

$\frac{1}{4}$ cm starke Rindenschicht der noch recht frischen, also harten Käse nach sorgfältiger Entfernung der Umhüllung auf Zinn untersucht. Die Ergebnisse waren folgende:

In 8,5 g Neufchateler Käse wurden gefunden:	0,0013 g Zinn = 0,1529 g für 1 kg
„ 14,1 „ „ „ „	0,0045 „ „ = 0,3189 „ „ 1 „
„ 13,6 „ Camembert-Käse „ „	0,0036 „ „ = 0,2647 „ „ 1 „
„ 11,5 „ „ „ „ „	0,0016 „ „ = 0,1391 „ „ 1 „

Die Reste der Käse wurden wieder in die Zinnfolien eingehüllt und 10 Tage lang bei etwa 30° gehalten. Nach dieser Einwirkung wurde das Stanniol wieder sorgfältig entfernt. Es war fast durchgängig stark korrodiert und an der Seite, die mit dem Käse in Berührung gekommen war, von schwärzlicher Farbe. Der Käse selbst war an den Rändern dunkler, als in der Mitte, fast etwas grau gefärbt.

In 44 g Neufchateler Käse wurden gefunden:	0,095 g Zinn = 2,159 g für 1 kg
„ 61 „ „ „ „ „	0,067 „ „ = 1,098 „ „ 1 „
„ 58 „ Camembert-Käse „ „	0,048 „ „ = 0,828 „ „ 1 „
„ 73 „ „ „ „ „	0,086 „ „ = 1,178 „ „ 1 „

Diese Versuche bestätigen also die Annahme, daß bei der Reifung des Käses Zinn in diesen übergeht und zwar in nicht kleinen Mengen. Allerdings muß dahingestellt bleiben und bedarf noch weiterer Untersuchungen, ob diese Mengen Zinn schädlich sein können. Immerhin halte ich diese Ergebnisse für beachtenswert und wird es vielleicht richtig sein, wenn man vor dem Genuß von Sahnenkäsen die äußere Schicht, namentlich wenn sie grau erscheint, entfernt.

Die vorstehend mitgeteilten Untersuchungen wurden im Wintersemester 1907/08 im Veterinär-Institut der Universität Leipzig (Direktor Prof. Dr. Eber) ausgeführt. Bei der klinischen Beobachtung der Versuchstiere und bei der Ausführung der Sektionen wurde ich von den Institutsassistenten Herren Dr. Hißbach und Dr. Fischer freundlichst unterstützt.

Über den Nachweis der Papuamacis.

Von

Dr. C. Griebel.

Mitteilung aus der Staatlichen Anstalt zur Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk Berlin.

[Eingegangen am 20. Juni 1909.]

Unter dem Namen „Papuamacis“ oder „Makassarmacis“ kommt seit einer Reihe von Jahren der Samenmantel der aus Neu-Guinea stammenden *Myristica argentea* Warb. in den Handel. Obwohl allgemein unter Macis schlechthin *Bandamacis*, also der *Arillus* von *Myristica fragrans* Houtt. verstanden wird, so betrachtet man doch in

Deutschland den Zusatz von Papuamacis zu Bandamacis bisher in der Regel nicht als Verfälschung, weil die erstere hinsichtlich ihres Gehaltes an aromatischen Stoffen der letzteren im allgemeinen ziemlich nahe kommt. Diese Ansicht hat wohl zuerst Busse¹⁾ ausgesprochen, der die Macis monographisch bearbeitet und sich mit der Untersuchung der im Handel vorkommenden Sorten eingehend befaßt hat. Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß einerseits die Papuamacis der Bandamacis im Gehalt an aromatischen Bestandteilen fast immer nachsteht — ganz abgesehen von der später noch zu erwähnenden Verschiedenheit des Aromas —, und daß andererseits der Preis der Papuamacis wesentlich niedriger ist als der der Bandamacis. Diese Gesichtspunkte waren vermutlich auch für die Bearbeiter des Schweizerischen Lebensmittelbuches maßgebend, nach dem der Verkauf von Papuamacis als Macis zu beanstanden ist. Es muß allerdings hervorgehoben werden, daß es wegen des hohen Fettgehaltes nur schwer gelingt die Papuamacis für sich allein hinreichend fein zu mahlen. Infolgedessen sind die Gewürzmüller genötigt, diese vor dem Mahlen mit Bandamacis zu vermischen, um sie in eine geeignete Verbrauchsform bringen zu können. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß man im Handel gemahlene reine Papuamacis, gegen deren Verkauf unter richtigem Namen zweifellos nichts einzuwenden sein würde, kaum antrifft. Bei der Prüfung der Frage, ob objektiv eine Verfälschung vorliegt, sind zwar die Preisunterschiede auszuschalten, da jedoch die Bandamacis in ihrem Gewürzcharakter durch die Papuamacis verändert wird, wie unten näher ausgeführt ist, so erscheint immerhin der stillschweigende Zusatz von Papuamacis zu Bandamacis strafrechtlich nicht zulässig. Für die Konsumenten hat dies allerdings keine erhebliche Bedeutung. Dennoch verdient der Nachweis der Papuamacis wirtschaftlich Beachtung, zumal unter Umständen zivilrechtlich die Frage von Interesse sein kann, ob ein Macispulver Papuamacis enthält. Außerdem dürfte auch gelegentlich die Betrugsfrage interessieren können.

Im ganzen Zustande läßt sich der Arillus von *Myristica argentea* sehr leicht erkennen, da er nur 4 breitere bandartige Streifen (Lacinien) besitzt, die erst weiter oben geteilt und an der Spitze verwachsen sind, während der Arillus von *Myristica fragrans* schon oberhalb der Basis in zahlreiche Zipfel zerschlitzt ist. Außerdem ist der erstere auch größer (bis 5 cm) und in der Farbe meist etwas dunkler.

Die Farbe der Papuamacis wird in der Literatur als gelbbraun, rotbraun oder graubraun bezeichnet, und die Handelsware wird als unansehnlich von mattem und bestaubtem Äußeren geschildert. Diese Beschreibung trifft jedoch für die in neuerer Zeit im Handel befindliche Ware keineswegs zu. Die Farbe ist vielmehr meist ein ziemlich lebhaftes etwas dunkleres Gelbrot wie bei der Bandamacis. Bei den reinen gepulverten Drogen tritt dieser Unterschied fast noch deutlicher hervor; sobald es sich aber um ein Gemenge beider Arten handelt, verliert dieses Kennzeichen sehr an Bedeutung.

Ähnliche Beobachtungen scheint auch Spaeth²⁾ gemacht zu haben, der gleichfalls auf die neuerdings vorkommende Papuamacis von hellerer Färbung hinweist.

Aus diesem Grunde sind auch die Ausführungen Busse's heute nicht mehr ganz zutreffend, der zu dem Ergebnis kam, daß größere Zusätze von Papuamacis zu

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 12, 628—660.

²⁾ Pharmazeutische Zentrallhalle 1908, 49, 606.

Bandamacis wohl nur selten vorkommen dürften, weil der Fälscher darauf bedacht sein müßte, die Farbe des Pulvers nicht zu sehr zu verdunkeln.

Tatsächlich enthalten anscheinend schon etwa 20% der im Handel befindlichen Macispulver beträchtliche Mengen von Papuamacis, ohne daß es möglich ist, diesen Zusatz an der Farbe der Pulver mit Sicherheit zu erkennen.

Als weiteres Unterscheidungsmerkmal ist der Geruch zu nennen, dem allerdings bisher nur wenig Beachtung geschenkt wurde. Reine Papuamacis erinnert im Geruch beim Verreiben nach einiger Zeit ausgesprochen an Sassafrasöl, was auch in Gemischen oft noch deutlich wahrnehmbar ist, und zwar sind es die schwerer mit Wasserdampf übergelenden und im wässrigen Destillat untersinkenden Anteile des ätherischen Öles, die den erwähnten Geruch verbreiten. Dieser Geruch dürfte zurückzuführen sein auf einen Gehalt an Safrol, das in der Familie der Myristicaceen bisher anscheinend noch nicht beobachtet wurde. Um dies einwandfrei festzustellen, müßte eine größere Menge des ätherischen Öles verarbeitet werden, die mir jedoch nicht zur Verfügung steht, da das Öl im Handel nicht vorkommt.

Mikroskopisch läßt sich die Papuamacis im gemahlenen Zustande nicht nachweisen, was schon aus den eingehenden Untersuchungen Busse's hervorgeht.

Man ist infolgedessen auf die chemische Ermittlung angewiesen, die sich bisher im wesentlichen auf die Bestimmung des Fettgehaltes beschränkte. Busse hat zuerst darauf hingewiesen, daß sich die beiden hier in Frage kommenden Macis-Arten in dieser Hinsicht ganz bedeutend unterscheiden. Er fand bei reiner Bandamacis nach dem Verjagen des ätherischen Öles Ätherextrakte von 20,8—27,9%, bei Papuamacis 53,4—55,5%. Die mit Petroläther hergestellten Extrakte ergeben etwas niedrigere Zahlen, weil Äther außer dem Fett auch harzige Stoffe aufnimmt (Spaeth²⁾, Busse). Reines Fett erhält man aber auch mit Petroläther nicht, was sich aus dem unten Gesagten ergibt. Da nun im Handel sehr trockene (fettarme) Macispulver vorkommen, so können gelegentlich ganz erhebliche Mengen von Papuamacis der Bandamacis zugesetzt werden, ohne daß man in solchen Fällen aus dem Fettgehalt allein auf einen derartigen Zusatz schließen könnte.

Im folgenden soll eine chemische Reaktion angegeben werden, welche bei der Prüfung auf Papuamacis-Zusatz wertvolle Dienste leistet, zumal sie schon mit geringer Materialmenge in wenigen Minuten gestattet, 20% Papuamacis oder mehr sicher festzustellen.

Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß Auszüge aus Macis auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensive, je nach der Macisart verschiedene Farbenerscheinungen zeigen. Unterschichtet man z. B. einen Petrolätherauszug — Petroläther hat sich für die Reaktion als am geeignetsten erwiesen — mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit an der Berührungszone bei Papuamacis fast sofort himbeerrot, während bei Bandamacis zunächst eine bräunliche und dann eine braunrote Farbe auftritt (Bombaymacis wird grünlich gelb). Man erkennt den Unterschied auch sehr schön, wenn man die beiden Flüssigkeitsschichten durch vorsichtiges Schütteln miteinander mischt, wobei dann die an der Wand des Reagensglases herunterlaufende Flüssigkeit bei Papuamacis rot mit bläulichem Stich, bei Bandamacis gelblich braun gefärbt erscheint.

In dieser Form ist die Reaktion für den Nachweis von Papuamacis aber noch nicht geeignet, falls Gemische vorliegen, in denen die Bandamacis überwiegt, weil

²⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, 2, 148.

dann die himbeerrote Farbe leicht durch die braunrote verdeckt wird. Man verfährt deshalb zweckmäßig, wie folgt:

Je 0,1 g reiner gemahlener Bandamacis und des zu prüfenden Pulvers werden in Reagensgläsern mit je 10 ccm leicht siedenden Petroläthers übergossen und diese Gemische eine Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Ein Teil der Filtrate (etwa je 2 ccm) wird mit dem gleichen Volumen Eisessig gemischt und dann möglichst schnell hintereinander vorsichtig mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, wobei jede Vermischung der Flüssigkeiten vermieden werden muß. Bei reiner Bandamacis entsteht alsdann an der Berührungszone ein gelblicher Ring, während bei Gegenwart von Papuamacis je nach der Menge derselben schneller oder langsamer eine rötliche Färbung auftritt. Falls nach 1—2 Minuten nicht eine deutlich rötliche Färbung eingetreten ist, ist die Reaktion als negativ anzusehen, weil später auch bei Bandamacis ähnliche Farbentöne entstehen. Aus diesem Grunde ist auch die Kontrollprobe mit reiner Bandamacis nötig, und es empfiehlt sich, den Schwefelsäurezusatz bei dieser zuerst vorzunehmen.

Bombaymacis gibt, nebenbei bemerkt, bei gleicher Behandlung eine farblose Zone.

Wie schon erwähnt, lassen sich auf diese Weise weniger als 20% Papuamacis nicht sicher erkennen. In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich deshalb mit noch verdünnten Lösungen zu arbeiten und zwar nimmt man dann 0,1 g Pulver auf 20 ccm Petroläther. In diesen dünnen Lösungen treten die Färbungen zwar langsamer auf (2—4 Minuten), auch bleiben sie schwächer, aber sie sind so leichter zu unterscheiden.

Zur besseren Wahrnehmung der Farbenunterschiede kann man unter die Reagensgläser weißes Papier legen und im auffallenden Licht beobachten. Dasselbe erreicht man auch durch Neigen der Reagensgläser und Betrachtung der Ringzone von unten gegen das Licht. Bei einiger Übung gelingt es, auf diesem Wege auch geringere Mengen als 20% Papuamacis (bis etwa 10%) wahrzunehmen, namentlich wenn man mit selbst hergestellten Mischungen Kontrollen anstellt.

Für die Praxis kommen übrigens so geringe Zusätze kaum in Betracht; es hat sich vielmehr gezeigt, daß die im Handel befindlichen Gemenge meist erheblich mehr Papuamacis enthalten.

Es liegt nunmehr die Frage nahe, welcher Art die reaktionsfähigen Körper sind. Das Nächstliegende wäre es, sie in den ätherischen Ölen zu suchen, und tatsächlich liefern diese auch entsprechende, den beschriebenen ähnliche Reaktionen (bei Papuamacisöl ist die Farbe mehr kirschrot, was auf einen Gehalt an Safrol zurückzuführen sein dürfte). Nach dem Abtreiben der ätherischen Öle mit Wasserdampf treten jedoch bei den Macisauszügen die Reaktionen in gleicher Stärke ein. Es müssen mithin nicht flüchtige Körper als die eigentlichen Träger der Reaktionen angesehen werden.

Die mikrochemische Untersuchung hat ergeben, daß die fraglichen Stoffe als Begleiter des Fettes anscheinend gleichmäßig im Parenchym des Arillus verteilt sind. Frei von ihnen sind nur die Epidermis und die hypodermatischen Schichten.

Eine Trennung der Körper vom Fett durch systematische Extraktion ist nicht möglich, weil sie von allen fettlösenden Mitteln gleichfalls aufgenommen werden.

Ihre Isolierung gelingt dagegen auf folgende Weise: Die mit Petroläther oder Äther hergestellten Macisextrakte werden nach vollständiger Entfernung des ätherischen Öles mit Wasserdampf wieder in Äther aufgenommen, zunächst durch Ausschütteln

mit Sodalösung von den freien Säuren (vorwiegend Palmitinsäure) befreit, und dann mit 1 0/0-iger Kalilauge ausgeschüttelt, solange diese noch nach dem Übersättigen mit konz. Schwefelsäure die Reaktion kräftig gibt (6—8-mal). Beim Ansäuern der vereinigten klaren alkalischen Lösungen trübt sich die Flüssigkeit milchig durch Abscheidung von harzigen Stoffen, die dann mit Äther aufgenommen werden. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine weiche harzige Masse von gelblicher Farbe.

Die Abscheidung der Harze aus der Kaliverbindung gelingt auch ebenso vollständig durch Einleiten von Kohlensäure; sie besitzen also Phenolcharakter.

Mit 1 0/0-iger Lauge kann man auf diese Weise über die Hälfte der im Fett vorhandenen, die Farbenreaktion bewirkenden Stoffe entfernen. Der Rest läßt sich dagegen nur mit konzentrierterer Lauge (die letzten Anteile nur mit 20 0/0-iger, die eine Fällung der Harze bewirkt) ausziehen, jedoch sind die so gewonnenen Harze durch andere Stoffe verunreinigt.

Die isolierten Körper zeigen in Substanz und in Lösung die charakteristischen Schwefelsäurereaktionen schon in sehr geringen Mengen, und zwar färbt sich das Harz der Bandamacis erst braun dann braunrot, das der Papuamacis sofort prachtvoll himbeerrot bis fuchsinrot.

Aus Papuamacisharz (es war aus den ersten Ausschüttelungen gewonnen und infolgedessen besonders rein) schieden sich nach etwa einjährigem Stehen zu Drusen vereinigte Krystallmassen ab, die aber wegen der zähen Beschaffenheit des Materials bis jetzt nicht isoliert werden konnten.

Ein eingehenderes Studium dieser Körper ist zudem für Anstalten, die ausschließlich der praktischen Lebensmittelkontrolle dienen sollen, zu zeitraubend; für den Pharmakognosten dürfte es dagegen von Interesse sein, die angeschnittenen Fragen weiter zu verfolgen.

Die Ähnlichkeit der Reaktionen bei den einschlägigen Harzen und ätherischen Ölen beider Macisarten ist immerhin auffallend und läßt vermuten, daß erstere zu den ätherischen Ölen in naher Beziehung stehen und vielleicht als Oxydationsprodukte derselben aufzufassen sind.

Hiermit würde auch das Verhalten der Bombaymacis übereinstimmen, die bekanntlich fast vollständig frei von ätherischem Öl ist und dementsprechend auch keine mit der der beiden anderen Macisarten vergleichbare Schwefelsäurereaktion liefert.

Über die indirekte Alkoholbestimmung im Himbeersirup.

Von Ed. Günzel.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Königlichen Auslandsfleischbeschaustelle zu Stettin.

[Eingegangen am 24. Juni 1909.]

Der Alkoholgehalt der Himbeersirupe ist nach Art ihrer Bereitungsweise verschieden; so wird z. B. ein nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches IV hergestellter Himbeersirup nur sehr geringe Mengen Alkohol enthalten, nach Juckenack¹⁾

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 730.