von $\frac{1}{2}$ bis 1 mm Weite von U-Form aufgesaugt, so dass die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, dass das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe, wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 cm weites Probierröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet, hineingebracht, und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muss, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes bringt man eine 2 bis 3 cm hohe Schicht des geschmolzenen Butterfettes in ein dünnes Probierröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, dass die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probierröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und lässt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang stehen, um dann weiter zu

1) Vgl. auch Seite 191, Übungsbeispiel Nr. 4.

sinken. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.¹⁾

b) Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefraktometer der Firma Carl Zeiss in Jena. Siehe die Beschreibung und Handhabung des Butterrefraktometers Seite 18 und folgende.

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrads). 5 bis 10 g Butterfett werden in 30 bis 40 ccm einer säurefreien Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge titriert. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt. Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl ccm Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind.²⁾

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren und der Köttstorfer'schen Zahl. Siehe die Ausführung dieser Bestimmung Seite 115 und folgende.

e) Bestimmung der festen, unlöslichen Fettsäuren (der Hehner'schen Zahl). Siehe die Ausführung dieser Bestimmung Seite 118, 119 und 120.

f) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. Siehe die Ausführung dieser Bestimmung Seite 61 und folgende.

g) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. 10 g Butterfett werden in einer Schale mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol verseift; die Seifenlösung wird mit einem gleichen Raumteile Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift und die mit dem gleichen Raumteile Wasser verdünnte Seifenlösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen.

h) Nachweis fremder Farbstoffe. Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spezifi-

1) Vgl. auch Seite 14 und 15

2) Vgl. Seite 67, Übungsbeispiel Nr. 3.

schen Gewicht 0,638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett erteilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Theerfarbstoffe werden 2 bis 3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot.

i) Nachweis von Sesamöl.

α) Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure rot färben, so werden 5 ccm geschmolzenes Butterfett mit 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurolösung (1 Raumteil farbloses Furfurol in 100 Raumteilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 mindestens $\frac{1}{2}$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rotfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen. (Baudouin'sche Reaktion.)

β) Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure rot gefärbt werden, so schüttelt man 10 ccm geschmolzenes Butterfett in einem kleinen cylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 etwa $\frac{1}{2}$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde rotgefärbte Salzsäureschicht lässt man abfließen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fette nochmals 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 und schüttelt wiederum $\frac{1}{2}$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch rot gefärbt, so lässt man sie abfließen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125, bis letztere nicht mehr rot gefärbt wird. Man lässt alsdann die Salzsäure abfließen und prüft 5 ccm des so behandelten, geschmolzenen Butterfettes nach dem unter α) beschriebenen Verfahren auf Sesamöl. Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande notwendig ist.

Untersuchung von Margarine.

Die Untersuchung der Margarine erfolge nach denselben Grundsätzen wie die der Butter. Ausserdem ist noch folgende Prüfung auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts der Margarine.

0,5 ccm des geschmolzenen, klar filtrierten Margarinefettes werden mit 9,5 ccm Baumwollsaamenöl, das, nach dem unter i) beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung giebt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem unter i) angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten.

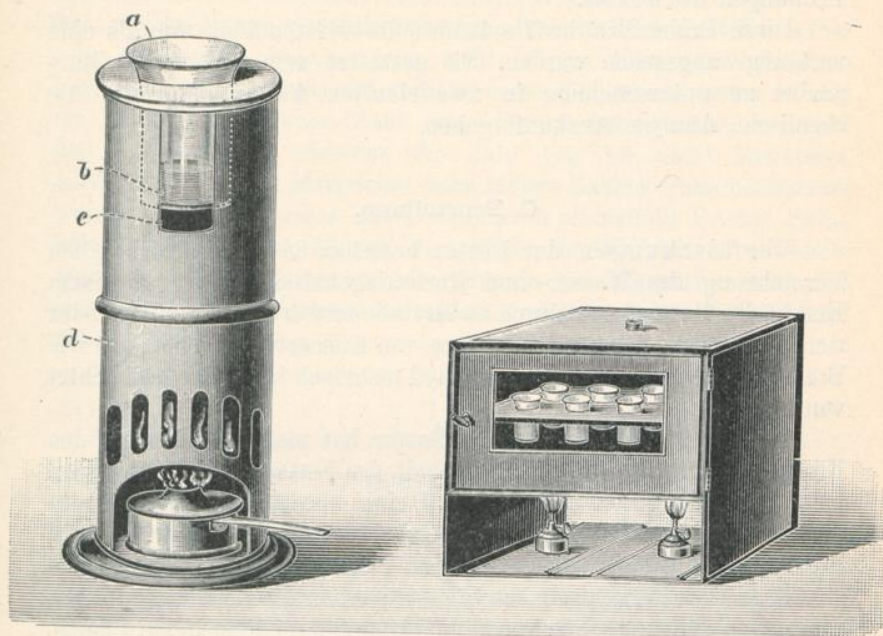


Abb. 78. Apparate zur Ausführung der Schmelzprobe der Butter nach Bischoff.

Um dem Laien eine schnelle Prüfung der Butter auf fremde Fette zu ermöglichen, hat Bischoff einen kleinen Apparat konstruiert (s. Abb. 78), welcher die Vornahme einer Schmelzprobe gestattet. Der Apparat *a* ist für eine Probe, der zweite Apparat für 6 gleichzeitig ausführbare Proben bestimmt. Die Gläschen, welche mit ca. 10 g der betreffenden Butter beschickt werden, erhitzt man über einer oder zwei Spirituslampen und beobachtet das Aussehen des geschmolzenen Fettes.

1) Reine gute Butter trennt sich beim Schmelzen in eine obere ölige, durchsichtige, klare oder nahezu klare Schicht und einen beträchtlichen Bodensatz von Nichtfettstoffen. Bei älterer reiner Butter erscheint die ölige Schicht zuweilen leicht getrübt. 2) Margarine, mit Rahm oder Milchezusatz innerhalb der gesetzlichen Grenzen hergestellt, schmilzt undurchsichtig und stark trübe. Sie bildet in der Regel nur einen geringen Bodensatz. 3. Mischbutter, aus Margarine und Naturbutter bereitet, zeigt je nach der Menge der zugemischten Margarine mehr oder weniger starke Trübungen des Fettes.

Diese Probe Bischoff's kann selbstverständlich nur als eine vorläufige angesehen werden. Sie gestattet, reine Butter von Margarine zu unterscheiden; in zweifelhaften Fällen kann nur die chemische Analyse Auskunft geben.

C. Beurteilung.

Verfälschungen der Butter bestehen in einer absichtlichen Vermehrung des Wasser- und Kochsalzgehaltes, ferner in einem Ersatz des Butterfettes durch andere minderwertige pflanzliche oder tierische Fette. Auch sind Zusätze von Konservierungsmitteln, wie Borsäure, Salicylsäure, Formaldehyd mehrfach in Butter beobachtet worden.

Bei der Beurteilung einer Butter hat man zunächst auf den Fettgehalt und auf die Beschaffenheit des Fettes Gewicht zu legen. Den „Vereinbarungen“ zufolge soll eine marktfähige Butter mindestens 80% Fett enthalten. Der Gehalt an Kochsalz soll 2% nicht übersteigen. Butter mit geringerem Fett- und höherem Kochsalzgehalt ist vom Verkehr auszuschliessen; mineralische Beimengungen ausser Kochsalz und solche von Mehl, Kartoffelbrei, Käsemasse u. dergl. sind als Verfälschungen zu beanstanden.

Für die Beurteilung des Fettes auf Reinheit sind die Zahlen der kombinierten Reichert-Meissl-Wollny'schen und Köttstorfer'schen Methoden massgebend. Es beträgt im allgemeinen bei reinem Butterfett die Reichert-Meissl'sche Zahl 26—32 ccm, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl 222—232 mg.

Der Säuregrad einer guten Tafelbutter liege unter 5°. Allerdings kann eine Butter mit höheren Säuregraden noch nicht als verdorben bezeichnet werden. Als verdorben muss jedoch eine Butter angesehen werden, die eine ranzige Beschaffenheit, ein

ekelerregendes Aussehen und ekelerregenden Geschmack und Geruch besitzt.

Eine künstliche Färbung kann, wenn es sich nicht um den Zusatz schädlicher Farbstoffe handelt, nicht beanstandet werden. Allerdings ist die Feststellung der Schädlichkeit der zugesetzten Farbstoffe oft schwierig zu führen und kann von dem Chemiker allein meist nicht bewirkt werden.

Für die Beurteilung der Margarine kommen die gleichen Anhaltspunkte, wie für die Butter in Betracht, mit Ausnahme derer für den Nachweis fremder Fette. Einem Gehalte von 4–6% Butterfett, welche Menge durch Verwendung von 10 Gewichtsteilen eines sehr fettreichen Rahmes sehr wohl in die Margarine gelangen kann, und welche daher als zulässig angesehen werden muss, würde die Reichert-Meissl'sche Zahl von 1,8–2,5 entsprechen, während das Margarinefett meistens die Zahl von 1,0 nicht übersteigt. Allerdings sind bei Margarine auch höhere Zahlen schon beobachtet worden, 4–8, und zwar dann, wenn zwei pflanzliche Fette, Palmkernöl und Kokosnussöl zur Herstellung der Margarine verwendet wurden. Der Nachweis dieser Fette in der Margarine lässt sich jedoch an den niedrigen Jodzahlen und den hohen Verseifungszahlen erkennen.

4. Käse.

A. Zusammensetzung.

Käse ist das aus süsser oder saurer, fettreicher oder teilweise oder vollständig entrahmter Milch gewonnene, in bestimmte Formen gebrachte und durch besondere Behandlung eigenartig veränderte Casein. Je nachdem die Abscheidung desselben aus süsser Milch durch Zusatz von Lab oder aus säuernder Milch freiwillig erfolgte, unterscheidet man Labkäse und Sauermilchkäse. Auch das Albumin der Milch kann zur Käsebereitung verwendet werden. In diesem Falle geschieht die Abscheidung, indem man die von dem Casein befreite Milch, die Molke, nach vorherigem Zusatze von saurer Molke kocht.

Der Grad der Entrahmung der zur Käsebereitung benutzten Milch ist von Einfluss auf die Beschaffenheit des Käses:

Fett- oder Vollmilchkäse erhält man, wenn unentrahmte Milch zur Verwendung kam;

Halbfette Käse, wenn eine teilweise entrahmte Milch vorlag;

Magerkäse, wenn zur Käsebereitung entrahmte Milch benutzt wurde;

Rahmkäse wird das aus Rahm oder aus Gemischen von Rahm und Vollmilch bereitete Produkt genannt.

Je nach der Art der Milch unterscheidet man Kuhmilch-, Ziegenmilch-, Schafmilch- u. s. w. Käse. Die Labkäse der Kuhmilch teilt man ein in Hartkäse und Weichkäse.

Die Veränderungen, denen das Casein bei der Käsebildung unterworfen ist, werden als Reifen des Käses bezeichnet. Hierbei findet ein Gewichtsverlust statt, und die Stickstoffsubstanz erleidet eine weitgreifende Zersetzung. Während frischer Käse sauer reagiert, nimmt er beim Älterwerden alkalische Reaktion an. Man nennt ihn dann überreif. Es bilden sich eine Reihe organischer Basen: Leucin, Tyrosin, Butylamin, Äthylamin bis hinab zu Ammoniak. Als Ursache dieser Veränderungen ist eine mit Gasentwicklung verbundene Gärung anzusprechen, welche durch Ferment-Organismen hervorgerufen wird.

L. Adametz hat aus Emmenthaler- und sog. Haus-Käse 19 verschiedene Spaltpilzarten und Hefespecies rein gezüchtet, und zwar 5 der Gattung *Micrococcus*, 4 der Gattung *Sarcina* und 7 der Gattung *Bacillus* zugehörig, während die drei Hefearten zu der von Hansen aufgestellten Gruppe *Torula* gerechnet werden.

In Emmenthaler Käse sind gegen 850 000 Bakterien in 1 g Käse, in dem sog. Hauskäse bis 5 600 000 in 1 g geschätzt worden. Besonders die äussere, die Speckschicht des Käses ist reich an Bakterien.

Anormale Veränderungen des Käses, sog. Käsefehler sind folgende:¹⁾

Das Blähen des Käses ist auf das Vorhandensein einer zu grossen Anzahl gasbildender Mikroorganismen, wobei in den meisten Fällen der Milchzucker das Material liefert, zurückzuführen. Das Blauwerden der Käse ist die Folge einer in der Milch enthaltenen Bakterienart, ebenso das Rotwerden, während das Schwarzwerden der Käse durch die Thätigkeit eines Hefepilzes bewirkt wird. Bei überreifen Hart- und Weichkäsen, insbesondere bei wasserreichen, überreifen, mageren

1) Vergl. „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genussmittel“. I. Heft. Verlag von Julius Springer, Berlin 1897.

Backsteinkäsen zeigt sich häufig eine starke Missfärbung der Käsemasse in's Gelbliche oder Graue. Auch diese Erscheinung ist vermutlich durch das Überhandnehmen einer bestimmten Bakterienart bedingt. Das Bitterwerden der Käse soll auf ein durch die Thätigkeit gewisser peptonisierender Bakterien gebildetes peptonartiges Produkt zurückzuführen sein. Das Weisssschmierigsein der Käse tritt ein, wenn der Käsekeller zu kalt und zu feucht ist; das Schimmeligwerden, wenn in Folge trockener Luft im Keller die Rinde der Käse sich spaltet und Schimmelpilze Gelegenheit haben, sich in den Spalten festzusetzen. Das Laufen der Weichkäse besteht in einer teilweisen Verflüssigung der reifen und überreifen Teile der Käsemasse durch die Einwirkung der Wärme.

Für die verschiedenen Käsearten giebt J. König folgende mittlere Zusammensetzung an:

	Wasser	Stickstoff- substanz	Fett	Mineral- stoffe	In der Trocken- substanz	
					Stickstoff- substanz	Fett
Rahmkäse	36,31%	18,84%	40,71%	3,10%	29,60%	63,96%
Fettkäse	38,00 „	25,35 „	30,25 „	4,97 „	40,89 „	48,79 „
Halbfett- käse	39,79 „	29,67 „	23,92 „	4,73 „	49,23 „	39,68 „
Magerkäse	46,00 „	34,06 „	11,65 „	4,87 „	63,08 „	21,58 „

Hiernach und nach Vorschlägen von Herz entfallen auf je 1 Teil Fett

	bei überfetten oder Rahmkäsen	Vollfett- Käsen	Fetten Käsen	Halbfetten Käsen
weniger als	0,67	0,67—1,25	1,25—2,0	2,0—3,0
bei Mager- Käsen				

mehr als 3 Teile fettfreie Trockenmasse.

B. Untersuchung.

Für die Untersuchung von Käsen hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende Anweisung erlassen:

a) Probenentnahme und Vorbereitung der Käseproben.

Der zur Untersuchung gelangende Teil des Käses darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Teile entstammen, sondern

muss einer Durchschnittsprobe entsprechen. Bei grossen Käsen entnimmt man mit Hilfe des Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein cylindrisches Stück, bei kugelförmigen Käsen einen Kugelausschnitt. Kleine Käse nimmt man ganz in Arbeit. Die zu entnehmende Menge soll mindestens 300 g betragen.

Die Versendung der Käseproben muss entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschliessbaren Gefässen von Porzellan, glasiertem Thone, Steingut oder Glas oder in Pergamentpapier eingehüllt geschehen. Harte Käse zerkleinert man vor der Untersuchung auf einem Reibeisen: weiche Käse werden mittels einer Reibekeule in einer Reibschale zu einer gleichmässigen Masse verarbeitet.

b) Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Käseuntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob MilCHFettkäse oder Margarinekäse vorliegt, so genügt die Untersuchung des Käsefettes.

1. Bestimmung des Wassers.

Die Wasserbestimmung kann mit der Bestimmung des Fettes verbunden werden. Man verfährt dabei folgendermassen:

2,5—5 g in kleine Würfel geschnittene Hartkäse werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen genau abgewogen und auf 40° erwärmt, das Kölbchen wird darauf unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, um einen Teil des Wassers zu entfernen. Dies Erwärmen und Evakuieren wird so lange wiederholt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der entwässerte Rückstand wird zu wiederholten Malen mit kaltem Äther digeriert, die ätherische Lösung des Fettes jedes Mal durch ein gewogenes, zuvor mit Äther ausgezogenes Filter gegossen und der Rückstand in einem Schälchen zerdrückt. Nach nochmaligem Auswaschen mit Äther wird der Rückstand auf das Filter gebracht, dort wiederholt mit Äther nachgewaschen und zuletzt mit dem Filter in einen Extraktionsapparat gebracht, um ihn dort noch längere Zeit mit Äther auszuziehen. Dabei empfiehlt es sich, die Masse einige Male aus dem Extraktionsapparate herauszunehmen und wieder zu zerkleinern.

Den Rückstand trocknet man bei 100—105° in einem Trockenschranke, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Die ätherischen Lösungen sammelt man in einem zuvor gewogenen Kölbchen, destilliert den Äther ab, trocknet das zurückbleibende Fett im Dampftrockenschrank und wägt es.

Aus der Differenz des Gewichtes der ursprünglich verwendeten Käsemasse und der entfetteten Trockensubstanz ergibt sich die Menge des Wassers, vermehrt um die Menge des Fettes; zieht man die letztere hiervon ab, so erhält man die Menge des Wassers.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sowohl die für das Wasser wie für das Fett gefundenen Zahlen einige andere Körper mit einschliessen. Mit dem Wasser können beim Erwärmen einige andere flüchtige Stoffe (Ammoniak und in geringer Menge vorhandene andere Zersetzungsprodukte) fortgehen, und der Äther löst ausser dem Fette auch noch andere Stoffe, wie z. B. Milchsäure, auf. Wenn diese Mengen im allgemeinen auch nicht besonders ins Gewicht fallen, so ist es doch zweckmässig, bei sauren Käsen, insonderheit bei Sauermilchkäsen, die Käseprobe für die Fettbestimmung mit Sodalösung bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaktion zu versetzen, den Käse zu trocknen und dann erst die Wasser- und Fettbestimmung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Das Wasser kann auch in der Weise bestimmt werden, dass 3—5 g Käsemasse in einer Platinschale mit geglühtem Sande zerrieben und im Dampftrockenschranke bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet werden. (Vgl. Seite 32.)

2. Bestimmung des Fettes.

Die Bestimmung des Fettes kann nach Nr. 1 erfolgen, oder man bringt 3—5 g Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, und erwärmt den Mörser einige Stunden im Dampftrockenschranke. Darauf zerreibt man die Masse mit Sand, füllt diese Mischung in eine entfettete Papierhülse, spült die Schale mit entwässertem Äther aus und extrahiert in einem Soxhlet-Apparat mit Äther. Die Käsesandmischung wird darauf nochmals zerrieben und wiederum 2 Stunden extrahiert. Schliesslich wird der Äther abdestilliert, der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen.

3. Bestimmung des Gesamtstickstoffs.

1—2 g Käsemasse werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat

gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; man verfährt dann weiter, wie auf Seite 48 und folgenden Seiten angegeben.

4. Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen.

15–20 g Käsemasse werden bei etwa 40° C. getrocknet und die getrocknete Masse in der unter Nr. 1 und 2 angegebenen Weise mit Äther extrahiert. 10 g der fettfreien Trockensubstanz verreibt man mit Wasser zu einem dünnflüssigen Breie, spült diesen in einen 500 ccm-Kolben, füllt mit Wasser bis zu etwa 450 ccm auf und lässt das Ganze unter zeitweiligem Umschütteln 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann füllt man die Flüssigkeit bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. 100 ccm Filtrat werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas eingedampft und der Rückstand mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos wird. Zur Bestimmung des Stickstoffs verfährt man dann weiter wie auf Seite 48 und folgenden Seiten angegeben.

5. Bestimmung der freien Säure.

10 g Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vereinigt, filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit titriert man nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung die freie Säure mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge. Die Säure des Käses ist auf Milchsäure zu berechnen; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilauge entspricht 0,009 g Milchsäure.

6. Bestimmung der Mineralbestandteile.

5 g Käsemasse werden in einer Platinschale mit kleiner Flamme verascht.

7. Untersuchung des Käsefettes auf seine Abstammung.

a) Abscheidung des Fettes aus dem Käse.

α) 200–300 g zerkleinerte Käsemasse werden im Trockenschrank auf 80 bis 90° C. erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trockenes Filter filtriert.

β) 200 g Käsemasse werden mit Wasser zu einem Breie angerieben. Der Brei wird mit so viel Wasser in eine Flasche von 500–600 ccm Inhalt mit möglichst weitem Halse gespült, dass insgesamt etwa 400 ccm verbraucht werden. Schüttelt oder zentrifugiert man die geschlossene Flasche, so scheidet sich das Käsefett in der Form von Butter oder Margarine an der Oberfläche ab.

Die Butter oder Margarine wird abgehoben, mit Eis gekühlt, ausgeknetet, geschmolzen und das Fett durch ein trockenes Filter filtriert.

b) Untersuchung des Käsefettes. Das Käsefett wird nach denselben Grundsätzen wie Butterfett untersucht (siehe II, 3. Butter und Margarine). Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch folgende Prüfung des Käsefettes auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts des Käsefettes. 1 ccm Käsefett wird mit 9 ccm Baumwollsaamenöl, das, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung giebt, vermischt. Hat das Käsefett den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten.

C. Beurteilung.

Verfälschungen des Käses kommen wohl nur selten vor. Sie können bestehen in billigeren Zusätzen, z. B. Kartoffelmehl, doch dient dieses übrigens auch zur Herstellung einer bestimmten Käsesorte, des sog. Kartoffelkäses. Von mineralischen Zusätzen können Gyps, Kreide u. s. w. in Frage kommen.

Eine Verfälschung neueren Datums besteht in der Unterschiebung des Margarinekäses für Naturkäse. Hierüber giebt die Untersuchung des aus dem Käse abgeschiedenen Fettes (siehe unter 7 *a* und *b*) hinreichende Auskunft.

Soll festgestellt werden, ob Voll- oder Magermilch zur Bereitung des Käses benutzt wurden, so dient zur Entscheidung dieser Frage die Ermittlung des Verhältnisses von Stickstoffsubstanz zum Fett. Im Vollmilchkäse ist der Fettgehalt höher als der Gehalt an Stickstoffsubstanz. Liegt das umgekehrte Verhältnis vor, so handelt es sich um Halbfett- oder Magerkäse.

Die mit Käsefehlern behafteten Käse müssen als minderwertig bezeichnet werden.

Als zufällige, bez. giftige Beimengungen sind kleine Mengen Blei, Kupfer, Zinn zu betrachten, welche aus den Herstellungsgefäßen oder von der Verpackung (z. B. von bleihaltiger Zinnfolie) herrühren, und das sog. Käsegift. Über die chemische Natur des letzteren ist unsere Kenntnis noch in Dunkel gehüllt. Das Vorhandensein von Käsegift lässt sich daher zur Zeit nicht auf chemischem, sondern nur auf physiologischem Wege feststellen.

III. Schweinefett.

A. Zusammensetzung.

Schweinefett ist das meist aus dem Eingeweidefett (Nierenfett, Schmer, Liesen, Flohmen) oder auch aus dem Darmfett (Gekröse) des Schweines durch Ausschmelzen über freiem Feuer gewonnene und von den Rückständen (den Grieben) befreite Fett. Nur selten werden auch das Rückenfett (der Speck) oder Fett von anderen Körperteilen des Schweines zum Ausschmelzen verwendet. Zur Bereitung des aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika zu uns in grossen Mengen gelangenden Schweinefettes dienen die sämtlichen Fettbestandteile des Schweines, aus welchen in eisernen Kesseln unter Druck durch unmittelbare Einwirkung von Dampf das Fett ausgelassen und unter der Bezeichnung Dampfschmalz oder Rohschmalz (steam lard) in den Handel gebracht wird. Eine „Raffination“ dieses Schmalzes wird in der Weise bewirkt, dass man bei niedriger Temperatur die flüssig bleibenden Anteile, das „Schmalzöl“, auspresst.

Das Schweinefett besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Tristearin, Tripalmitin und Triolein, dem in kleiner Menge, ca. 0,25%, freie Fettsäuren beigemischt sind. Der Schmelzpunkt des Schweinefettes liegt zwischen 35 und 38° C. Die abgeschiedenen Fettsäuren schmelzen gegen 37° C. und erstarren gegen 34° C. Das spezifische Gewicht bei 15° C. beträgt 0,934—0,938, bei 100° C. = 0,861.

Als Verfälschungen des Schweinefettes führen die „Vereinbarungen“ auf:

1. Zusatz von Pflanzenfetten, vornehmlich Baumwollsaamenöl und Baumwollsaamenstearin (Cotton-Stearin), ferner Erdnuss-, Sesam-, Palmkern-, Kokosöl.

2. Zusatz von „Presstalg“, Rindstalg oder Hammeltalg zur Erhöhung der Konsistenz.

3. Gleichzeitiger Zusatz von Talg und Pflanzenfetten.

4. Zusatz von gewichtsvermehrenden fremden Stoffen ausser Fetten, sowie das vereinzelt beobachtete teilweise Verseifen zur Bindung grösserer Wassermengen.

B. Untersuchung.

Für die Untersuchung von Schweinefett hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende Anweisung gegeben:

Probenentnahme.

Die Entnahme der Proben geschieht nach denselben Grundsätzen, wie bei der Butter.

Ausführung der Untersuchung.

Bei der Untersuchung des Schweineschmalzes sind die refraktometrische Prüfung, die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfungen auf Pflanzenöle stets auszuführen, die übrigen Verfahren nur unter besonderen Umständen.

1. Bestimmung des Wassers.

Die Bestimmung des Wassers ist nur dann erforderlich, wenn beim Schmelzen der Schmalzprobe sich dessen Gegenwart zu erkennen giebt. Sie erfolgt dann in gleicher Weise, wie bei der Butter.

2. Bestimmung der Mineralbestandteile.

10 g Schmalz werden geschmolzen und durch ein getrocknetes, dichtes Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte filtriert. Man entfernt die grösste Menge des Fettes von dem Filter durch Waschen mit entwässertem Äther, verascht alsdann das Filter und wägt die Asche.

3. Bestimmung des Fettes.

Man erhält den Fettgehalt des Schmalzes, indem man die Werte für den Gehalt an Wasser und Mineralbestandteilen von 100 abzieht.

4. Untersuchung des klar filtrierten Schmalzes.

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes. (Vgl. Seite 14 und 15.)

b) Bestimmung des Brechungsvermögens. (Vgl. Seite 18 und folgende.)

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrads). (Vgl. Seite 67.)

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meissl'schen Zahl). (Vgl. Seite 115.)

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorfer'schen Zahl). S. Seite 116.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehner'schen Zahl). (Vgl. Seite 118, 119, 120.)

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. (Vgl. Seite 61 und folgende.)

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. (Vgl. Seite 221, g.)

i) Nachweis von Sesamöl. (Vgl. Seite 222, i.)

Diese Bestimmungen erfolgen in derselben Weise, wie bei dem Butterfette mit folgenden Abweichungen:

1. Will man sich bei der Bestimmung des Brechungsvermögens eines besonders eingerichteten Thermometers bedienen, so muss es ein solches sein, das auch für Schweineschmalz bestimmt ist und eine dem entsprechende Einteilung besitzt.

2. Bei dem Nachweise des Sesamöls ist auf Theerfarbstoffe keine Rücksicht zu nehmen.

k) Nachweis von Baumwollsamöl.

Hierzu bedarf man folgender Lösungen:

I. 1 g Silbernitrat wird in 200 g reinem Alkohol von 98 Volumprozent gelöst und die Lösung mit 0,1 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,153 und 40 g Äther versetzt; die schwach saure Mischung wird filtriert (Bechi's Lösung).

II. Man mischt 100 g reinen Amylalkohol (Siedepunkt 130 bis 132° C.) und 15 g Rapsöl.

Zunächst hat man sich davon zu überzeugen, dass beim Erhitzen einer Mischung der beiden Reagenzien keine Reduktion des Silbernitrats eintritt, indem man 1 ccm der Silbernitratlösung und 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung mit einander mischt, gut durchschüttelt und an einem gegen die Einwirkung des Tageslichts geschützten Orte $\frac{1}{4}$ Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierbei darf nicht die geringste Bräunung oder Schwärzung eintreten, wenn die Reagenzien brauchbar sein sollen.

Ist die Brauchbarkeit der Reagenzien erwiesen, so bringt man 5 ccm geschmolzenes und klar filtriertes Schmalz in ein dünnwandiges Kölbchen, fügt 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, erwärmt die Mischung im Wasserbade bis zur Lösung, giebt dann 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung und 1 ccm der Silbernitratlösung zu, schüttelt das Ganze gut durch, hängt das Kölbchen an einem vor der Einwirkung des Tageslichts geschützten Orte ins kochende Wasserbad und belässt es genau $\frac{1}{4}$ Stunde darin. Bei Gegenwart von Baumwollsamöl tritt eine Reduktion des Silbernitrats ein,

wobei die Mischung eine tiefbraune bis schwarze Färbung annimmt.

l) Nachweis von Pflanzenölen im Schmalz mit Phosphormolybdänsäure.

1 g des geschmolzenen, klar filtrierten Schmalzes löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel verschliessbaren Probierröhrchen in 5 ccm Chloroform, setzt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natron und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig durch. Bei Abwesenheit von fetten Ölen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduktion ein: die Mischung nimmt eine grünliche, bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an. Durch Vergleich mit reinem Schmalz lässt sich der Unterschied zwischen gelb und grün leichter beobachten. Lässt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere (Chloroform) erscheint wasserhell, während die obere grün gefärbt ist. Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustande wieder abscheidet. Macht man die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch, so geht die grüne Farbe in Blau über, dessen Intensität der vorherigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer ist unberücksichtigt zu lassen. (Welmanns' Probe.)

m) Nachweis von Phytosterin (aus zugesetzten Pflanzenölen herrührend) im Schmalz. Siehe Seite 90.

C. Beurteilung.

Enthält ein Schweinefett mehr als Spuren Wasser und Mineralstoffe, so ist es zu beanstanden. J. König hat in reinem Schweineschmalz 0,14—1,26% Wasser beobachtet.

Für die Beurteilung der Reinheit, bez. Unverfälschtheit eines Schweinefettes geben die wichtigsten Anhaltspunkte die Jodzahl, die Farbreaktionen nach Bechi und Welmanns, sowie der Schmelzpunkt und die Krystallform des aus dem Fett abgeschiedenen Cholesterins.

Die Jodzahl bei reinem Schweinefett schwankt zwischen 46 und 64. Ein Zusatz von Baumwollsaamenöl oder Sesamöl, deren Jodzahlen bei 112 liegen, bewirkt daher eine Erhöhung, Rindertalg mit der Jodzahl 36—44 eine Erniedrigung der Jodzahl. Liegt jedoch eine Kombination zweier Fette vor, von

denen das eine eine niedrige (z. B. Rindertalg), das andere eine hohe (z. B. Baumwollsaamenöl) besitzt, so kann die Bestimmung der Jodzahl einen Aufschluss über die Echtheit eines Schweinefettes nicht erbringen. Auch versagt die Jodzahl bei älterem Schweinefett, das eine grössere Menge freier Fettsäuren enthält. Mit der Zunahme dieser ist, wie Amthor, Zink, Spaeth nachgewiesen haben, eine Abnahme der Jodzahl verbunden. Eine unter 46 liegende Jodzahl kann aber auch von einem Gehalt des Schweinefettes an Kokosnussöl (Jodzahl = 9,4) oder Palmkernöl (Jodzahl = 17,5) herrühren. Diese beiden Fette lassen sich jedoch leicht an der hohen Verseifungszahl und an der relativ hohen Reichert-Meissl'schen Zahl erkennen.

	Schweinefett	Kokosnussöl	Palmkernöl
Verseifungszahl	195,8	257,3—268,4	247,6
Reichert-Meissl'sche Zahl	0,45	7,5	4,8

Die Anwesenheit von Pflanzenölen (Baumwollsaamenöl, Sesam-, Arachisöl) in Schweinefett lässt sich durch die Farbreaktionen nach Bechi oder Welmanns führen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass beide Reaktionen eintreten können, ohne dass ein Pflanzenfett vorhanden ist, wenn nämlich dem Schweinefett beim Ausschmelzen ein Zusatz von Zwiebeln oder dergl. gegeben wurde. Und andererseits können die Reaktionen selbst bei Anwesenheit von Pflanzenfetten ausbleiben, wenn diese zwecks Entsäuerung oder Entfärbung der Einwirkung chemischer Reagenzien oder höheren Temperaturen ausgesetzt wurden. Des weiteren ist zu beachten, dass bei Anstellung dieser Farbreaktionen auf geringe Verfärbungen keine Rücksicht genommen werden darf: es muss z. B. bei der Welmanns'schen Reaktion eine deutliche Grünfärbung auftreten. Eine schwache Grüngelbfärbung ist zu vernachlässigen.

Ein wichtiges Hilfsmittel für den Nachweis von Pflanzenfett in einem Schweinefett wird neuerdings in der Abscheidung und Prüfung des Cholesterins erblickt. (Siehe Seite 90.)

Bei der Schwierigkeit der Beurteilung eines Schweinefettes auf seine Reinheit, bez. Unverfälschtheit, wird man sich mit dem einen oder dem anderen auf Verfälschung lautenden Prüfungsergebnis nicht begnügen dürfen, sondern wird alle durch die Analyse gewonnenen Zahlenergebnisse und sonstige Hilfsmittel für die Beurteilung heranziehen müssen.

IV. Speisefette und Öle.

Ausser der Butter und dem Schweinefett finden zu Speisezwecken Verwendung von **tierischen Fetten**: das Rindsfett (Rindertalg), das Hammelfett (Hammeltalg), Gänsefett; von **pflanzlichen Fetten**, bez. **Ölen**: die Kokosnussbutter, das Olivenöl, Leinöl, Sesamöl, Erdnussöl, Mohnöl, Rüböl, Bucheckernöl.

Von diesen sind sog. trocknende Öle Leinöl und Mohnöl.

A. Zusammensetzung.

Das **Rindsfett** (Rindertalg) wird durch Ausschmelzen des Eingeweidefettes (Bandelfettes), des Herz-, Lungen-, Stich- und Netzfettes der Rinder bereitet. Der Gebrauch des Rindsfettes zu Speisezwecken ist ein verhältnismässig geringer, hingegen finden die niedriger schmelzenden, bei normaler Temperatur flüssig bis halbfüssig bleibenden Glyceride als Oleomargarin zur Herstellung von Margarine Verwendung. Zu dem Zwecke wird der durch Ausschmelzen bei 60—65° C. und Abgiessen von den Verunreinigungen befreite Talg (premier jus) auf 30° C. abgekühlt, bei welcher Temperatur die höher schmelzenden Glyceride (besonders das Glycerid der Stearinsäure) auskrystallisieren. Diese Ausscheidungen werden abgepresst (Presstalg) und in der Kerzenfabrikation auf Stearinsäure, bez. Palmitinsäure verarbeitet. Das abgepresste Fett, in welchem neben den Glyceriden der Fettsäuren besonders Olsäureglycerid enthalten ist, heisst Oleomargarin.

Das **Hammelfett** (Hammeltalg) findet zu Speisezwecken gleichfalls nur geringe Verwendung. Es wird durch Ausschmelzen des Eingeweidefettes der Hammel, Schafe, Ziegen gewonnen.

Gänsefett ist das Eingeweide- und Brustfett der Gänse, besitzt eine körnige Konsistenz, einen niedrigen Schmelzpunkt und findet als Speisefett, oft mit Schweinefett vermischt, um eine festere Konsistenz zu erzielen, weitgehende Anwendung im Haushalt. Neben Olein, Palmitin und Stearin enthält es auch in kleiner Menge Caprin.

Kokosnussbutter (Kokosnussöl) ist das durch Pressen der Samenkerne (Copra) von *Cocos nucifera* L. (Palmae, Coccoëae), worin es bis gegen 70% vorkommt, gewonnene Fett. Es ist weiss oder gelblich und besitzt bei normaler Temperatur butterartige Konsi-

stenz. Neben Palmitin und Triolein sind im Kokosnussöl in nicht unwesentlicher Menge die Triglyceride der Laurinsäure und Myristinsäure, sowie in kleiner Menge die Triglyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure enthalten.

Das Kokosnussfett wird nach einem besonderen Verfahren gereinigt, um das leicht zur Ranzidität neigende Fett besser haltbar zu machen, und als Speisefett neuerdings sehr vielfach benutzt.

Oliveöl (Baumöl, Provenceröl) ist das über 30% in den eiförmigen, länglichen oder kugeligen Steinfrüchten des Ölbaumes, *Olea europaea* L. (Oleaceae, Oleoideae) enthaltene und aus dem Fruchtfleische durch Pressen gewonnene fette Öl. Die Farbe des Oliveöls ist goldgelb bis grün (von Chlorophyllgehalt herrührend). Im Oliveöl sind ca. 28% feste Glyceride (Palmitin, Stearin und wenig Arachin) und ca. 72% flüssige Triglyceride enthalten. Die letzteren bestehen aus den Glycerinestern der Ölsäure und Linolsäure.

Je nach der zur Ölgewinnung benutzten Art der Oliven, ihrem Reifezustand, je nach der Stärke des Pressens werden verschiedenartige Handelsprodukte erhalten. Am geschätztesten und für Speisezwecke vorwiegend in Betracht kommende Sorten sind das Jungferöl, Provencer- und Aixer-Öl.

Leinöl ist das zu 30–35% in den Lein- (Flachs-) Samen, *Linum usitatissimum* L. (Linaceae) vorkommende und daraus durch Pressen gewonnene Öl. Es enthält 10–15% Stearin, Palmitin, Myristin und 85–90% flüssige Glyceride, deren Säuren aus ca. 5% Ölsäure, 15% Linolsäure, 15% Linolensäure und 65% Isolinolensäure bestehen.

Leinöl findet im frischen Zustand als Speiseöl in Mittel-, Süddeutschland und am Rhein häufig Verwendung.

Sesamöl ist das gegen 55% in den Samen des morgenländischen Sesams, *Sesamum orientale* L. und *Sesamum indicum* L. (Sesameae) vorkommende fette Öl. Durch Pressung lassen sich aus den Samen nach Shinn gegen 48% Öl gewinnen. Es besteht aus den Triglyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Charakteristisch für das Sesamöl ist die Baudouinsche Reaktion (siehe Butter, Nachweis von Sesamöl).

Das Sesamöl muss der Kunstbutter, um diese durch eine chemische Reaktion kennzeichnen zu können, in bestimmter Menge zugesetzt werden (vgl. „Margarine“).

Erdnussöl (Arachisöl) ist das zu ca. 50% in den Erdnüssen (Erdmandeln, Erdbohnen, Erdeicheln), *Arachis hypogaea* L. (Legu-

minosae, Hedysareae) vorkommende und durch Pressung gewonnene fette Öl. Der feste Anteil desselben besteht aus den Triglyceriden der Arachinsäure, Lignocerinsäure und Palmitinsäure (?), der flüssige Anteil aus den Triglyceriden der Ölsäure, Linoleinsäure und Hypogaeasäure (?).

Das Erdnussöl wird für sich zu Speisezwecken, vielfach und besonders jedoch zur Verfälschung des Olivenöls benutzt.

Mohnöl wird aus den Samen des Mohnes, *Papaver somniferum* L. (Papaveraceae, Papavereae) gewonnen, worin es zu ca. 60% vorkommt. Man unterscheidet „weisses Mohnöl“, das einen gelblichen bis goldgelben Farbenton besitzt von dem „roten Mohnöl“, das von der zweiten Pressung herrührt. Mohnöl besteht aus Stearin, Palmitin, Olein, Linolein und Linolenin. Sein Gebrauch als Speiseöl ist ein beschränkter.

Rüböl (Rübsenöl, Rapsöl, Kohlsaatoil) ist das zu 40—50% im Rapssamen, *Brassica Napus* L. (Cruciferae, Brassicinae) vorkommende und daraus durch Pressung gewonnene fette Öl. Es ist hellgelb, besitzt einen eigentümlichen Geruch und besteht im Wesentlichen aus den Triglyceriden der Ölsäure, Stearinsäure und Erucasäure. Rüböl wird zur Verfälschung des Olivenöls benutzt.

Bucheckernöl wird aus den Samen der Früchte der Rotbuche, *Fagus silvatica* L. (Fagaceae, Fageae) gewonnen. Kalt gepresst hat es einen milden, warm einen scharfen Geschmack. Es ist ein hellgelbes Öl und besteht im Wesentlichen aus Triolein, demgegenüber Tripalmitin und Tristearin erheblich zurücktreten.

Das Bucheckernöl ist in einigen Gegenden Deutschlands ein beliebtes Speiseöl.

(Siehe Tabelle Seite 240.)

B. Untersuchung.

Die Untersuchung der Speisefette und Öle erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie die des Butterfettes und des Schweineschmalzes mit folgenden Abweichungen, welche der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 erlassen hat:

a) Bei festen Speisefetten.

Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muss man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen.

Die physikalischen und chemischen Konstanten der Speisefette und Öle ¹⁾.

	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Erstarrungspunkt der Fettsäuren	Verseifungszahl	Reichert-Meißelsche Zahl	Henrichs'sche Zahl	Jodzahl	Refraktometer-Anzeige
Rindsfett . .	0,940—0,953	37° C.	44,5—46° C.	43,5—45° C.	193—198	0,5	95,4—96	35,4—40	49 bei 40° C.
Hammelfett .	0,935—0,953	32—36° C.	47—56,5° C.	41—46° C.	195,2		95,54	34,8—46	
Gänsefett . .	0,923—0,93	18—20° C.	38—40° C.	31—32° C.	191—196	0,2—0,3	94,5—95,8	58,7—66,4 (Röszényi) 71,5 (Erhan u. Spitzer)	50—50,5 bei 40° C.
Kokosnuss- butter . . .	0,926	14—20,5° C.	24,65° C.	21,85° C.	246—268,4	7,5	83,8—90,5	8,4—8,9	33,5—35,5 bei 40° C.
Olivendöl . . .	0,9178	2° C.	23,98—28,5° C.	17—24,6° C.	188—196	0,6	94—96	79,5—88,0	62—62,5 bei 25° C.
Leindöl	0,932—0,937	—15 bis —27° C.	17—24° C.	13—17,5° C.	187,6—195			171—190	87,5 bei 25° C.
Sesamöl	0,921—0,924	—3 bis —6° C.	21—31,5° C.	21—28,5° C.	187—199	0,7	95,6—95,86	103—111,7	67—69 bei 25° C.
Erdnussöl . .	0,916—0,920	—3 bis —7° C.	27,7—33° C.	22—29,5° C.	189—197		95,86	87—105	65,8—67,5 bei 25° C.
Mohnöl	0,924—0,937	—18° C.	20—21° C.	15,4—16,5° C.	190,1—197,7		95,38	134—143,3	72—74,5 bei 25° C.
Räböl	0,9112—0,9175	—1 bis —10° C.	16—21° C.	11,7—18° C.	171—179	0,6—0,8	95	97—105	68 bei 25° C.
Bucheckernöl	0,920—0,9225	—17 bis —17,5° C.	23—24° C.	17° C.	191—196,25		95,16	104,4—111,2	

1) Die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlen stellen die Grenzen der von verschiedenen Autoren ermittelten Werte dar.

b) Bei Ölen.

1. Probenentnahme und Vorbereitung der Öle zur Untersuchung.

Aus dem gut gemischten 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 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.

Falls die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner 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.

Vgl. auch Allgemeiner Teil I. Physikalische Methoden Seite 15.

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 von einander 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 Hübl.

Von nicht trocknenden Ölen verwendet man 0,3 bis 0,4 g und bemisst die Zeitdauer der Einwirkung auf 2 Stunden. Von trock-

nenden 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.

C. Beurteilung.

Für die Beurteilung der hier erwähnten Speisefette und Öle dienen die in der vorstehenden Tabelle (Seite 240) der physikalischen und chemischen Konstanten niedergelegten Grenzwerte.

Bei der Beurteilung des Olivenöls wird in erster Linie die Jodzahl berücksichtigt. Sie liege zwischen 79,5 und 88,0. Eine Erhöhung der Jodzahl wird durch den Zusatz fremder Öle, wie Sesamöl, Mohnöl, Rüböl, Bucheckernöl bedingt, welche Öle sämtlich eine höhere Jodzahl als Olivenöl besitzen. Der Jodzahl des letzteren nahe kommt diejenige des Erdnussöles (87—105). Durch den Nachweis der in dem Erdnussöl enthaltenen Arachinsäure, welche den verhältnismässig hohen Schmelzpunkt 75° besitzt, kann der Nachweis einer solchen Fälschung erbracht werden.

Sesamöl lässt sich durch die Baudouin'sche Reaktion, Baumwollsamensamenöl durch die Bechi'sche Reaktion, Rüböl durch die Erniedrigung der Verseifungszahl nachweisen.

V. Fleisch, Fleischextrakt, Wurstwaren.

A. Zusammensetzung.

Für Ernährungszwecke finden vorwiegend das Muskelfleisch und die daraus hergestellten Fabrikate, sowie das Gewebe der grossen Drüsen des Unterleibes: die Leber und die Niere, dann auch das Blut, die Milz, das Gehirn, die Thymusdrüse Verwendung.

Als chemische Bestandteile des von Fett, Sehnen und Knochen befreiten Muskelfleisches führt Kossel¹⁾ auf:

1. Das Wasser, dessen Gehalt in den Muskeln des erwachsenen Säugetieres 72—78 % beträgt. Das Fleisch niederer Wirbeltiere, z. B. der Fische, enthält 79—82 % Wasser.

1) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genussmittel u. s. w. I. Heft 1897.

2. Stickstoffhaltige Verbindungen:

- a) aus der Gruppe der Proteinstoffe: Muskelfaser mit dem Myosin (13—18 %), Muskelalbumin, Serumalbumin, Globuline, Blutfarbstoff und Nukleine, ferner das leimgebende oder Bindegewebe (2—5 %);
 - b) die nicht eiweissartigen, stickstoffhaltigen Bestandteile des Fleisches: Antipepton oder Fleischsäure, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin (Sarkin), Xanthin, Karnin, Lecithin, Harnstoff u. s. w.
3. Fett, in dem Muskelfleisch zu 0,5—4 %.
 4. Stickstofffreie Bestandteile: besonders Glykogen (im Pferdefleisch und embryonalen Kalbfleisch) und daraus gebildeter Zucker, Fleischmilchsäure.
 5. Mineralstoffe: besonders Kaliumphosphat, auch Calcium-, Magnesiumphosphat und Natriumchlorid (1—2 % insgesamt).
 6. Gase: Kohlensäure und geringe Mengen Stickstoff.

Die Reaktion der totenstarren Muskeln ist sauer. Die drüsigen Organe (Leber, Niere u. s. w.) sind von den Muskeln besonders durch den grösseren Gehalt an Nukleinstoffen unterschieden. Das Blut enthält sehr wenig davon, ist aber durch einen grossen Gehalt an Blutfarbstoff ausgezeichnet. In den nervösen Organen kommen in reichlicher Menge Lecithin und Cholesterin vor, ferner Protagon und Derivate desselben, die Cerebroside.

Das Fleisch wird für den Genuss in ganzem oder passend zerkleinertem Zustande entweder gekocht oder gebraten oder zu gewissen Fabrikaten (Wurstwaren, Fleischextrakt) verarbeitet. Um das Fleisch zu konservieren, wird es eingesalzen (gepökelt) oder geräuchert. Das frische oder gesalzene Fleisch wird auch in Metallbüchsen sterilisiert und kommt in diesen luftdicht verlöteten Büchsen als Büchsenfleisch (Corned beef) in den Verkehr.

B. Untersuchung und Beurteilung.

Die Untersuchung des Fleisches und der Fleischwaren kann von verschiedenen Gesichtspunkten aus gewünscht und unternommen werden.

Wenn Fleisch einem kranken Tiere entstammt, so können die daraus hergestellten Fleischwaren gesundheitsschädigende Eigenschaften besitzen. Das Fleisch kann schädliche Parasiten (Finnen,

Trichinen) enthalten oder sich im Zustande fauliger Zersetzung befinden. Es kann minderwertiges Fleisch (Pferdefleisch) an Stelle einer wertvolleren Fleischsorte zur Bereitung von Fleischwaren verwendet worden sein. Diese Dinge festzustellen wird in erster Linie der Tierarzt, bez. der Fleischbeschauper geeignet und berufen sein. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass nicht auch der Chemiker hierbei wertvolle Hilfe zu leisten im stande ist. Eine solche wird der Chemiker z. B. gewähren können bei dem Nachweis der Fleischfäulnis, bei der Untersuchung einer Fleischware auf Ptomaine, bei der Unterscheidung des Pferde- und Rindfleisches.

Allein zuständig ist der Chemiker jedoch, wenn es sich darum handelt, den Nährwert des Fleisches oder der Fleischwaren festzustellen, Fleischextrakt zu untersuchen, den Nachweis von Konservierungsmitteln oder Metallen zu führen, den Zusatz von Verfälschungen, wie Mehl, Stärkemehl oder von roten Farbstoffen zu Wurst und anderen Fleischwaren zu ermitteln.

1. Nachweis der Fleischfäulnis.

Der chemische Nachweis der Fleischfäulnis gründet sich auf die Ermittlung aromatischer Oxysäuren, sowie des Indols und Skatols nach den Methoden von Baumann, Hoppe-Seyler, A. Kossel.

Die „Vereinbarungen“ empfehlen, wie folgt, zu verfahren:

50—100 g des zu untersuchenden Fleisches werden fein zerhackt und mit 1 l Wasser angerührt. Die Masse wird im Dampfstrom destilliert, bis ungefähr 300 ccm Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen sind.

a) Das Destillat wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und abermals destilliert. In diesem Destillat wird Indol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} (1) CH \\ (2) NH \end{array} \right\} \searrow CH$, mit Hilfe von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (gibt Rotfärbung) und Skatol = β -Methylindol, $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} (1) C.CH_3 \\ (2) NH \end{array} \right\} \searrow CH$, durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure oder mit Schwefelsäure (violette, bez. purpurrote Färbung) nachgewiesen. Der Rückstand von der zweiten Destillation wird mit Kohlensäure übersättigt, nochmals destilliert und in dem Destillat der Nachweis des Phenols, C_6H_5OH , durch Millon's Reagenz (Rotfärbung beim Erwärmen) geführt.

b) Der Rückstand der ersten Destillation wird filtriert, auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines sehr grossen Überschusses stark angesäuert und mit nicht zu kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestilliert und der Rückstand mit Millon's Reagenz geprüft. Bei Gegenwart von aromatischen Oxysäuren (Hydroparacumarsäure = $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) OH \\ (4) CH_2 \end{smallmatrix} \right. \cdot CH_2COOH$ und Paraoxyphenylessigsäure = $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) OH \\ (4) CH_2 \end{smallmatrix} \right. \cdot COOH$) ergibt sich schon in der Kälte oder nach schwachem Erwärmen eine Rotfärbung.

Bei der Fleischfäulnis treten die Oxysäuren zunächst auf, später Indol und Skatol. Das vorstehend angegebene Verfahren des Nachweises der Oxysäuren und der Basen kann nicht in Anwendung kommen bei geräucherten oder mit aromatischen Konservierungsmitteln (z. B. Salicylsäure) behandelten Fleischwaren. Von der Untersuchung auszuschliessen ist ferner der Darminhalt, besonders bei Fischen; selbst die in der unmittelbaren Nähe des Darmes grösserer Tiere befindlichen Fleischstücke dürfen zu dieser Untersuchung nicht benutzt werden. Auch ist die zu untersuchende Fleischprobe aus der Mitte des Stückes herauszunehmen, da sich auf der Oberfläche eine in Zersetzung übergehende Schicht bilden kann, ohne dass das Fleisch als verdorben oder gesundheitsschädlich zu bezeichnen wäre.

2 Nachweis der Fäulnisalkaloide.

- a) Über den Nachweis der Ptomaine s. S. 176.
- b) Nachweis des Mytilotoxins in den giftigen Miesmuscheln, s. „Vereinbarungen“ S. 35.

3. Unterscheidung von Pferde- und Rindfleisch.¹⁾

Zur Unterscheidung dienen zwei Methoden, erstens der Nachweis und die Bestimmung des Glykogens nach W. Niebel²⁾ und zweitens die Prüfung des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes nach A. Hasterlik.³⁾

1) S. „Vereinbarungen“ Seite 31 und folgende.

2) Zeitschrift für Fleisch- und Milchhygiene, Berlin 1891, Bd. I, S. 185 und 210.

3) Arch. f. Hygiene 1893, Bd. 17, S. 441. Desgl. Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w., 1894, Bd. 1, S. 127.

a) **Nachweis und Bestimmung des Glykogens nach W. Niebel.**

Die Bestimmung zerfällt in drei Teile:

a) **Bestimmung des Glykogens nach R. Külz¹⁾ und E. Brücke.²⁾**

50 g von anhaftendem Fett möglichst befreites, zerkhacktes Fleisch bringt man in 200 ccm kochendes Wasser und erhält in einer Porzellanschale eine halbe Stunde unter Ersatz des verdunstenden Wassers im Sieden. Man giesst sodann die Flüssigkeit vorsichtig ab, zerreibt den Rückstand ohne Verlust in einer grossen Porzellanreibschale möglichst fein und bringt ihn in die Flüssigkeit zurück. Nachdem man 2 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt hat, dunstet man auf dem Wasserbade bis auf ca. 100 ccm ein. Sollte noch keine vollständige Lösung erzielt oder auf der Oberfläche eine Haut vorhanden sein, so erhitzt man in einem Becherglase bei aufgelegtem Uhrglase weiter, bis dieses Ziel erreicht ist. Die Operation währt 4 bis 8 Stunden. Man neutralisiert hierauf die erkaltete Flüssigkeit mit Salzsäure und setzt abwechselnd tropfenweise Salzsäure und Kaliumquecksilberjodidlösung (Brücke'sches Reagenz) hinzu.

Der entstehende voluminöse Niederschlag enthält die Gesamtmenge Eiweiss (Pepton u. s. w.). Man bringt den Niederschlag auf ein Filter; das Filtrat muss klar ablaufen. Nachdem dies geschehen, nimmt man den Niederschlag noch feucht vom Filter, rührt ihn in einer Schale mit Wasser, das einige Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid enthält, zu einem dünnen Brei an und bringt ihn nochmals auf das Filter. Diese Behandlung wird 4 Mal wiederholt. Zu den vereinigten Filtraten giebt man unter Umrühren das doppelte Volum 96prozentigen Alkohol, dekantiert nach 12 Stunden und filtriert. Den Niederschlag löst man in wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, um Spuren von Eiweiss zu entfernen, filtriert und fällt das Filtrat abermals mit Alkohol. Das sich ausscheidende Glykogen sammelt man auf bei 110° C. getrocknetem und gewogenem Filter, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, dann mit Äther, zuletzt nochmals mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

1) Zeitschr. f. Biologie 1886, Bd. 22, S. 161.

2) Sitzungsberichte der Wiener Akademie d. Wiss. 1874, Abt. II, Bd. 63.

Das solcher Art gewonnene Glykogen bildet ein amorphes, weisses Pulver; seine wässrige Lösung zeigt eine stark weisse Opaleszenz und giebt mit Jod eine burgunderrote Färbung. Das Glykogen muss stickstoff- und aschefrei sein, und seine Lösung darf Fehling'sche Lösung nicht reduzieren.

β) Bestimmung des Zuckers.

100 g des von anhaftendem Fett möglichst befreiten, zerhackten Fleisches werden mit einer bestimmten Menge Wasser verrieben, und in einem aliquoten Teile des Filtrats wird der Zucker quantitativ bestimmt.

γ) Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz.

2 g der zu untersuchenden Probe bringt man in eine Mischung von Alkohol und Äther, lässt $\frac{1}{2}$ Stunde darin, filtriert auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht den Filtrerrückstand mit Äther nach. Den Rückstand erwärmt man hierauf bei 100° C., wäscht abermals mit Äther aus, trocknet bei 110° C. und wägt. Der so erhaltene Rückstand ist fettfreie Trockensubstanz.

Übersteigt die Summe der auf Traubenzucker umgerechneten Glykogenmenge¹⁾ und des nach *β* ermittelten Traubenzuckers 1% der fettfreien Trockensubstanz der Fleischware, so ist nach W. Niebel der Nachweis des Pferdefleisches als erbracht anzusehen.

Diese Deutung gründet sich auf folgende Thatsachen:

Im frischen Pferdefleisch sind nach Niebel 0,373 bis 1,072% Glykogen enthalten. In der Muskulatur anderer Schlachttiere (Rind, Kalb, Hammel, Schwein) kommt Glykogen höchstens in Spuren vor. Als grösste Menge konnte Niebel in Rindfleisch in einem Fall 0,204% Glykogen nachweisen. Wird also eine grössere Menge Glykogen nach der obigen Methode festgestellt, so spricht ein solcher Befund für das Vorhandensein von Pferdefleisch.

b) Prüfung des Fettes nach A. Hasterlik.

Man zieht aus 100 bis 200 g von anhaftendem Fett möglichst befreitem, feingehacktem Fleisch nach dem Trocknen das noch vorhandene Fett mit Petroleumäther aus und bestimmt in dem Abdampfrückstand die Jodzahl.

1) 162 Teile Glykogen entsprechen 180 Teilen Traubenzucker oder 10 Glykogen 11 Traubenzucker. Man erhält daher durch Multiplikation der Glykogenmenge mit 1,1 die entsprechende Traubenzuckermenge.

In so gewonnenem Fett aus Pferdefleisch fand Hasterlik die Jodzahlen 79, 71—85, 57, im Mittel 82,23; in Fett aus Rindfleisch 49,74—58,45, im Mittel 54,37.

Hasterlik hält die Anwesenheit von Pferdefleisch für erwiesen, wenn die Jodzahl des mit Petroleumäther aus-gezogenen Fettes 80 und mehr beträgt.

H. Bremer hält schon eine Jodzahl von 65 für das Vorhandensein von Pferdefleisch sprechend. Nach demselben Autor besitzt der Auszug eines Pferdefleischpräparates mit Petroleumäther eine stark rotbraune Färbung.

4. Die Feststellung des Nährwertes des Fleisches und der Fleischwaren.

In dem mit dem Fleischhackmesser oder einer Fleischhackmaschine fein und gleichmässig zerkleinerten Fleisch bestimmt man

- a. den **Wassergehalt** nach den S. 28 und folgenden Seiten besprochenen Methoden;
- b. den **Stickstoff** nach Kjeldahl, siehe Seite 48. Die gefundene Zahl, mit 6,25 multipliziert, giebt den Gehalt an Stickstoffsubstanz. Da man jedoch bei der Addition der so gefundenen Zahl zu den übrigen Bestandteilen des Fleisches meist eine die Zahl 100 übersteigende Summe erhält, so empfehlen die „Vereinbarungen“, unter Vernachlässigung des durchweg geringen Gehaltes an stickstofffreien Extraktstoffen, die Differenz der Summe von Wasser + Fett + Mineralstoffen und 100 als Stickstoffsubstanz und den darin direkt gefundenen Stickstoff als solchen anzugeben.
- c. das **Fett** nach den Seite 55 angegebenen Methoden;
- d. die **Mineralstoffe** durch Veraschen nach Seite 32, insbesondere Seite 46;
- e. den **Gehalt an Extraktivstoffen**.

Etwa 50 g von Fett möglichst befreites und sorgfältig zerkleinertes Fleisch extrahiert man wiederholt mit kaltem Wasser und bringt die Filtrate auf ein bestimmtes Volum (100 ccm). Von dieser Flüssigkeit dienen aliquote Teile zur Bestimmung der Gesamtmenge der Extraktivstoffe (siehe Seite 70) und der Mineralstoffe (siehe Seite 32), des Stickstoffs und Eiweissstoffs (siehe Seite 47);

f. das Bindegewebe und die Muskelfaser.

Man bestimmt das Bindegewebe in dem von der Extraktion mit kaltem Wasser ^(e) verbleibenden Rückstand, indem man diesen wiederholt längere Zeit mit Wasser kocht und in aliquoten Teilen der auf 100 ccm aufgefüllten Filtrate den Gesamtrückstand und den Stickstoff nach dem Kjeldahl'schen Verfahren bestimmt.

Das Bindegewebe enthält gegen 18% Stickstoff. Man gelangt daher zu dem Gehalt an Bindegewebe, wenn man die gefundene Stickstoffzahl mit 5,55 multipliziert.

Den nach der Auskochung mit Wasser verbleibenden Rückstand sammelt man auf gewogenem Filter, wäscht das anhängende Wasser mit warmem Alkohol aus, hierauf das Fett mit Äther, trocknet und wägt. Man bestimmt sodann die in dem Rückstand enthaltene Asche, zieht deren Gehalt von dem Rückstande ab und erhält somit die Menge der Muskelfaser.

Auf Seite 3 ist die Zusammensetzung verschiedener Fleischsorten mit Angabe der sog. Nährwerteinheiten nach den König'schen Ermittlungen in einer Tabelle niedergelegt.

5. Prüfung von Fleischextrakt.

An die Fleischextrakte stellen die „Vereinbarungen“ folgende Anforderungen:

- a. die Fleischextrakte dürfen keine oder nur Spuren unlöslicher (Fleischmehl u. s. w.) oder koagulierbarer Eiweissstoffe (Albumin) oder Fett enthalten.
- b. Von dem Gesamtstickstoff dürfen nur mässige Mengen in Form von durch Zinksulfat ausfällbaren löslichen Eiweissstoffen vorhanden sein.
- c. Fleischextrakte dürfen nur geringe Mengen Ammoniak enthalten.
- d. Fleischextrakte, welche in der Asche einen über 15% Chlor entsprechenden Kochsalzgehalt haben, sind als mit Kochsalz versetzt zu bezeichnen.

Für die Untersuchung von Fleischextrakt bereitet man eine wässrige Lösung, indem man von festen oder sirupösen Präparaten 10—20 g, von flüssigen 25—50 g in kaltem Wasser löst,

filtriert und das Filtrat auf 500 ccm auffüllt. Von dem Filtrate benutzt man aliquote Teile zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Nur die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs, sowie der Asche führt man mit der ursprünglichen Substanz aus.

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

In einer mit Sand beschickten Platinschale trocknet man 50 ccm der obigen Lösung zunächst auf dem Wasserbade ein und trocknet im Trockenschranke bei 101° C. aus. Ist ein Teil des Fleischextraktes beim Behandeln mit kaltem Wasser ungelöst geblieben, so empfiehlt es sich, die ursprüngliche Substanz zur Wasserbestimmung zu benutzen.

2. Bestimmung der Asche und des Chlorgehaltes derselben. Siehe Seite 32 u. 35.

3. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs.

Man bestimmt in 1 g der ursprünglichen Substanz nach Kjeldahl die Stickstoffsubstanz. Siehe Seite 47.

4. Bestimmung des in Form von Fleischmehl oder unveränderten Eiweissstoffen und koagulierbarem Eiweiss (Albumin) vorhandenen Stickstoffs. (Nach den „Vereinbarungen“.)

Enthält das Fleischextrakt in kaltem Wasser unlösliche Substanzen (Fleischmehl u. s. w.), so behandelt man 10—20 g von festen oder sirupösen Präparaten oder 25—50 g von flüssigen Präparaten mit 100—200 ccm kaltem Wasser und filtriert nach dem Absetzen des Unlöslichen durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt, wäscht mit kaltem Wasser, so lange dieses noch gefärbt abläuft, nach und verbrennt das Filter mit Inhalt nach Kjeldahl. Die so gefundene Stickstoffmenge, von welcher man die Stickstoffmenge des Filters abzieht, mit 6,25 multipliziert, ergibt die Menge der vorhandenen unlöslichen Eiweissstoffe, bez. des Fleischmehles.

Zur Bestimmung von koagulierbarem Eiweiss säuert man das Filtrat, oder wenn die Substanz in kaltem Wasser vollständig löslich ist, die wässrige Lösung der Substanz schwach mit Essigsäure an und kocht. Das sich hierbei etwa abscheidende Eiweiss wird auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt, und Filter und Rückstand werden nach Kjeldahl verbrannt. Die gefundene Stickstoffmenge nach Abzug des Stickstoffs des Filters wird mit 6,25 multipliziert und so die Menge des vorhandenen koagulierbaren Eiweiss erhalten.

5. Bestimmung der durch Zinksulfat ausfällbaren löslichen Eiweissstoffe (Albumosen).

50 ccm der obigen klaren Lösung des Fleischextraktes säuert man nach A. Bömer¹⁾ schwach mit Schwefelsäure an (um das Ausfallen von unlöslichen Zinksalzen, wie Phosphat u. s. w. zu verhindern) und sättigt mit fein gepulvertem Zinksulfat in der Kälte. Nachdem sich die Albumosen an der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeschieden haben, filtriert man ab, wäscht mit kalt gesättigter Zinksulfatlösung nach und verbrennt nach Kjeldahl. Durch Multiplikation der gefundenen Stickstoffmenge abzüglich des Filterstickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge der Albumosen.

6. Bestimmung von Ammoniumverbindungen im Fleischextrakt.

100 ccm der obigen Lösung verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und destilliert unter Hinzufügung von Magnesia das Ammoniak ab, welches in vorgeschlagener Normal- oder Zehntel-Normalsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren bestimmt werden kann.

Enthält ein Fleischextrakt nennenswerte Mengen Ammoniumsalze, so kann bei der nach 5 bewirkten Albumosenbestimmung durch Ausfällung eines schwerlöslichen Doppelsalzes von Ammonium-Zinksulfat der Albumosenstickstoff höher gefunden werden, als er den thatsächlichen Verhältnissen entspricht. Man hat daher in einer zweiten Probe den Zinksulfatniederschlag auf seinen Gehalt an Ammoniumverbindungen zu prüfen, indem man ihn mit Magnesia der Destillation unterwirft. Die so erhaltene Ammoniakmenge ist auf Stickstoff zu berechnen und von dem nach 5 ermittelten Albumosenstickstoff in Abzug zu bringen.

7. Bestimmung des Fettes. Siehe Seite 60. Übungsbeispiel Nr. 4.**6. Nachweis von Metallen und Konservierungsmitteln in Fleischwaren.**

Siehe Seiten 152 und 190.

7. Wurstwaren.

- a) Nachweis von Mehl oder Stärkemehl darin siehe Seite 150.
- b) Nachweis von fremden Farbstoffen siehe Seite 179 und 180.

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895. 34 S. 562.

VI. Brot.

A. Zusammensetzung.

Brot ist ein aus dem Mehl von Getreidekörnern, besonders des Roggens und Weizens, aber zuweilen auch aus Hülsenfrüchten und Kartoffeln unter Zusatz von Wasser oder Milch hergestelltes Gebäck. Durch Kneten des Mehles mit Wasser oder Milch wird zunächst der „Teig“ gebildet, dem man Kochsalz und Gewürze, sowie als Auflockerungsmittel Hefe oder Sauerteig oder Backpulver (Hirschhornsalz u. s. w.) zusetzt. Die durch die Thätigkeit der Auflockerungsmittel bewirkte Kohlensäureentwicklung lässt den Teig „aufgehen“ und verleiht ihm eine poröse Beschaffenheit. Bei dem Backprozess wird der aufgegangene Teig einer plötzlich einwirkenden Hitze von 160—250° C. ausgesetzt, wodurch alsbald die Masse eine dunkelbraune Rinde erhält, während ein Teil des Wassers und die grösste Menge des durch die Hefenthätigkeit aus der Dextrose gebildeten Alkohols sich verflüchtigen. Die Eiweissstoffe gerinnen, und die Stärke wird im Innern des Gebäckes verkleistert, während sie in der Rinde teilweise in Dextrin und weiterhin in Caramel übergeht.

Man rechnet, dass 100 Teile Mehl gegen 130 Gewichts-Teile Brot liefern.

Der innere Teil des Brotes, die Krume, enthält bis ca. 46% Wasser.

Auf Seite 4 sind die Analysen einer Anzahl Brotsorten (Kommisbrot, Pumpernickel, Roggenbrot, feineres und gröberes Weizenbrot) angegeben.

B. Untersuchung.

Die Untersuchung des Brotes kann von chemischen, botanisch-mikroskopischen und bakteriologischen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden.

Im Folgenden ist nur der chemischen Untersuchung Erwähnung gethan.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Siehe Seite 28.

Man hat darauf zu achten, dass die Temperatur des Trockensofens nur allmählich auf 100° C. gesteigert wird. Im allgemeinen benutzt man zur Wasser- und ebenso zur Aschenbestimmung nur die Krume des Brotes. Es ist aber erforderlich, bei der Mitteilung der Analysenresultate dies besonders anzugeben.

2. Bestimmung der Asche. Siehe Seite 32.

Die Asche ist noch besonders auf Kupfer, Alaun, Schwerspat u. s. w. zu untersuchen.

Um im Brot Alaun nachzuweisen, kann man auch derart verfahren, dass man ein Stück Brot 6—7 Minuten lang in Kampecheholzinktur¹⁾ eintaucht und sodann ausdrückt. Nach einigen Stunden zeigt es bei Anwesenheit von Alaun eine violette Färbung.

3. Bestimmung des Säuregrads.

Man lässt 100 g Brot mit 400 ccm heissem Wasser eine Stunde lang stehen und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates mit Normal-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein den Säuregrad. Hierunter wird die Zahl verstanden, welche angibt, wie viel ccm der Normallauge zur Sättigung der Säure in 100 g Brot erforderlich sind.

4. Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Siehe Seiten 47 und 53 Übungsbeispiel Nr. 1.

5. Bestimmung des Fettgehaltes. Siehe Seite 55.

6. Bestimmung des Zuckers. Siehe Seite 121.

7. Bestimmung der Stärke. Siehe Seite 142.

8. Bestimmung der Rohfaser. Siehe Seite 145.

C. Beurteilung.

Die Beurteilung der Beschaffenheit des Brotes richtet sich nach der Fragestellung. Soll lediglich die normale Zusammensetzung einer Brotsorte festgestellt werden, so können die hierfür auf Seite 4 der König'schen Tabelle gemachten Angaben zur Richtschnur genommen und die betreffenden chemischen Konstanten bestimmt werden.

Beim Aufbewahren des Brotes gehen manche Veränderungen mit demselben vor, deren Feststellung zuweilen gewünscht wird. So nimmt der Säuregehalt des Brotes (Milchsäurebildung) beim Aufbewahren konstant zu; die Bestimmung des Säuregrads eines Brotes ist daher von Wichtigkeit. Veränderungen schädlicher Art bestehen in einer oft reichlichen Pilzentwicklung, für welche das Brot einen ausgezeichneten Nährboden darbietet. Je nach der vorliegenden Pilzart nimmt das Brot zuweilen eine weisse (durch *Mucor mucedo* bedingt) oder orangegelbe Färbung (auf *Oidium aurantiacum* zu-

¹⁾ Zu bereiten durch Digerieren von 5 g Kampecheholz mit 100 g 96 procentigem Alkohol.

rückzuführen) an. Schwarze Flecken im Brote rühren von der Entwicklung des *Rhizopus nigricans*, rote Punkte (die sogenannten Hostien) von *Micrococcus prodigiosus* her. Auch das visköse und das fadenziehende Brot verdanken ihre Entstehung der Thätigkeit niederer Pilze.

Mineralische Verfälschungen lassen sich durch eine Aschenbestimmung feststellen. Eine mikroskopische Untersuchung des Brotes lässt sich nicht auf die Stärkekörner ausdehnen, da diese durch den Backprozess in ihrer Form und Beschaffenheit verändert werden, sondern muss die Gewebselemente der zum Backen benutzten Mehle berücksichtigen. Siehe den botanisch-mikroskopischen Teil!

VII. Zuckerhaltige Substanzen.

1. Zuckerarten.

Zur Prüfung und Wertbestimmung können dem Nahrungsmittelchemiker Rohrzucker (Rübenzucker), Melis, Farinzucker, Stärkezucker, Sirupe oder Melasse übergeben werden. In den genannten Zuckerarten soll entweder der Zuckergehalt überhaupt oder der Nachweis und die Bestimmung fremder Zuckerarten ausgeführt, oder endlich es sollen Zuckerarten auf Verfälschungen mineralischer Natur (Gyps, Kreide, Schwerspat) geprüft werden.

Vom Bundesrat sind unter dem 7. April 1892 zu dem neuen Zuckersteuergesetz Ausführungsbestimmungen erlassen worden, welche für den Chemiker genaue Anweisungen über die Analyse des Zuckers, insbesondere des Rohr- und Invertzuckers enthalten. Anlage A dieser Ausführungsbestimmungen enthält eine Anleitung für die Steuerstellen zur Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt und zur Feststellung des Quotienten der weniger als 2% Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe, Anlage B enthält eine Anleitung für die Chemiker, erstens zur Feststellung des Quotienten der 2% oder mehr Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe und der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe und zweitens eine Anleitung zur Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger, krystallisierter Zucker. In Anlage C findet sich eine genaue Anleitung zur Ausführung der Polarisation, und Anlage D behandelt die Ermittlung des Zuckergehaltes der zuckerhaltigen Fabrikate.

Es kann an dieser Stelle auf die genannten Anleitungen nur hingewiesen werden.

Im übrigen sind in den „Vereinbarungen“ die Bestimmung und Trennung der Zuckerarten in eingehender Weise behandelt und unter vorwiegender Berücksichtigung der dort gemachten Angaben in diesem Buche auf Seite 122 bis 141 erörtert worden.

2. Fruchtsäfte, insbesondere Himbeersaft.

Von den Fruchtsäften, die mit Zucker eingekocht für Zwecke des Haushalts und als Zusatz zu Arzneien, um deren Geschmack zu verbessern, benutzt werden, ist es besonders der Himbeersaft, der ein vielgefragtes Handelsobjekt bildet und häufig Verfälschungen unterliegt. Zur Bereitung des Himbeersaftes lässt das Arzneibuch für das deutsche Reich frische, zerdrückte Himbeeren so lange in einem bedeckten Gefässe bei ungefähr 20° C. unter wiederholtem Umrühren stehen, bis 1 Volum einer abfiltrierten Probe sich mit 0,5 Volum Weinegist ohne Trübung mischen lässt. Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird filtriert. 7 Teile derselben geben mit 13 Teilen Zucker 20 Teile Sirup.

Der in Konditoreien und Materialwarenhandlungen erhältliche Himbeersaft besitzt meist eine dünnere Konsistenz, d. h. er enthält mehr Wasser als das medizinisch-pharmazeutisch verwendete Präparat. Ausser dem nur aus Himbeeren bereiteten Sirup kommen im Handel aber mannigfache Kunstprodukte vor, die teils durch Verschnitt mit Zuckerlösungen und Aufbesserung der roten Farbe mit Anilinlösungen und anderen künstlichen Farbstoffen bereitet werden, teils aber auch lediglich Kunstgemische aus Zucker, Wasser, Weinsäure oder Citronensäure, Färbemittel und Himbeeressenz, die durch Abdestillieren der Himbeerpressrückstände mit Weingeist erhalten wird, darstellen. Eine Prüfung des Himbeersaftes wird sich daher zu erstrecken haben auf die Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes, des Zuckers und welcher Art dieser ist (ob Stärkezucker?), auf die Ermittlung fremder Farbstoffe und den Nachweis von Weinsäure, bez. Citronensäure.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Siehe Seite 32 Übungsbeispiel Nr. 6.

2. Zuckerbestimmung.

Jeder echte Himbeersaft enthält geringe Mengen Fehling'sche Lösung reduzierenden Zucker. Ist die Reduktionsfähigkeit eines

Himbeersaftes eine erheblichere, so ist die Schlussfolgerung berechtigt, dass zur Herstellung des Saftes Stärkezucker benutzt wurde.

Man stellt dies fest, indem man den reduzierenden Zucker direkt und nach Invertierung mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Zwecks Invertierung erhitzt man den mit Wasser derartig verdünnten Himbeersaft, dass eine ca. 50 procentige Zuckerlösung entsteht, unter Hinzufügung von 1% 25 procentiger Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Natriumkarbonat und behandelt nach entsprechender Verdünnung mit Wasser mit Fehling'scher Lösung (s. Zuckerbestimmungen Seite 128).

3. Nachweis fremder Farbstoffe.

a) Amylalkohol, mit Himbeersaft geschüttelt, darf sich nicht rot färben.

b) Beim Vermischen des Saftes mit dem gleichen Volum 25 procentiger Salpetersäure darf auch nach halbstündigem Stehen keine Farbenveränderung eintreten. Gefärbter oder gefälschter Saft färbt sich innerhalb kurzer Zeit gelb.

c) Bleiessig entfärbt echten Himbeersaft vollständig, indem sich ein dicker, blaugrüner Niederschlag abscheidet. Bei künstlich gefärbtem Sirup bleibt meist die Färbung der Flüssigkeit bestehen. Ist der Niederschlag rotviolett gefärbt, so kann Kermesbeerfarbstoff zum Färben benutzt sein.

d) Lässt sich in einem Himbeersaft die durch Säure verschwundene Rotfärbung durch überschüssiges Ammoniak wieder hervorrufen, so kann es sich um Kochenillefarbstoff handeln.

4. Nachweis von Citronensäure und Weinsäure.

Man versetzt 50 ccm Himbeersaft mit 10 ccm 10prozentiger Calciumacetatlösung und hierauf mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Calciumtartrat scheidet sich aus und wird durch Filtration beseitigt. Das Filtrat kocht man, worauf sich, wenn Citronensäure zugegen ist, Calciumcitrat abscheidet, das beim Erkalten der Flüssigkeit zum grössten Teil wieder gelöst wird.

3. Honig.

A. Zusammensetzung.

Honig ist der von den Bienen (*Apis mellifica*) aus den Nektarien verschiedener Blüten gesammelte, in Wachszellen (Waben) niedergelegte, zuckerreiche Saft von zäher Konsistenz. Während frischer

Honig ein durchsichtiges, gelbliches bis braunes Liquidum darstellt, nimmt er bei längerer Aufbewahrung, besonders bei niedriger Temperatur, eine körnig-krystallinische Beschaffenheit an. Honig schmeckt sehr süß, dabei schwach kratzend und besitzt einen eigenartigen Geruch, der von dem Ursprung des Honigs abhängt. Als wohlriechendster Honig gilt der von Lindenblüten, Haidekraut, Buchweizen gesammelte. Weniger geschätzt ist der von Koniferenblüten gesammelte sog. Waldhonig. Letzterer besitzt meist eine braune Farbe. Der von den Blüten von *Azalea pontica* aufgenommene Honig ist zufolge seines Gehaltes an Andromedotoxin giftig.

Der aus der Wachshülle freiwillig oder unter Zuhilfenahme gelinder Wärme ausgeflossene Honig führt den Namen Jungfernhonig und ist am höchsten bewertet. Schleuderhonig heisst der durch stärkeres Auspressen bei höherer Temperatur und durch Centrifugieren erhaltene Honig.

Der ungereinigte Honig reagiert sauer zufolge eines Gehaltes an Ameisensäure, aber auch Milch- und Äpfelsäure und in älteren Honigen selbst Oxalsäure sind beobachtet worden.

Der Honig besteht nach J. König auf Grund von 138 Analysen aus

Wasser	10—30 ‰
Lävulose	30,49—48,91 „
Dextrose	23,52—42,67 „
Rohrzucker	0—12,91 „
Gummi	0,12— 0,36 „
Pollen und Wachs	0— 2,81 „
Stickstoffsubstanz	0,03— 2,02 „
Sonstigem Nichtzucker	1,23— 8,82 „
Asche	0,02— 0,68 „
Phosphorsäure	0,006—0,086 „

Der von den Bienen aus den Blüten aufgenommene Zucker ist vorwiegend Rohrzucker; er wird in dem Honigbeutel der Bienen zum grössten Teil invertiert. Der in der obigen Tabelle verzeichnete Maximalgehalt von 12,91 ‰ Rohrzucker fand sich, wie König angiebt, in dem Honig von Bienenstöcken, welche in der Nähe einer Rohrzuckerfabrik aufgestellt waren.

Zufolge des überwiegenden Gehaltes des Honigs an Lävulose ist der normale Honig linksdrehend, doch giebt es auch Natur-

Honige — besonders sind es die Koniferenhonige —, welche zufolge eines Gehaltes an dextrinartigen Stoffen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenken.

B. Untersuchung und Beurteilung.

1. Prüfung der äusseren Beschaffenheit. (Geruch, Geschmack, Löslichkeit).

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Man löst nach Lenz 30 g Honig in 60 g Wasser, filtriert und bestimmt bei 15° C. das spezifische Gewicht des Filtrates mit dem Pyknometer. Bei echtem Honig soll das spezifische Gewicht der Lösung 1,111 betragen.

3. Bestimmung des Wassergehaltes. Siehe Seite 32, Übungsbeispiel Nr. 6.

4. Drehungsvermögen des Honigs.

Zur Polarisation verwendet man eine 10 prozentige Honiglösung, die man erforderlichenfalls durch Schütteln mit Tierkohle oder frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd klärt.

Wenn man früher, als man von der Existenz rechtsdrehender Naturhonige noch keine Kenntnis besass, annehmen durfte, dass ein echter Honig links drehen müsse, ist in der Neuzeit durch die Hinfälligkeit dieser Annahme die Beurteilung eines echten Honigs schwieriger geworden. Dennoch besitzt man auch jetzt noch in der Bestimmung des Drehungsvermögens eines Honigs eine wichtige Handhabe für die Beurteilung desselben, wenn man nach J. König's und Klinger's Vorschlag die die Rechtsdrehung bewirkenden dextrinartigen Körper vor der Polarisation durch Ausfällen mit Alkohol beseitigt.

Zu dem Zwecke löst man 50 g Honig zu 100 ccm mit Wasser, nimmt hiervon 50 ccm und versetzt dieselben mit 300 ccm absolutem Alkohol. Die abgeschiedenen Dextrine werden filtriert, mit 90 prozentigem Alkohol ausgewaschen, aus dem Filtrat wird der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und diese Lösung, welche also 25prozentig ist, polarisiert. Die Lösung muss bei einem Naturhonig stets links oder = Null polarisieren, während durch einen Zusatz von dextrohaltigem Sirup Rechtsdrehung bewirkt wird.

5. Prüfung auf Rohrzucker.

Eine Verfälschung des Honigs mit Rohrzucker ergibt sich aus einer Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung vor und nach

der Inversion. Man versetzt zu dem Zwecke 20 ccm der 10prozentigen Honig-Lösung mit 20 ccm Wasser und 5 ccm 25prozentiger Salzsäure, erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Natriumkarbonat und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. In einem Teil dieser Lösung bestimmt man mit Fehling'scher Lösung den Invertzucker. Aus der Differenz des mit Fehling'scher Lösung ermittelten Zuckergehaltes nach und vor der Inversion ergibt sich die auf Rohrzucker bezügliche Zuckermenge. Fast in jedem Honig sind kleine Mengen Rohrzucker enthalten, die sich aber nur in Ausnahmefällen (siehe oben) auf 12 % erheben.

6. Invert-, sowie Dextrose- und Lävulosebestimmung. Siehe Seiten 138, 140, 141.

7. Bestimmung der Stickstoffsubstanz.

Man verwendet hierzu 5 g Honig und behandelt diese nach Kjeldahl, s. Seite 48.

8. Bestimmung der Asche und der Phosphorsäure darin.

Man verwendet hierzu 20 g Honig und verfährt zur Aschenbestimmung, wie Seite 34 (Aschenbestimmung halbfester oder flüssiger Körper) angegeben. Den Aschenrückstand löst man mit verdünnter Salpetersäure und fällt und bestimmt die Phosphorsäure nach den Angaben Seite 40.

Übersteigt der Aschengehalt eines Honigs 1 %, so spricht dies für einen Zusatz von Mineralstoffen.

9. Bestimmung des Säuregehaltes.

Man löst 5 g Honig in 100 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge entspricht 0,0046 g Ameisensäure. Durch Multiplikation mit 20 erhält man den Prozentgehalt.

VIII. Alkoholische Getränke.

1. Bier.

A. Zusammensetzung.

In den Motiven zum Gesetzentwurf, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen sind unter Bier nur die durch weinige Gärung ohne Destillation erzeugten und noch in einem gewissen Stadium der

Nachgärung befindlichen Getränke schlechthin aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke sollen nur unter anderen sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. „Reisbier“ u. s. w., verkauft werden.“

Die Bestandteile des Bieres sind:

Wasser, Kohlensäure, Äthylalkohol, Maltose, Dextrine, Stickstoffsubstanzen, Glycerin, Milchsäure, Essigsäure, geringe Mengen Bernsteinsäure, fettige und harzige Stoffe aus dem Hopfen, Bitterstoffe, Salze (vorzugsweise phosphorsaure Alkalien).

Über die Zusammensetzung einiger Biere sind auf Seite 5 nähere Angaben gemacht. Das Schank- oder Winterbier ist dadurch von Lager-, Export- und Bockbier unterschieden, dass bei letzteren eine gehaltreichere, d. h. konzentriertere Würze zur Vergärung gelangt, wodurch diese Biere an Alkohol und Extrakt prozentreicher sind als das Schank- oder Winterbier. Zur Herstellung von Weissbier wird meist ein Gemisch von Weizen- und Gerstenmalz verwendet und die Würze bei 16—24° (Obergärung vergl. Seite 75) direkt auf Lagerfässern in Gärung versetzt. Die Weissbiere sind zufolge ihres Kohlensäurereichtums stark moussierend, meist trübe von suspendierten Hefeteilchen und von säuerlichem Geschmack. Sie sind wenig haltbar.

Die Färbung der untergärigen Biere ist abhängig von dem mehr oder weniger stark gedarrten Malz. Bei Temperaturen gegen 40° C. gedarrtes Malz liefert die hellen Biere, bei höheren Temperaturen gedarrtes oder geröstetes Malz die dunkleren Biere. Die Farbe der letzteren wird aber auch und wohl in der Regel durch Zusatz von Zuckercouleur (gebranntem Zucker) erzielt.

B. Untersuchung.

In der im August 1897 stattgefundenen Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat E. Prior¹⁾ für die Untersuchungsmethoden des Bieres Normen aufgestellt, denen nachfolgend im Wesentlichen Rechnung getragen worden ist.

1) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene u. s. w. Jahrgang IV. 1897. S. 341.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Zu dieser Bestimmung, sowie zu allen übrigen Bestimmungen ist das Bier von Kohlensäure möglichst zu befreien, indem man es vorerst annähernd auf die Masstemperatur bringt, im halbgefüllten Kolben etwas schüttelt und dann filtriert. Die Bestimmung kann mittels der Mohr-Westphal'schen Wage unter Verwendung eines vierten Reiters für die vierte Dezimale, oder mit einem eng- und langhalsigen Pyknometer bei 17,5° C. ausgeführt werden.

2. Bestimmung der Kohlensäure.

200 ccm Bier bringt man unter möglichstem Vermeiden lebhafter Bewegung in einen Kolben mit doppelt-durchbohrtem Stopfen. Durch diesen geht ein Glasrohr bis an den Boden, durch die zweite Bohrung führt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr zunächst in eine Schwefelsäure-Waschflasche, die mit einem Chlorcalciumrohr und dann einem Kohlensäure-Absorptionsapparat (siehe Seite 42, Abbildung 30 Nr. 1 bis 3) in Verbindung steht. Letzterer ist mit 40prozentiger Kalilauge gefüllt, und sein Gewicht wird genau bestimmt. Man erwärmt nach Zusammensetzung der Apparatur den Kolben und drückt kohlensäurefreie Luft durch das Bier, wodurch die in Lösung gehaltene Kohlensäure ausgetrieben und getrocknet in den Kaliapparat übergeführt wird. Durch die Gewichtsvermehrung desselben nach beendigter Operation erfährt man den Kohlensäuregehalt in den verwendeten 200 ccm Bier.

3. Bestimmung des Extraktes.

75 ccm Bier, deren Gewicht auf der Wage zuvor genau festgestellt ist, werden in einem Schälchen oder Bechergläschen auf der Asbestplatte unter Vermeidung des Kochens auf 25 ccm abgedampft und nach dem Erkalten genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Von der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird das spezifische Gewicht, wie unter 1 genommen. Der Extraktgehalt wird aus der Balling'schen Tabelle (siehe am Schluss des chemischen Teiles des Buches) abgelesen und als Prozent-Extrakt Balling angegeben.

4. Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Der Alkohol wird durch Destillation des Bieres bestimmt (siehe Seiten 77 und 91 Übungsbeispiel Nr. 1). Als Vorlage bedient man sich dabei des langhalsigen Pyknometers (siehe Abbildung 2 Seite 7). Man bestimmt das spezifische Gewicht und liest aus der Alkohol-

tabelle (siehe am Schluss des chemischen Teiles des Buches) den entsprechenden Alkoholgehalt ab. Der Alkoholgehalt ist in Gewichtsprozenten anzugeben.

5. Ursprünglicher Extraktgehalt der Würze.

Annähernd wird dieser erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprocente Alkohol und Addierung zum gefundenen Extraktgehalt des Bieres. Da dieses Verfahren nicht ganz genau ist, soll der Extraktgehalt aus der Formel

$$\frac{100 (E + 2,0665 A)}{100 + 1,0665 A}$$

berechnet werden. E bedeutet den nach 3 ermittelten Extraktgehalt, A den Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten.

6. Berechnung des Vergärungsgrades.

Dieser wird nach der Formel $100 \left(1 - \frac{E}{e}\right)$ berechnet. E bedeutet den nach 3 ermittelten Extraktgehalt des Bieres, e den nach 5 berechneten Extraktgehalt der Würze.

7. Zuckerbestimmung.

Diese ist in dem entkohlensäurten und entsprechend verdünnten Biere (1 + 4) nach dem von E. Wein zur Bestimmung der Maltose angegebenen Verfahren (Seite 128) auszuführen. Siehe auch die Wein'sche Tabelle am Schluss des chemischen Teiles des Buches.

8. Dextrinbestimmung.

Siehe Seite 136 und 137. Von dem Dextrosewert ist der nach 7 erhaltene Reduktionswert, auf Dextrose umgerechnet, in Abzug zu bringen. Den Rest lässt Prior mit dem H. Ost'schen Faktor 0,925 multiplizieren, um das Dextrin zu erhalten.

Diese Bestimmung ist, wie Prior mit Recht ausführt, von anderen Umständen abgesehen, wegen des hohen Reduktionswertes der niederen Dextrine, insbesondere der sog. Achroodextrine III und IV (Maltodextrin von Ling und Baker) sehr ungenau, da der Reduktionswert dieser Dextrine samt dem der Achroodextrine I und II bei der Zuckerbestimmung als Maltose gefunden und mit in Abzug gebracht wird.

9. Stickstoffbestimmung.

Geschieht nach Kjeldahl, siehe Seite 48.

10. Säurebestimmung.

Die Acidität des Bieres rührt von primären Phosphaten, fixen

und flüchtigen organischen Säuren her und trifft im normalen Bier etwa zur Hälfte auf Phosphate.

a) Bestimmung der Gesamt-Acidität.

100 ccm filtriertes Bier werden zur Entfernung der Kohlensäure kurze Zeit in offenem Becherglase auf etwa 40° erwärmt und alsdann nach Prior mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Acidität ist entweder in ccm Normallauge oder Gewichtsprozenten Milchsäure anzugeben.

b) Flüchtige Säuren.

Deren Bestimmung erfolgt entweder nach dem Weigert'schen Verfahren durch Abdestillieren im luftverdünnten Raum¹⁾ oder nach dem Verfahren von Landmann durch Einleiten von Wasserdämpfen. Vergl. Seite 105 und 106.

11. Bestimmung der Asche.

30—50 ccm Bier werden in einer geräumigen tarierten Platinschale eingedampft und vorsichtig eingeäschert. Zur Beschleunigung der Veraschung befeuchtet man die noch kohlehaltige Asche mit Wasser, trocknet und glüht dann weiter, bis die Kohlentheilchen verbrannt sind und die Asche weiss geworden ist. Wenn die Einäscherung recht langsam vor sich geht, schmelzen die Aschenbestandteile nicht zusammen.

12. Bestimmung der Phosphorsäure.

Diese ist in der Asche zu bestimmen, zu welchem Zwecke 50—100 ccm Bier unter Zusatz von nicht zu viel Ätzbaryt eingeäschert werden. Zu dieser Bestimmung kann man auch die nach 11 bereitete Asche, nachdem sie zuvor 2 bis 3 mal mit je 10 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt worden ist, verwenden. In der salpetersauren Lösung wird die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt (siehe Seite 40).

13. Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors.

Die direkten Bestimmungen sind nicht zulässig. Man führt die Bestimmungen in der durch Einäschern mit Soda und Salpeter erhaltenen Asche auf übliche Weise aus (siehe Seite 35).

14. Bestimmung des Glycerins.

50 ccm Bier werden mit ca. 3 g Ätzkalk versetzt, zum Sirup eingedampft, dann mit etwa 10 g grob gepulvertem Marmor oder

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 207.

Seesand vermischt und zur Trockene eingedampft. Der ganze Trockenrückstand wird zerrieben in eine Kapsel von Filtrierpapier gebracht, diese in einen Extraktionsapparat eingeführt und 6 bis 8 Stunden mit höchstens 50 ccm starkem Alkohol ausgezogen. Zu dem gewonnenen, schwach gefärbten Auszuge wird mindestens das gleiche Volum wasserfreier Äther hinzugefügt und die Lösung nach einigem Stehen in ein gewogenes Kölbchen abgegossen oder durch ein kleines Filter filtriert und mit etwas Alkohol-Äthergemisch nachgewaschen.

Nach Abdunstung des Alkohol-Äthergemisches wird der Rückstand im Trockenschranke bei 100—105 ° C. im lose bedeckten Kölbchen bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Bei sehr extraktreichen Bieren kann noch der Aschengehalt des Glycerins bestimmt und in Abzug gebracht werden. Bei etwaigem Zuckergehalt des Glycerins ist dieser nach E. Wein zu bestimmen und ebenfalls in Abrechnung zu bringen.

15. Hopfensurrogate werden nach dem Verfahren von Dragendorff¹⁾ aufgesucht. Auf Pikrinsäure ist nach Fleck zu prüfen (s. Seite 181).

Zum Nachweis von Alkaloiden, insbesondere des Strychnins, dampft man 200 ccm Bier auf dem Wasserbade ein, extrahiert den Rückstand mit absolutem Alkohol, dampft das alkoholische Filtrat abermals auf dem Wasserbade ab, nimmt den Rückstand mit kaltem schwach weinsäurehaltigen Wasser auf und filtriert durch ein angeässtes Filter. Man macht sodann alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherlösung verdampft man auf dem Wasserbade und prüft den Rückstand auf bitteren Geschmack und mit Alkaloidreagenzien. Als solche empfehlen sich Kaliumwismutjodid- und Kaliumquecksilberjodidlösung (s. Reagenzienverzeichnis).

Zum Nachweis des Strychnins insbesondere nimmt man eine kleine Menge des Rückstandes mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure auf und zieht mit einem Kryställchen Kaliumdichromat durch die Lösung. Bei Anwesenheit von Strychnin entstehen blauviolette Streifen.

16. Nachweis von schwefligsauren Salzen, z. B. Monocalciumsulfit.

200 ccm Bier werden nach Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom in eine Vorlage von Jodjodkalium bis

1) Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften von G. Dragendorff. Vierte Auflage, S. 347. Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1895.

auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert (vergl. auch Seite 190, Übungsbeispiel Nr. 2). Das noch durch Jod gefärbte Destillat wird mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Chlorbaryum geprüft. Bei dieser Prüfung hat man zu beachten, dass geringe Mengen von Baryumsulfat auch im Destillat reiner Biere erhalten werden, weil bei Verwendung von geschwefeltem Hopfen aus diesem schweflige Säure in das Bier übergeht und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass auch durch Zersetzung normaler Bierbestandteile bei der Destillation flüchtige, oxydierbare schwefelhaltige Produkte entstehen.

17. Nachweis von Salicylsäure.

100 ccm Bier werden nach Röse mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit stark verdünntem Ferrichlorid geprüft. Quantitativ kann die Salicylsäure annähernd kolorimetrisch bestimmt werden. Zu beachten ist, dass das von Brand in gewissen Farbmälzen entdeckte Maltol mit Ferrichlorid eine ähnliche Reaktion liefert. Es ist deshalb die Identität der Salicylsäure durch Millon's Reagenz, welches auf Maltol nicht reagiert, festzustellen.

18. Nachweis von Borsäure und ihren Salzen.

Der Nachweis geschieht in gleicher Weise, wie in der Milch, siehe Seite 46 Übungsbeispiel Nr. 5. Brand hat darauf aufmerksam gemacht, dass Borsäure in dem Hopfen enthalten ist, aus diesem in das Bier übergeht und somit zu den normalen Bierbestandteilen zählt. Nach Prior sind daher absichtliche Zusätze von Borsäure nur dann anzunehmen, wenn mehr als Spuren davon vorhanden sind.

19. Nachweis von Fluorverbindungen.

Siehe Seite 191 Übungsbeispiel Nr. 3.

Prior empfiehlt das Verfahren von Hefelmann und Mann.¹⁾

20. Nachweis von Saccharin.

500 ccm Bier werden nach Spaeth zur Bindung der bitter-schmeckenden Hopfenbestandteile mit einigen Krystallen Cuprinitrat eingedampft, mit grobem ausgewaschenen Sand und einigen ccm Phosphorsäure versetzt und mit Äther-Petroläther ausgezogen. Der mit wenig verdünnter Lösung von Natriumkarbonat aufgenommene Rückstand lässt noch 0,001% Saccharin am Geschmack erkennen. Der Nachweis des Saccharins in dem mit Sodalösung aufgenommenen

1) Pharm. Centralh. 1895. Seite 249.

ätherischen Rückstand kann u. a. auch durch folgende Verfahren geliefert werden:

a) Man bringt zur Trockene und trägt die Masse in kleinen Portionen in geschmolzenen Salpeter ein. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, wenn nötig eingengt und mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Dieses Verfahren wird auch zur quantitativen Bestimmung des Saccharins benutzt (siehe Seite 193 Übungsbeispiel Nr. 9).

b) Man schmilzt die eingetrocknete Flüssigkeit mit wenig Ätznatron, nimmt die Schmelze mit Wasser auf und prüft nach dem Ansäuern mit Ferrichlorid auf Salicylsäure. Die Reaktion ist nur anwendbar, wenn das Bier selbst keine Salicylsäure enthält und frei von Tannin ist.

21. Feststellung der Neutralisation des Bieres.

Um sauer gewordenes oder zum Säuern neigendes Bier zu entsäuern, versetzt man es mit Alkalien (Soda). Die Neutralisation wird nach Prior oft schon an der geringen Gesamtacidität des Bieres (unter 1,2 ccm), selten an der Zunahme des Aschengehaltes erkannt. Rührte die ursprüngliche Säuerung des Bieres von einer Zunahme der flüchtigen Säuren her, so kann der Nachweis der Neutralisation durch Bestimmung der flüchtigen Säuren in dem zuvor mit Phosphorsäure versetzten Bier erbracht werden. Bestimmt man nach dem Verfahren von Prior in einem neutralisierten Bier die flüchtigen und fixen organischen Säuren, sowie die primären Phosphate, so lässt sich aus der geringen Menge der vorhandenen primären Phosphate und dem veränderten Mengenverhältnis der drei Säuregruppen zu einander auf Neutralisation schliessen.

An die chemische Prüfung des Bieres hat sich bei nicht vollkommen klaren oder bei direkt trüben Bieren eine sogenannte biologische Bieruntersuchung anzuschliessen, welche die Ursache der Schleierung oder Trübung festzustellen bezweckt. Solche Biertrübungen können veranlasst sein:

a. durch suspendierte nicht organisierte Stoffe (Stärke, Erythro-dextrin, gummöse Substanzen, Eiweisskörper, Hopfenharze und Ausscheidungsprodukte von Mikroorganismen).

b. Durch Mikroorganismen (Hefen und Bakterien).

Über die Ausführung einer solchen biologischen Bieruntersuchung siehe H. Will, Ber. über die V. Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angew. Chem. 1887. 12.

C. Beurteilung.

So lange „Vereinbarungen“ über die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Biere nicht getroffen sind, wird man bei der Beurteilung eines Bieres sich an die Zahlen halten müssen, welche sich aus der Analyse verschiedener regelrecht zubereiteter Biere (siehe Seite 5) ergeben haben.

Nach dem Gesetz, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen vom 6. Juli 1898 ist es verboten (§ 3), künstliche Süßstoffe bei der gewerbmässigen Herstellung von Bier zu verwenden.

2. Wein.

Die Analyse des Weines, bez. die Beurteilung der erhaltenen Analysenresultate gehören zu den schwierigsten Aufgaben des Nahrungsmittelchemikers. Man wird von den in Aussicht stehenden Vereinbarungen der für die Weinuntersuchung und -beurteilung einberufenen staatlichen Kommission Normen nach dieser Richtung hin erwarten dürfen. Da das vorliegende Buch, wie wiederholt gesagt, in erster Linie dem angehenden Nahrungsmittelchemiker ein Hilfsbuch sein soll, so wird man in den nachfolgenden Ausführungen über die Analyse des Weines nur die wichtigsten Punkte hervorgehoben finden, welche für die Weinuntersuchung zur Zeit in Betracht kommen. Wer sich eingehender mit der Weinanalyse zu beschäftigen wünscht, der wende sich an Spezialwerke. Unter diesen seien das von Dr. Karl Windisch unter Zugrundelegung der amtlichen, vom Bundesrat am 25. Juni 1896 erlassenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ bearbeitete Buch (Verlag von J. Springer, Berlin 1896), sowie die „Anleitung zur Analyse des Weines“ von Borgmann-Fresenius (Verlag von C. W. Kreidel in Wiesbaden 1898) namhaft gemacht.

A. Zusammensetzung.

Der Name Wein bezieht sich nach C. Neubauer lediglich auf das Getränk, welches entsteht, wenn man den Saft der Weintrauben nach den Regeln der Kunst und Wissenschaft vergären und sich klären lässt.

Die Gärung des Traubensaftes — Mostes — findet ohne direkten Hefezusatz statt. Die an den Trauben haftenden und beim Keltern mit in den Most gelangenden Hefekeime zeigen alsbald eine lebhafte Entwicklung und zerlegen den invertierten Zucker in Äthyl-

alkohol und Kohlendioxyd. Nebenher entstehen kleine Mengen Glycerin und Bernsteinsäure, sowie je nach dem Vorhandensein spezifischer Keime andere Alkohole und durch Oxydation dieser die entsprechenden Säuren.

Um von dem jeweiligen Artbestand der Hefen bei der Weingärung unabhängig zu sein, hat man in neuerer Zeit versucht, Reinhefe bei der Weingärung in Anwendung zu bringen.

Ist die Gärung des Mostes beendet, so wird der Wein auf Lagerfässer gefüllt, welche bei einer Temperatur von 5 bis 10° mehrere Monate zwecks Klärung der Ruhe überlassen werden. Während des Lagerns findet noch eine geringe Nachgärung statt, und gleichzeitig setzt sich allmählich die Hefe mit etwas Weinstein und anderen Stoffen am Boden des Fasses ab. Die Bildung des Aromas, der sogenannten Blume des Weines, geschieht erst während des Lagerns. Diese Blume wird gebildet durch sehr geringe Mengen ätherartiger Verbindungen der Caprinsäure und Caprylsäure, durch die sogenannten Önanthäther.

Zur Herstellung von Rotweinen lässt man die zerquetschten Trauben mitvergären, denn der in den Schalen enthaltene rote Farbstoff wird erst bei der Gärung, besonders durch den hierbei entstehenden Alkohol gelöst. Auch nimmt der Wein durch dieses Verfahren der Gärung reichlichere Mengen Gerbstoff aus den Schalen der Weintrauben auf.

Das vorstehend geschilderte Verfahren der Weinbereitung ist das in nördlicheren Breitengraden übliche, ja fast allein gebräuchliche. In südlichen Ländern kommt noch ein anderes Verfahren neben dem ersteren in Anwendung. Man lässt nämlich nicht den Traubensaft als solchen vergären, sondern konzentriert ihn zuvor durch Eindampfen, versetzt ihn nach dem Erkalten mit neuen Mengen frisch gekelerten Mostes und überlässt ihn sodann der Gärung. Man verfährt aber auch in der Weise, dass man die Trockenbeeren zerquetscht und mit Most aus Trauben der gleichen Abstammung extrahiert. Dieses Verfahren liefert die sogenannten fetten Süssweine, namentlich Muskat- und Malvasierweine in Griechenland, Süditalien, Spanien und Südfrankreich. In Ungarn werden auf diese Weise die sogenannten Tokayerweine erzeugt. Mit dem Namen Tokayerwein sollten eigentlich nur solche Süssweine bezeichnet werden, die aus Trauben des Hegyaljagebirges in der Umgegend der Stadt Tokay bereitet sind. Thatsächlich werden

aber in der Regel alle Ungarweine, die nach dem in Tokay üblichen Verfahren hergestellt sind, mit dem Namen Tokayer belegt.

Die wesentlichen Bestandteile des Weines sind nach C. Neubauer:

Wasser, Alkohole, Dextrose und Lävulose (0 — mehrere Prozente), Inosit, Essigsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, weinsaurer Kalk, Salze des Ammons und ähnlicher Basen, Gummi, Glycerin, Fett, Caprinsäureester, Caprylsäureester, unbekannte flüchtige Bouquetäther, Farbstoffe und Gerbstoffe (besonders in Rotwein), gebundene organische Säuren und unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge, Pepton, Xanthin, Sarkin, Reste von eiweissartigen Stoffen, Mineralstoffe: Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Borsäure, u. s. w., vereinzelter Hefezellen und ähnliche Gebilde.

In nachfolgender Tabelle (S. 270) finden sich Analysen verschiedener Weine mitgeteilt. Es ist eine Auswahl von Durchschnittszahlen aus der grossen Anzahl von Weinanalysen in J. König's „Menschlichen Nahrungs- und Genussmitteln“. Verlag von Julius Springer. 1893.

B. Untersuchung.

Der Bundesrat hat unter dem 25. Juni 1896 Vorschriften für die Untersuchung des Weines erlassen, denen nachfolgend im Wesentlichen Rechnung getragen worden ist. Die Bestandteile des Weines werden in Grammen, auf 100 ccm Wein bezogen, angegeben.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht des Weines wird mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Siehe Seite 7.

2. Bestimmung des Alkohols. s. Seite 78.

3. Bestimmung des Extraktes. s. Seite 73 Übungsbeispiel 4.

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird das nach der direkten Methode gewonnene Extrakt vorsichtig verdunstet, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale¹⁾ hin-

1) Man verwendet hierzu Platinschalen von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, Gewicht ca. 20 g.

Name des Weines ¹⁾	Spez. Gew.	Alkohol Gew. %	Extrakt	Gesamt- säure (auf Weinsäure bez.) %	Wein- säure %	Weinstein %	Flüchtige Säure (auf Essigsäure bez.) %	Zucker %	Glycerin %	Farb- u. Gerbstoffe %	Stickstoff %	Asche %	Phosphor- säure P ₂ O ₅ %
Mosel-Saur	0,9964	7,99	2,24	0,79	—	—	—	0,031	0,72	—	—	0,175	0,036
Rheingau	1,0005	8,00	2,60	0,81	—	—	—	—	0,85	—	—	0,23	0,046
Assmannshäuser Rotwein .	0,9952	9,636	2,84	0,48	—	0,20	—	—	—	0,261	—	0,314	—
Rheinessen (Liebfrauenmilch)	—	9,91	2,52	0,55	—	—	—	—	1,02	—	—	0,25	0,045
Palz	—	8,10	2,43	0,67	—	—	—	0,24	1,12	—	—	0,21	0,034
Baden	—	6,65	2,16	0,91	0,018	0,358	—	0,095	0,494	—	—	0,207	0,025
Elsass	—	6,59	2,069	0,696	0,018	0,168	0,052	—	0,549	—	0,028	0,229	0,038
Französ. Weisswein	0,9963	8,30	3,03	0,66	—	—	—	—	0,97	—	—	0,25	0,032
Französ. Rotwein	0,9982	7,80	2,56	0,57	—	—	—	0,30	0,73	0,18	0,043	0,248	0,030
Schweizer Rotwein	0,9963	8,00	2,31	0,79	—	0,17	0,11	0,17	0,61	0,20	—	0,22	0,03
Throler Weisswein	0,9927	8,84	1,87	0,59	—	—	—	—	0,65	0,16	0,020	0,175	0,022
Throler Rotwein	0,9940	9,08	2,34	0,62	—	—	—	—	0,65	0,17	0,021	0,222	0,027
Spanischer Süsswein (Al- canta)	1,0233	12,78	9,69	0,59	—	—	—	6,55	0,63	0,20	—	0,74	0,039
Griechischer Wein, Malvasier	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Misstra	1,1646	6,02	41,00	0,90	—	—	—	36,40	—	0,39	—	1,60	—
Griechischer Wein, Vino santo	1,0895	8,46	25,80	0,60	—	—	—	20,40	—	0,37	—	0,86	—
Medizinal-Ungarwein, sog. Tokayer ²⁾ von Palagvay .	1,0635	11,66	21,48	0,65	—	—	—	17,2	0,71	—	—	0,385	0,07

1) Die — der obigen Tabelle bedeuten nicht, dass die Weine von den betreffenden Stoffen frei sind, sondern dass letztere nicht bestimmt wurden. — 2) Eigene Analyse.

und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengehalt in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, giebt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiss geworden ist, giesst man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft die Lösung zur Trockene, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht ganz schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung: Wurden aus a ccm Wein b g Mineralbestandteile erhalten, so sind enthalten $x = 100 \frac{b}{a}$ g Mineralbestandteile in 100 ccm Wein.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen.

50 ccm Wein werden in einem Becherglase mit Salzsäure angesäuert und auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Kochen erhitzt; dann fügt man heisse Baryumchloridlösung (1 Teil des krystallisierten $BaCl_2 + 2 H_2O$ in 9 Teilen destilliertem Wasser gelöst) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man lässt den Niederschlag absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Baryumchloridlösung zu der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, lässt 6 Stunden in der Wärme stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser aus, indem man jedesmal absetzen lässt und die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst, bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht und geglüht. Hierauf befeuchtet man den Tiegelinhalt mit wenig Schwefelsäure, raucht letztere ab, glüht schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung s. Seite 35 u. 36.

6. Bestimmung der freien Säuren (Gesamtsäure) s. Seite 104.
7. Bestimmung der flüchtigen Säuren s. Seite 105.
8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren s. Seite 106.
9. Bestimmung des Glycerins s. Seiten 84, 85, 86, 87, 88.
10. Bestimmung des Zuckers.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung.

Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalte desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen so weit verdünnt werden, dass die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) giebt an, auf das wievielfache Mass man den Wein verdünnen muss, damit die Lösung nicht mehr als 1 Prozent Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, dass die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt. Enthält beispielsweise ein Wein 4,77 g Extrakt in 100 ccm, dann ist der Wein zur Zuckerbestimmung auf das $4,77 - 2 = 2,77$ fache oder abgerundet auf das dreifache Mass mit Wasser zu verdünnen. Man lässt in diesem Falle aus einer Bürette 33,3 ccm Wein von 15° C. in ein 100 ccm Kölbchen fließen und füllt den Wein mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1 Prozent, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Messkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weissweine handelt, 5 bis 10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen

zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C. auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so lässt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man, wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volum des Weines um $\frac{1}{5}$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung lässt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fliessen und kocht nach dem Wiederbeginne des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugpumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlage bei 100° C. getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwicklungsapparat, leitet trockenen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist. Dann lässt man das Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der Tabelle nach Meissl (siehe

Thoms, Nahrungsmittelchemie.

18

Tabelle 4 am Schluss des chemischen Teiles des Buches). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heisser Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man misst 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1prozentigen Salzsäure zu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade, dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 10a) angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden, so sind enthalten:

$$x = 0,95 (b - a) \text{ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung: Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und des Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

11. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur grosse, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können (siehe S. 131). Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° C. auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

a) Bei Weissweinen. 60 ccm Weisswein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt; der

entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $\frac{1}{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $\frac{1}{5}$ vermehrt worden.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Tierkohle auszuführen. Man misst 50 ccm Wein in einem Messkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weinrückstande setzt man 5 bis 10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Wein enthaltenen Zuckers das Filtrat 75 bis 100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30 bis 40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

a) Hat man bei der Zuckerbestimmung höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden und dreht der Wein die Ebene des polarisierten Lichtes nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3° nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden und dreht der Wein mehr als 0,3° bis

18*

höchstens $0,6^{\circ}$ nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach Nr. 10 (bez. S. 149) zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter Nr. 12 d) beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als $0,6^{\circ}$ nach rechts, so ist zunächst nach Seite 149 Nr. 10 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweise der unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter Nr. 12 d) angegebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach:

a) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft; der Verdampfungsrückstand wird mit so viel Wasser versetzt, dass die verdünnte Flüssigkeit nicht mehr als 15% Zucker enthält; die verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und so lange bei 20 bis 25° C. stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20 prozentigen Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Volumprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Volumprozent gewaschen und der Alkohol grösstenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2 bis 3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlemmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstabe wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Cylinder und wäscht die Tierkohle mit heissem Wasser aus, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als $0,5^{\circ}$, so enthält der

Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade $+ 0,5^{\circ}$ oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation des Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muss die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

Anmerkung: Die Rechtsdrehung kann auch durch Bestandteile mancher Honigsorten verursacht sein.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen s. Seite 182.

14. Bestimmung der Gesamtweinsäure, der freien Weinsäure, des Weinstein und der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure s. Seiten 107, 108, 110, 114.

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weissweinen.

Das unter Nr. 5 für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weissweine.

16. Bestimmung der schwefligen Säure s. Seite 190.

17. Bestimmung des Saccharins s. Seite 193.

18. Nachweis der Salicylsäure.

50 ccm Wein werden in einem cylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, dass keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-, bez. Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an. Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben angegebenen Vorschrift.

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin s. Seite 149.

20. Bestimmung des Gerbstoffes s. Seite 186.

21. Bestimmung des Chlors.

Man lässt 50 ccm Wein in ein Becherglas fließen, macht ihn mit chlorfreier Sodalösung alkalisch und erwärmt das Gemisch mit aufgedecktem Uhrglase bis zum Anfhören der Kohlensäureentwicklung. Den Inhalt des Becherglases bringt man in eine Platinschale, dampft ihn ein, verkohlt den Rückstand und verascht. Die Asche wird mit wenig Salpetersäure befeuchtet, mit warmem Wasser ausgezogen und in dem Filtrate das Chlor mit Silbernitrat gefällt, s. Seite 35.

22. Bestimmung der Phosphorsäure.

50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5 bis 1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schliesslich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt filtriert. Man fällt aus der Lösung nach der Seite 40 gemachten Angabe die Phosphorsäure mit Molybdänlösung und bestimmt sie, wie dort näher ausgeführt.

23. Nachweis der Salpetersäure.**a. In Weissweinen.**

α) 10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrates lässt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfließen, dass sich die beiden Flüssigkeiten neben einander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten.

β) Zum Nachweise kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach α) nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach α).

b. In Rotweinen.

100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert; zum Filtrat giebt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach der unter a. α) gegebenen Vorschrift. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der unter a. β) gegebenen Vorschrift.

Anmerkung. Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden. Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen natürlich nicht angewendet werden.

24. und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

100 ccm Wein werden eingedampft und verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockene. Das trockene Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen.

26. Bestimmung des Kupfers.

Das Kupfer wird in $\frac{1}{2}$ bis 1 l Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.

C. Beurteilung.

Durch das Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltenen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892 ist der Zusatz einer grösseren Anzahl von Stoffen zum Wein untersagt.

Diese sind die zum Klären (Schönen) des Weines benutzten Körper Alaun- oder andere Aluminiumverbindungen, sowie Magnesium-, Baryum- und Strontiumverbindungen. Ferner ist verboten, dem Weine zuzusetzen: Borsäure, Glycerin, Kermesbeeren, Salicylsäure, Saccharin, unreinen, d. h. freien Amylalkohol enthaltenden Sprit, unreinen Stärkezucker, Teerfarbstoffe, Gummi, Dextrin u. s. w.

Um den abnorm hohen Säuregehalt eines Mostes zu vermindern und gleichzeitig den Zuckergehalt desselben, bez. Alkoholgehalt des künftigen Weines zu erhöhen, lässt man den Most unter Zusatz von Zucker und entsprechender Verdünnung mit Wasser vergären. Man nennt dieses Verfahren Gallisieren. Nach § 3 des oben

erwähnten Weingesetzes ist der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässriger Lösung, erlaubt; jedoch darf durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extraktstoffen und Mineralbestandteilen nicht unter die bei ungezuckertem Weine des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden.

Der Bundesrat hat in einer Bekanntmachung vom 29. April 1892 diese Grenzen, wie folgt, bestimmt: bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung

- a) der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1,5 g, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1,1 g, der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 g,
- b) der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0,14 g in einer Menge von 100 ccm Wein herabgesetzt werden.

Des weiteren sind für die Beurteilung der Weine folgende Normen aufgestellt, die jedoch als endgiltige noch nicht angesehen werden können:

Phosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt beträgt mindestens den zehnten Teil der Asche, meist nicht unter 0,02 g in 100 ccm Wein.

Gesamtsäure und flüchtige Säuren. Der Gehalt reiner Weine an Gesamtsäure schwankt im Allgemeinen zwischen 0,4 g und 1,5 g in 100 ccm. Reine unversetzte deutsche Weissweine mit weniger als 0,4 g Gesamtsäure, einschliesslich höchstens 0,075 g flüchtigen Säuren, d. h. mit weniger als 0,325 g nichtflüchtigen Säuren haben in 100 ccm in der Regel einen Extraktgehalt von mindestens 1,7 g in 100 ccm. Ein Weisswein mit mehr als 0,08 g flüchtigen Säuren ist als stichig, ein solcher mit mehr als 0,12 g als verdorben anzusehen. Für Rotwein gelten die entsprechenden Minimalzahlen 0,12 g, bez. 0,15 g in 100 ccm.

Glycerin. Das Verhältnis des Glycerins zum Alkohol schwankt innerhalb der Grenzen 7:100 bis 14:100, beträgt jedoch meist 1:10. Die Menge des Glycerins soll nicht mehr als $\frac{2}{3}$ des nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibenden Extraktrestes betragen.

Gerbsäure. Der Gerbstoff leichter Rotweine beträgt nicht unter 0,15 g, bei schweren Rotweinen nicht über 0,2 g in 100 ccm.

Schwefelsäure. Der Gehalt an Kaliumsulfat soll 2 g im Liter nicht übersteigen. (Gegen diese Forderung sind von verschiedenen Seiten Bedenken laut geworden.)

Schweflige Säure. Nach einem Gutachten der medizinischen Fakultät der Universität Wien vom 19. März 1887 darf der Gehalt an freier, bez. an Alkalien gebundener schwefliger Säure 8 mg im Liter (0,0008 g in 100 ccm) nicht übersteigen. Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat am 17. Mai 1890 beschlossen, dass Weine, die mehr als 80 mg schweflige Säure im Liter (0,008 g in 100 ccm) enthalten, als stark geschwefelt zu bezeichnen seien. C. Schmitt und Ripper haben die Beobachtung gemacht, dass schweflige Säure in älteren Weinen nur zum kleinen Teile in freiem Zustande vorkommt. Die genannten Autoren stellten fest, dass aldehydschweflige Säure ein sehr wesentlicher Bestandteil der Bouquetstoffe der Weine ist.

Bei Süssweinen, insbesondere dem Medizinal-Ungarwein, ist der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt um so höher, je grösser die Menge des unvergorenen Zuckers ist. Bei Natursüssweinen soll der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, der sog. Extraktrest (Gesamt-Extrakt minus Zucker) nicht unter 4 g in 100 ccm betragen. Der Phosphorsäuregehalt darf nicht unterhalb der Grenze 0,04 g in 100 ccm (nach neueren Arbeiten nicht unter 0,06 g in 100 ccm) liegen.

3. Branntweine.

A. Zusammensetzung.

Zur Gewinnung von Branntweinen dienen alkoholhaltige Flüssigkeiten, z. B. Trauben- und Obstwein. Durch Destillation des Weines gewinnt man den Cognac, aus dem in den Weintrestern verbleibenden Alkohol den Tresterbranntwein.

Des weiteren werden zuckerhaltige Stoffe, wie Zuckerrüben, süsse Früchte (Kirschen und Zwetschen), ferner die bei der Rübenzuckerfabrikation oder bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrohr hinterbleibende Masse, die Melasse, vergoren und aus den Gärprodukten durch Destillation alkoholische Getränke gewonnen.

Aber auch aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen (Kartoffeln, Roggen, Mais, Reis) wird auf geeignete Weise Zucker gebildet, dieser vergoren, und durch Destillation werden Branntweine

erhalten: Aus Kartoffeln der meist fuselreiche Kartoffelschnaps, aus Getreidearten, vorzugsweise Roggen der „Korn“, aus Reis der Arak. Den Kirsch- und Zwetschenbranntwein pflegt man zu den Edelbranntweinen zu rechnen.

Die Bestandteile der Branntweine sind je nach ihrer Herkunft verschieden; sie stellen 30–60 % Alkohol haltende, farblose oder gefärbte Flüssigkeiten dar, denen Amylalkohol (Fuselöl), Fettsäuren, Blausäure, Aldehyde, Ester u. s. w., sowie Kupfer aus den zur Destillation benutzten Kupferblasen beigemischt sein können.

B. Untersuchung und Beurteilung.

Zur Bestimmung des Fuselöls in Branntweinen benutzt man das auf S. 81 ausführlich erörterte Verfahren.

Es erweist sich ferner nötig, Bestimmungen des Alkoholgehaltes (s. S. 77), der Säure, der Ester, der Blausäure (s. S. 178), der Aldehyde, des Kupfers auszuführen.

Die Bestimmung von Säure und Ester in einem Branntwein nimmt man, wie folgt, vor: 50 ccm Branntwein werden unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit $\frac{1}{10}$ Normal-Alkalilauge titriert, hierauf unter weiterem Zusatz von 50 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Alkalilauge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt und die von den Säuren der Ester nicht gebundene Alkalimenge mit $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Zur Beurteilung der Edelbranntweine haben Amthor und Zink¹⁾ eine beachtenswerte Arbeit veröffentlicht, auf welche hier verwiesen sein mag. Des weiteren seien erwähnt: K. Windisch: Die Zusammensetzung des Kirschbranntweines (Verlag von Julius Springer, Berlin 1895) und die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines (in gleichem Verlage 1898).

IX. Trinkwasser.

A. Zusammensetzung.

Wasser zu Trink- oder Kochzwecken wird entweder zu Tage tretenden Quellen entnommen oder mit Hilfe von Pumpbrunnen aus

1) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene u. s. w. IV. Jahrgang 1897, S. 363.

tieferen Lagen der Erdschicht, je nach Bedarf, emporgehoben. See- und Flusswasser, das zur Wasserversorgung grosser Städte in Tiefen häufig benutzt zu werden pflegt, muss, bevor es in die allgemeinen Wasserleitungen geführt wird, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen werden. Diese besteht meist in einer Filtration durch Sand.

Das Trinkwasser muss, wenn es frisch geschöpft oder der Wasserleitung entnommen wird, eine klare, farblose, geruchlose Flüssigkeit bilden und einen erfrischenden Geschmack besitzen. Dieser wird durch den Gehalt an freier Kohlensäure bedingt. Trinkwasser soll frei sein von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Nitriten und darf von Nitraten, Chloriden, Sulfaten und Karbonaten, sowie von sogenannter organischer Substanz nur kleine Mengen enthalten, für welche die unten folgenden Grenzzahlen festgesetzt sind. Von pathogenen Bakterien sei Trinkwasser frei.

Grenzzahlen eines guten Trinkwassers.

Der Abdampfrückstand eines Liters Wasser überschreite die Zahl 0,5 g nicht erheblich. Die Gesamthärte betrage ca. 18 deutsche Härtegrade ($= 0,18 \text{ g CaO} + \text{Mg O in 1 Liter}$). In 1 Liter Wasser seien enthalten:

Chlor, Cl , (als Chloride)	0,008—0,05 g
Schwefelsäure, SO_3 , (als Sulfate) . .	0,063—0,09 g
Salpetersäure, N_2O_5 , (als Nitrate) . .	0,004—0,01 g
Organische Substanz	0,03 —0,05 g

B. Untersuchung.

1. Nachweis von Ammoniak.

Man versetzt 50 ccm des zu untersuchenden und das gleiche Volum destillierten Wassers in 3 cm weiten Glaszylindern mit 2 ccm Nessler'schem Reagenz (s. Reagenzienverzeichnis) und vergleicht, ob die Gelbfärbung des zu untersuchenden Wassers intensiver als die Kontrollprobe ist und eventuell bräunliche Flocken abscheidet.

2. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

200 ccm Wasser bringt man in einen nicht zu weiten Glaszylinder, versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salmiakgeist

und fügt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium in Wasser (1 + 99) zu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt alsbald eine blauviolette Färbung der Flüssigkeit ein.

3. Nachweis von Nitriten (salpetrigsauren Salzen).

Man versetzt 100—200 ccm Wasser mit einigen Tropfen Zinkjodidstärkelösung (s. Reagenzienverzeichnis), säuert mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) an und beobachtet, ob nach 5 bis spätestens 10 Minuten eine Blaufärbung der Flüssigkeit sich zeigt.

4. Bestimmung des Chlors.

100—200 ccm Wasser werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung gefällt. Das Silberchlorid wird nach bekannter Methode bestimmt und auf *Cl* nach S. 35 berechnet.

5. Bestimmung der Schwefelsäure.

100—200 ccm Wasser werden mit Salpetersäure angesäuert und in der Hitze mit Baryumnitratlösung gefällt. Das abgeschiedene Baryumsulfat wird nach bekannter Methode bestimmt und auf SO_3 nach S. 36 berechnet.

6. Bestimmung der Salpetersäure.

Man überzeugt sich von der Anwesenheit der Salpetersäure in reinem Wasser, indem man einen Tropfen desselben mit 10 Tropfen einer (farblosen) Anreibung von Brucin mit konzentrierter Schwefelsäure sich berühren lässt. Die Anwesenheit von Salpetersäure bewirkt eine rote Zone, deren Farbe alsbald in orange, dann gelb übergeht.

Zur quantitativen Bestimmung dampft man 1—2 Liter des Wassers auf dem Wasserbade zur Trockene und bestimmt in dem Rückstande nach dem Reichardt'schen oder besser Schulze-Tiemann'schen Verfahren (s. Seiten 36—40) die Salpetersäure.

7. Bestimmung des Abdampfrückstandes.

Man verdampft 200—500 ccm Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade, erhitzt ca. 3 Stunden bei 110° im Trockenschranke und stellt nach dem Erkalten das Gewicht fest.

Glüht man den Trockenrückstand, so entweicht die an Calcium- und Magnesiumoxyd gebundene Kohlensäure, und die organischen Anteile des Abdampfrückstandes werden zerstört. Man stellt nach dem Erkalten im Exsikkator abermals das Gewicht fest. Die

Differenz zwischen Abdampf- und Glührückstand bezeichnet man als Glühverlust.

8. Bestimmung der Härte.

Die Härte eines Wassers ist abhängig von der Menge der in Lösung befindlichen Calcium- und Magnesiumsalze. Fügt man zu einer Lösung der alkalischen Erden eine Seifenlösung, so scheiden sich in unlöslicher Form die Calcium- und Magnesiumseifen ab. So lange die Kaliseifenlösung nicht im Überschuss hinzugefügt wird, lässt sich beim Schütteln der Flüssigkeit eine Schaumbildung, die einige Minuten anhält, nicht erzielen. Sind die sämtlichen vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze ausgefällt, erst dann bildet auf weiteren Zusatz von Kaliseifenlösung diese mit dem Wasser beim Schütteln einen feinblasigen Schaum. Man kann daher durch eine Seifenlösung, die man gegen eine Calciumsalzlösung von bekanntem Gehalt eingestellt hat, titrimetrisch den Gehalt eines Wassers an Calcium- und Magnesiumsalzen ermitteln. Die Härte wird nach sogenannten Härtegraden bestimmt, wobei man die Magnesiumsalze einfach als Calciumverbindungen mit in Rechnung zu stellen pflegt.

Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Teil CaO in 100000 Teilen Wasser, ein französischer Härtegrad 1 Teil CO_3Ca in 100000 Teilen Wasser, ein englischer Härtegrad 1 Teil CO_3Ca in 70000 Teilen (= 1 Gallone) Wasser. Zur Titration bedient man sich des nebenstehend abgebildeten Hydrotimeters, einer kleinen Tropfbürette (s. Abb. 79).

Man füllt in diese die Seifenlösung nach Boutron und Boudet (s. Reagenzienverzeichnis!). Jeder Grad des Hydrotimeters entspricht 1 Teil CO_3Ca in 100000 Teilen, zeigt also direkt die französischen Härtegrade an.

Man füllt ein ca. 75 ccm Flüssigkeit fassendes, bei 40 ccm mit einer Marke versehenes Stöpselglas mit 40 ccm des zu untersuchenden Wassers und fügt aus dem Hydrotimeter die Seifenlösung in kleineren Mengen unter starkem Umschütteln so lange zu, bis ein feinblasiger, dichter, mindestens 5 Minuten bleibender Schaum gebildet wird. Hat der Vorversuch ergeben, dass bis zu diesem Punkt 22° nicht ausreichen, so muss man das Wasser entsprechend verdünnen.



Abb. 79.
Hydrotimeter
zur Härtebe-
stimmung des
Wassers.

Will man die französischen auf deutsche Härtegrade umrechnen, so hat man die erhaltene Zahl mit 0,56 zu multiplizieren, denn $CO_3Ca : CaO = 100 : 56$.

Nach dem vorstehenden Verfahren findet man die Gesamthärte. Zur Ermittlung der sog. bleibenden Härte kocht man 100 ccm Wasser während einer halben Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit destilliertem, filtriert, füllt auf 100 ccm nach dem Erkalten wieder auf und verwendet hiervon 40 ccm erneut zur Härtebestimmung nach dem obigen Verfahren. Durch das Kochen werden die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums zerlegt, die abgeschiedenen Karbonate werden durch Filtration beseitigt, und in Lösung befinden sich die Chloride, Sulfate und Nitrate des Calciums und Magnesiums.

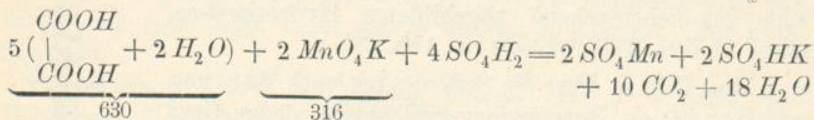
9. Bestimmung der sog. organischen Substanz.

Diese Bestimmung geschieht nach Kubel-Tiemann durch Feststellung der Oxydierbarkeit des Wassers durch Kaliumpermanganat.

Die organische Substanz wird durch Titration mit $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung, welche gegen $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure eingestellt ist, bestimmt.

Der Titer der Kaliumpermanganatlösung muss bei jeder neuen Versuchsanordnung von neuem festgestellt werden.

Oxalsäure und Kaliumpermanganat reagieren im Sinne folgender Gleichung auf einander:



630 Teile Oxalsäure zersetzen also 316 Teile Kaliumpermanganat. Man bereitet eine Oxalsäurelösung, welche 0,63 g Säure im Liter enthält (= $\frac{1}{100}$ Normal), des weiteren eine Kaliumpermanganatlösung, welche 0,316 g des Salzes im Liter gelöst enthält.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einer Kochflasche mit 6 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 4 Vol. Wasser) und 10 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung 10 Minuten lang gekocht. Hierauf fügt man 10 ccm der $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäurelösung zu und titriert nach der Entfärbung mit der $\frac{1}{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung zurück. 10 ccm der letzteren enthalten 0,00316 g MnO_4K .

Nach den Ermittlungen von Kubel entspricht 1 Teil Kaliumpermanganat 5 Teilen „organischer Substanz.“ Man hat die gefundene Menge Kaliumpermanganat zur Umrechnung auf „organische Substanz“ daher mit 5 zu multiplizieren.

Enthält das Wasser salpetrige Säure, so wirkt diese ebenfalls reduzierend auf Kaliumpermanganat ein. Es ist vorgeschlagen worden, in diesem Falle für jeden gefundenen Teil salpetrige Säure 1,66 Teile Kaliumpermanganat in Abzug zu bringen.

C. Beurteilung.

Die Beurteilung der Güte und Brauchbarkeit eines Trinkwassers ist nur zum Teil von dem Ausfall der chemischen Analyse abhängig. Ein gewichtiges Wort wird der Bakteriologe bei der Beurteilung mitzusprechen haben. Man hat früher der Zahl der aus dem Wasser auf geeignete Weise hergestellten Bakterienkolonien eine übertrieben grosse Bedeutung beigelegt. Nicht die Zahl dieser Bakterien ist von Belang, sondern ihre Schädlichkeit. Der Nachweis pathogener Bakterien in einem Trinkwasser ist daher von grösster Bedeutung.

Wer sich über die Chemie und die bakteriologische Prüfung des Trinkwassers eingehender orientieren will, dem seien folgende Werke genannt:

Tiemann-Gärtner: Untersuchung und Beurteilung der Wässer, Verlag von Vieweg & Sohn. Braunschweig, 4. Auflage 1898.

Ohlmüller: Untersuchung des Wassers, Verlag von Jul. Springer, Berlin, II. Auflage 1896.

C. Mez: Mikroskopische Wasseranalyse, Anleitung zur Untersuchung des Wassers, Verlag von Jul. Springer, Berlin 1898.

C. Flügge: Die Mikroorganismen. Darin „Vorkommen von Bakterien im Wasser“ von R. Pfeiffer. S. 517. Verlag von F. C. W. Vogel in Leipzig. III. Auflage. 1896.

C. Günther: Einführung in das Studium der Bakteriologie. A. Allgemeines V, b. Wasseruntersuchung. Verlag von G. Thieme in Leipzig. IV. Auflage. 1897.