Einige Mittheilungen aus der Praxis.

Von

E. Spaeth in Erlangen.

Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer
Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg.

I. Ueber gefälschten Gries.

M. H.! Bereits vor einigen Jahren konnte ich bei dem auswärtigen Besuch von Spezereien vereinzelt Gries beobachten, der eine gelbere Farbe zeigte, die bei näherer Besichtigung durch dem Gries beigemengte fremdartige gelbe Körnchen bedingt wurde. Die Untersuchung dieser letzteren ergab, dass diese aus einer Leguminosenart bestanden, und war ich der Ansicht, die auch von anderer Seite getheilt wurde, dass diese gelben Theilchen aus Erbsen bestehen müssten, zumal dieselben auch den eigenartigen Erbsengeschmack zeigten.

Da jedoch bei allen Stückchen die zur Bestimmung wichtige Samenhaut fehlte, so war auch die Ansicht nicht von der Hand zu weisen, dass ein Theil dieser Leguminosentheilchen wenigstens auch Wicken (*Vicia sativa*) sein konnten, und dass dieser aus Felderbsen und Feldwicken bestehende Zusatz also lediglich durch eine ungenügende und unzweckmässige Reinigung des damit stark verunreinigten Getreides, des Weizens, bedingt war, oder dass diese Ausreuter überhaupt nicht entfernt worden waren.

Während auch ich anfangs noch einen Zusatz von Erbsen, die im Preise höher stehen als Weizen, für zwecklos und nicht gewinnbringend erachtete, so wurde ich doch von praktischer und maassgebender Seite darauf aufmerksam gemacht, dass in den Erbsenschälfabriken Erbsen und Erzeugnisse aus diesen zu haben sind, die weitaus niedriger im Preise stehen als der Weizen; ich fand dies in der That bestätigt durch eine Preisliste, die für die Erbsen und für Weizengries für die Zeit, in welcher die Griesproben entnommen waren, folgende Preisnotirungen für 100 kg aufwies:

Ganze Erbsen	17,00—20,00 M.
Gespaltene Erbsen III . .	20,00 „
Gespaltene Erbsen Viktoria	19,00 „
Erbsenmehl	16,00 „
Mittelstarker Weizengries .	26,00 „

Was nun jedoch noch wichtiger erschien, war die weitere Bemerkung, dass durch einen solchen Zusatz dem Gries das Aussehen des im Preise höher stehenden, also werthvolleren französischen Grieses, des sogn. Hartgrieses, gegeben werden soll.

Aus der gerichtlichen Verhandlung in dem einen Falle hat sich ergeben, dass der zum Vermahlen gelangte Weizen auf einer wohleingerichteten Kunst-

mühle zu Gries vermahlen war, nachdem der Weizen erst die bekannte Reinigung durchgemacht hatte; durch die angegebene Reinigung des Weizens hätten aber etwa anwesende Saaterbsen und Saatwicken unbedingt entfernt werden müssen, so dass nur die Annahme möglich war, dass dem Gries erst nachträglich die gemahlenen Leguminosen, sei es in Form der Ausreuter oder als Abfall aus den Erbsenschälfabriken zugesetzt waren, umsomehr, als das Vorhandensein dieser fremden Bestandtheile ein keineswegs geringes war.

Die Fälle, in denen Leguminosen, seien es nun Erbsen oder Wicken, im Gries vorgefunden wurden, wurden noch mehrere Male beobachtet. Ich möchte nicht vergessen, zu bemerken, dass auch M. Mansfeld nach seinem Jahresberichte 1897 ebenfalls in mehreren Fällen geschälte Erbsen im Gries hat nachweisen können.

Ein weiter beobachteter Zusatz von Maisgries zu Gries, ferner die nun schon einige Male vorgefundenen künstlich gefärbten Gries, verfolgten aber doch sicher den Zweck, den Gries als Hartgries verkaufen zu können.

Es steht jedenfalls ausser Frage, dass derartige, fremde Bestandtheile enthaltende oder künstlich mit Theerfarben gefärbte Griessorten einfach als nicht marktfähige Waaren zu behandeln und zu beanstanden sind; denn wenn diese Zusätze auch in geringerem Maasse erfolgen und wenn sowohl der Mais, als auch die fremden Farben, sowie Wicken und Erbsen nicht gesundheitsschädlich erscheinen — nach Ansicht mancher Sachverständiger ja ein Grund, der eine Beanstandung ausschliesst —, so muss man doch gegen den Verkauf von Waaren, die hergerichtet sind, um als eine anerkannt bessere oder theuerere Sorte angesehen werden zu können, entschiedene Verwahrung einlegen.

II. Ueber gefärbte Erbsen.

Heutzutage scheint man bald alle Nahrungsmittel erst dann als verkaufsfähig anzusehen, wenn dieselben ein besonders verlockendes Aussehen erhalten haben. Die eben mitgetheilten Fälle von dem Färben des Grieses, das Färben unserer Wurst- und Fleischwaaren, das Färben von Kaffee und dergl. verfolgen sämtlich doch nur den Zweck, das Aussehen der Waare zu einem besseren, mehr in die Augen springenden zu gestalten; zu welchem Zwecke aber das Färben von geschälten Erbsen vorgenommen wird, ist nicht ganz klar; so viel ist nur sicher, dass ein bestimmter Zweck damit verfolgt wird, vielleicht der gleiche, wie in den angeführten Fällen. Jedenfalls werden solche Erbsensorten, die eine weisse oder gelblichweisse Farbe zeigen, künstlich aufgefärbt.

Gar nicht selten wurden solche, manchmal ganz unnatürlich stark gelb gefärbte Erbsen vorgefunden; die Färbung ist mit Theerfarbstoffen ausgeführt, welche durch Schütteln der Erbsen mit Alkohol oder Aether in Lösung gebracht und auf Wolle schön und deutlich ausgefärbt werden konnten.

Es ist dieses Färben jedenfalls eine Ungehörigkeit, die zuzulassen wir keinen Grund haben können.

III. Ueber gefälschte Himbeersäfte.

Im Nachstehenden möchte ich die Aufmerksamkeit auf eine allerdings sehr naheliegende, auch bekannte, aber doch wenig beachtete Fälschung des Himbeersaftes lenken, die darin besteht, dass der Himbeersaft unter Verwendung eines in ausserordentlichem Maasse mit Wasser verdünnten Rohsaftes, noch dazu ohne den entsprechenden Zuckergehalt hergestellt wird. Wir haben in unserer Anstalt das Vorkommen solcher Säfte, die in kleinen Geschäften zum Verkaufe kamen, häufiger beobachten können. Diese Säfte fallen schon beim Ansehen und Schütteln durch ihre ausserordentlich dünne Beschaffenheit auf. Eine Reihe solcher Himbeersäfte habe ich untersucht und dabei auch gefunden, dass dieselben je nach ihrer Verdünnung mit entsprechenden Mengen Salicylsäure von 0,35—1,0 auf 1 kg versetzt waren; dieser Salicylsäurezusatz, der, um einem Verderben des Saftes vorzubeugen, auch nöthig war, musste also sogar einen Theil des doch gewiss billigen, konservirenden Rohrzuckers ersetzen.

Betrachtet man in erster Linie die Ergebnisse der Trockensubstanzbestimmungen, die in den entsprechend verdünnten Säften in ähnlicher Weise, wie bei der Bestimmung des Extraktes im Weine vorgenommen wurden, in den beanstandeten Himbeersäften und in solchen, die nach Vorschrift des deutschen Arzneibuches hergestellt waren, so werden Sie mir beipflichten, wenn ich wünsche, dass der Untersuchung der Himbeersäfte auch nach dieser Richtung hin unsere Aufmerksamkeit zugewendet sein möchte, umsomehr, als der Himbeersaft als ein beliebtes Erfrischungsmittel bei Gesunden und Kranken nicht die seltene Anwendung findet, die man vielleicht vermuthet. Reine, nach dem deutschen Arzneibuche hergestellte Säfte ergeben einen Trockensubstanzgehalt von 65—70,6%, die beanstandeten als reine Himbeersäfte zum Verkaufe gelangten Erzeugnisse einen solchen von nur 45—58%; es ergibt sich also ein Unterschied von 12—25%, oder die vorgefundenen Säfte hatten einen bis zu 25% niedrigeren Trockensubstanzgehalt. Sie mögen aus diesen Mittheilungen ersehen, welche minderwerthigen, zum Theil erbärmlichen Erzeugnisse um theureres Geld als reine Waaren vertrieben werden. Diese Fruchtsäfte enthielten, wie bereits erwähnt, Zusätze von Salicylsäure von 0,35—1,0 g auf 1 kg je nach dem Trockensubstanzgehalt.

Fällt bei solchen Fruchtsäften schon die unrichtige Herstellung und Fälschung sofort auf, so könnte eine solche — wenn es sich nur um die Verwendung von verdünntem Rohsaft handelt — bei den Säften, die normalen Trockensubstanzgehalt zeigen, leicht übersehen werden, wenn man diese Bestimmung als die allein ausschlaggebende hinstellen wollte; denn bei Verwendung einer entsprechenden Zuckermenge kann ja auch mit einem ganz ausserordentlich stark verdünnten Rohsaft der einem reinen Saft entsprechende Trockensubstanzgehalt erzielt werden.

Nach den Ergebnissen einer Reihe von Versuchen kommt für die Beurtheilung solcher Fruchtsäfte vor allem die Kenntniss des zuckerfreien Extraktes als die wohl einzige, sichere und ausschlaggebende Bestimmung in

Betracht. Ich stimme hier ganz mit Py¹⁾ überein. Den für diesen Zweck gleichfalls vorgeschlagenen Bestimmungen des Säure- und Aschengehaltes, sowie der Phosphorsäure vermag ich nach den Ergebnissen, die hierbei erhalten wurden, und nach meinen eigenen Erfahrungen nicht das Wort zu reden, da diese Bestandtheile in reinen Säften doch in zu weiten Grenzen sich bewegen, als dass sie brauchbare Verwendung bei der Beurtheilung finden könnten, und dann ist es ja auch leicht, Säure und Phosphate zuzusetzen.

Nach den vorgenommenen Untersuchungen beträgt der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt in reinem Himbeersaft 1,3—1,5 g. Ich möchte jedoch vorläufig eine bestimmte Zahl noch nicht festgelegt wissen, da ich im Herbst noch weitere Versuche und mit Material aus verschiedenen Gegenden, vor allem auch mit dem vergohrenen Rohsaft anstellen will. Ich werde dann hierüber eingehendere Mittheilungen machen.

Heute möchte ich nur noch Einiges über die Bestimmung der Salicylsäure anfügen. So einfach der quantitative Nachweis der Salicylsäure zu sein scheint, ebenso vorsichtig hat man aber bei demselben zu Werke zu gehen, wenn man grössere Verluste vermeiden und ein möglichst reines Produkt gewinnen will. Bekannt ist ja, dass die Salicylsäure beim starken Erwärmen der Aether-Petrolätherlösung im Wasserbade zwecks Entfernung des Extraktionsmittels flüchtig ist, so dass R. Hefelmann²⁾ empfohlen hat, den Nachweis der Salicylsäure im Destillate zu erbringen, nachdem man den Saft mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) oder mit 30%-iger Phosphorsäure erhitzt hatte. R. Hefelmann machte nämlich darauf aufmerksam, dass auch salicylsäurefreie Fruchtsäfte oft eine schwache Salicylsäurereaktion geben können, die durch Bestandtheile der zerquetschten Himbeerkerne hervorgerufen werden sollen, und wünscht, dass man die Anwesenheit der Salicylsäure erst dann als vorhanden annehmen soll, wenn man diese in Krystallen erhalten hat. Ich habe nach verschiedenen Versuchen gefunden, dass man die Salicylsäure sehr schön in Substanz, auch in der zugesetzten Menge, fast ohne Verlust, gewinnen kann, wenn man in folgender Weise zu Werke geht:

50—100 ccm dreifach verdünnter Himbeersaft werden nach dem Ansäuern mit einigen ccm Schwefelsäure mit 75 ccm reinem Aether tüchtig in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Man lässt nach erfolgter Trennung der beiden Schichten die Saftlösung ablaufen und schüttelt diese von Neuem mit der gleichen Menge Aether aus. Die Aetherlösungen vereinigt man und reinigt diese dadurch vom beigemengten Saft, Farbstoff etc., dass man zweimal mit durch Schwefelsäure schwach saurem Wasser ausschüttelt; die Trennung der beiden Schichten ist eine sehr schnelle und scharfe. Die Aetherlösung wird in einen Kolben mit langem Halse gebracht, mit einem Kühler verbunden und nun bei 40—45° der Aether langsam im Wasserbade abdestillirt. Den Rückstand nimmt man mit reinem möglichst wasserfreiem Aether auf, filtrirt durch ein kleines

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1895, [6], 2, 488.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 2, 171.

Filterchen in ein gewogenes Kölbchen, wäscht Kolben und Filter mit Aether recht gut nach und destillirt wie das erste Mal den Aether vollständig ab. Durch vorsichtiges Einblasen von Luft mittelst eines Handblasebalges werden die letzten Reste von Aether entfernt, und es hinterbleibt die etwa vorhandene Salicylsäure in schönen, kaum gefärbten Krystallen. Man lässt den Kolben mit Inhalt im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und wägt nach einigen Stunden.

IV. Ueber den Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere.

Ueber diesen Gegenstand habe ich bei unserer Jahresversammlung in Bayreuth im Jahre 1895 berichtet und zum quantitativen Nachweis eines solchen Zusatzes eine Methode empfohlen, die zuverlässige Resultate ergibt, die aber auch einen etwas längeren Zeitaufwand erfordert und die nicht in der kurzen Zeit, wie man es von einer Methode in unserer Nahrungsmittelchemie bald zu verlangen geneigt ist, beendet werden kann. Ich habe nun, um womöglich ein einfacheres Verfahren zum quantitativen Nachweis zu finden, eine grosse Reihe von Versuchen nach jeder Richtung hin durchgeführt, allein ich muss gestehen, dass ich einen einfacheren Weg, wenn es sich um die quantitative Bestimmung der Neutralisationsmittel handelt, den Fachgenossen nicht zu zeigen im Stande bin. Doch abgesehen von allen diesen Versuchen möchte ich Ihnen nur über eine zum Nachweis und zur Bestimmung des in Frage stehenden Zusatzes empfohlene Methode kurz berichten, die darin besteht, dass man die Bestimmung der flüchtigen Säure durch Destillation mittelst Wasserdampf im Biere direkt und dann nach Zusatz von Phosphorsäure vornimmt; aus dem Mehrverbrauch an Alkali zur Sättigung der im Destillate bei der zweimaligen Destillation mit Säurezusatz befindlichen flüchtigen Säure kann man auf das Vorhandensein von Neutralisationsmitteln schliessen. Ott¹⁾ glaubt mit Hilfe dieser Methode sogar noch geringe Mengen der Neutralisationsmittel zu erkennen.

Auf Grund der Ergebnisse eines zahlreichen Untersuchungsmateriales, bestehend aus solchen Bieren, die überhaupt bei dieser Frage in Betracht kommen können, bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass mittelst dieser Methode ein Zusatz von Neutralisationsmitteln in den meisten Fällen mit Sicherheit nicht nachweisbar ist. Ich will Sie, meine Herren, nicht ermüden — und die beschränkte Zeit gestattet auch nicht die Mittheilung der zahlreichen Analysenergebnisse —, ich will Ihnen aber nur kurz die Gründe mittheilen, die diese Methode als nicht maassgebend erscheinen lassen.

Als ein seltener Fall wird es wohl anzusehen sein, wenn ein nach unserer modernen Brauereitechnik unter Anwendung von Reinhefe hergestelltes und in einer bestimmten Zeit zum Verbrauch kommandes Bier sauer und dann neutralisirt werden sollte. Bei solchen normal eingebrauten Bieren wird, wenn man diese im Laboratorium sauer werden lässt, allerdings Essigsäure in höherem Maasse

¹⁾ Zeitschr. ges. Brauw. 1897, 20, 668.

gebildet oder kann gebildet werden als Milchsäure, obwohl letztere vorherrschen wird; ganz andere Verhältnisse finden sich aber bei den aus den kleinen Landbrauereien stammenden und allein bei dieser Frage in Betracht kommenden Bieren. Hier haben die zahlreichen Untersuchungen, über die ich später eingehender berichten will, mit voller Sicherheit ergeben, dass in solchen sauer gewordenen Bieren stets die Milchsäure bedeutend vorherrscht; man braucht aber auch nur, wozu unsere auswärtige Kontrolle uns reichlich Gelegenheit giebt, in solchen kleinen Brauereien gesehen zu haben, in welcher wirklich barbarischen Weise bei der Herstellung und der Aufbewahrung der Biere vorgegangen wird; zählen doch die Fälle nach Dutzenden, in denen ich beobachten konnte, dass in der Malztenne die saure Milch, dass im Gähr- und Lagerkeller das Sauerkrautfass, wiederum saure Milch aufbewahrt wurde und dass im Sommer in diesem Keller am Boden manchmal ganze Pfützen von alten zu Verlust gegangenen und verschimmelten Bierresten sich vorfanden.

Mit solchen Bieren hat man in erster Linie Versuche anzustellen. Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdampf in solchen Bieren hat sich nun ergeben, dass bereits beim direkten Destilliren der grösste Theil, auch der durch das zugesetzte Natriumbikarbonat gebundenen Essigsäure übergeht, da erstens die Anwesenheit von noch sauren Phosphaten und zweitens die nicht ganz neutralisirte Milchsäure die Spuren von gebildetem essigsaurem Alkali ja zersetzen müssen. Versuche, mit einer bestimmten Menge essigsauren Natriums und einer geringen Menge freier Milchsäure, wie sie in solchen sauer gewordenen Bieren beobachtet wurde, ausgeführt, haben den sicheren Beweis erbracht, dass bei der Destillation die gebundene Essigsäure durch die vorhandene freie Milchsäure zum grössten Theile freigemacht wird.

50ccm Bier + 5 ccm essigsaure Natriumlösung, entsprechend 6,3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge, mit Wasserdampf destillirt, ergaben ein Destillat (200 ccm), das neutral war.

Nun wurde eine 1 ccm N.-Kalilauge entsprechende Menge Milchsäure hinzugegeben und abermals destillirt. Dieses Destillat verbrauchte sofort 4 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge.

Andererseits ist es ja wieder allbekannt, dass die Essigsäure bei der erstmaligen Destillation mit Wasserdampf gar nicht vollständig in das Destillat übergeht und erst nach 2—3-maligem Destilliren die ganze Säure entfernt wird, z. B.:

Bei einem normalen Bier, das in bekannter Weise behandelt wurde, wurden verbraucht für das

erste Destillat (200 ccm) = 4,1 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge.

zweite „ (200 ccm) = 1,7 ccm $\frac{1}{10}$ „

dritte „ (200 ccm) = 0,8 ccm $\frac{1}{10}$ „

Diese beiden mitgetheilten Thatsachen lassen also die Verwendbarkeit dieser Methode als unzweckmässig und nicht zum Ziele führend erscheinen, da durch saure Phosphate und Milchsäure einerseits das gebildete essigsaure Alkali

zersetzt wird und gebundene Essigsäure schon beim ersten Destillationsversuch übergeht, andererseits wieder beim direkten Destilliren die vorhandene freie Essigsäure nicht vollständig ins Destillat übergeführt wird. Zum qualitativen Nachweis eines Zusatzes von Natriumbikarbonat kann die von E. Prior angegebene Methode sehr brauchbare Verwendung finden.

Als eine sehr sichere und einfache Vorprobe, ob Neutralisationsmittel zugesetzt sind, erweist sich aber immer noch die Bestimmung der Alkalität der Bierasche, die nach meinen zahlreichen Versuchen in normalen Bieren für 100 cem Bier kaum mehr als 0,2–0,3 cem N.-Säure-Verbrauch übersteigt. Diese Vorprobe ist ja leicht erledigt, da man bei der Bieruntersuchung die Asche so wie so herstellen muss; es empfiehlt sich vielleicht, 50 cem Bier zum Veraschen zu bringen und die Asche in bekannter Weise zu titiren. Verbraucht die Asche mehr als 0,2–0,3 cem N.-Säure, dann meine Herren, muss man schon die allerdings etwas umständliche Methode, die ich zum quantitativen Nachweis angegeben habe, vornehmen. Sie nimmt auch nicht viel länger Zeit in Anspruch, als wenn man in einem Süsswein die Asche, Phosphorsäure und das Glycerin bestimmen muss, und dann kann man den gemachten Zusatz doch genau angeben, was bei sich etwa ergebenden Gerichtsverhandlungen ebenfalls von Vortheil und erwünscht ist.

Referate.

Butter, Speisefette und Oele.

J. J. A. Wijs: Zur Jodadditionsmethode. — Chem. Rev. Fett. Harz.-Ind. 1899, 6, 5–11.

Vorliegende Veröffentlichung enthält die Resultate vergleichender Versuche zwischen den Methoden von Hübl-Waller und der vom Verf. vorgeschlagenen Bestimmung der Jodzahl unter Verwendung von Jodchlorid in Eisessig. Die Versuche wurden folgendermaassen eingerichtet: Die Hübl'sche Lösung wurde mit einer entsprechenden Menge Chloroform gemischt, ein Theil abgemessen und der Rest für den blinden Versuch zur Seite gestellt. Zum abgemessenen Theile wurde das Oel gegossen, die Zeit notirt, das Gewicht des Oeles durch späteres Zurückwägen bestimmt, und nach bestimmten Zeitintervallen 25 cem herauspipettirt und titirt. Das Moment des Zugießens der Jodkaliumlösung wurde jedes Mal als Ende der Reaktion angesehen, da ja hierdurch die Koncentration der unterjodigen Säure auf Null herabgesetzt wird. Im Allgemeinen ergab sich, dass die Waller'sche Lösung wenig differente Zahlen liefert, diese sind aber, insbesondere beim Leinöl, zu klein. Bei der Hübl'schen Lösung stimmen die wahrscheinlichsten Werthe sehr gut mit den mittels Jodchlorid erhaltenen überein. Die Veränderlichkeit dieser Lösungen macht die erzielten Zahlen unsicher. Man kann übrigens ebenso gut bei zu langer als bei zu kurzer Einwirkungszeit unrichtige Zahlen erzielen. Diese Zeit wird unter Anderem auch vom Alter der Lösung bestimmt. Demnach scheint die Verwendung verschieden alter Hübl'scher Lösungen unstatthaft. Will man die Hübl'sche Lösung nicht durch die Jodchlorid-Eisessiglösung ersetzen, so wird man doch dazu übergehen müssen, möglichst gleich