

wiegend entweder als Maltose oder als Isomaltose bezw. als ein Gemisch beider mit etwas Dextrin anzusprechen sein.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Von den Dextrinen stehen sich in ihrem Verhalten gegen Hefen die Säure- und Malzdextrine einerseits und das Honigdextrin andererseits gegenüber. Das letztere wird selbst von Weinhefen leicht assimiliert, von Bierhefen kräftig vergoren.

In demselben Maße tritt beim Honigdextrin eine stärkere Esterifizierung mit Benzolsulfochlorid ein; dem Honigdextrin ist daher ein niedrigeres Molekulargewicht als den Säure- und Malzdextrinen zuzuschreiben.

2. Zu Trennungen verschiedener Zuckerarten voneinander eignen sich Hefen nur insoweit, als durch ihre Anwendung immer nur eine Zuckerart, die von der verwendeten Hefe nicht angegriffen wird, bestimmt werden kann; die Bestimmung des vergorenen Zuckers aus der gebildeten Kohlensäure durch Gewichtsverlust liefert keine bezw. nicht immer genaue Ergebnisse.

3. Die Trennung der Dextrine von Zuckerarten unter Anwendung von Hefen hat dagegen den Vorteil, daß man dabei der wirklich vorhandenen Menge näher kommt, als bei dem Alkoholfällungsverfahren; sie hat jedoch den Nachteil, daß ihre Ausführung einer weit längeren Zeit bedarf. Eine quantitative Vergärung von Zuckerarten dauerte im Durchschnitt bei Anwendung reiner Zuckerarten in Nährsalzlösung 6—7 Tage und, wenn Maltose bei Gegenwart von Dextrin mit vergoren werden sollte, 2—3 Tage länger. Bedeutend schneller verliefen die Gärungen bei zuckerhaltigen Erzeugnissen, die die notwendigen Nährsalze schon enthielten, wie z. B. bei dem untersuchten Obstkraut.

Die Hefen sind daher nicht geeignet, das Alkoholfällungsverfahren vollständig zu verdrängen; sie sind jedoch bei genauen Dextrinbestimmungen diesem vorzuziehen.

4. Die Hefen verdienen vorwiegend Verwendung bei der Trennung der Glykose von Maltose, da hierfür ein anderes sicheres Verfahren noch nicht bekannt ist; sie sind daher unentbehrlich beispielsweise bei der Untersuchung von Stärkesyrup und Stärkezucker. Für die Bestimmung der Glykose und Fruktose neben Saccharose und Maltose, sowie für die vollständige Analyse des Stärkezuckers und -syrops eignen sich die Hefen *Torula pulcherrima*, *Saccharomyces Marxianus* sowie die untergärige Bierhefe aus Danziger Jopenbier am besten.

Die Untersuchung der Teigwaren auf Farbzusatz.

Von

Dr. Ferdinand Fresenius.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genußmittel zu München.

Die Verschiedenartigkeit der bestehenden Verfahren zum Nachweise von künstlichen Farbstoffen in Teigwaren und der Umstand, daß jedes dieser Verfahren mehr oder weniger häufig einschlägige Fragen nicht zu lösen imstande ist, veranlaßte eine Prüfung dieser Verfahren an der Hand besonders zu diesem Zweck hergestellter, gefärbter Teigwaren.

Der Prüfung nicht unterzogen, da bereits hinreichend besprochen, wurden die

Verfahren von Coreil¹⁾, Schmitz-Dumont²⁾ und Juckenack³⁾. Während die Verfahren nach Coreil und Schmitz-Dumont von Sendtner⁴⁾ besprochen wurden, schilderte Dannenberg⁵⁾ seine Erfahrungen mit den Angaben Juckenack's, denen sich die Erfahrungen im hiesigen Laboratorium mit demselben Ergebnis anschließen.

Dagegen soll folgende kleine Zusammenstellung diejenigen Fälle kennzeichnen, in welchen teils das Verfahren von Riechelmann und Leuscher⁶⁾, teils dasjenige aus dem Lehrbuch für Nahrungsmittelchemie von Röttger⁷⁾ und dasjenige von Dannenberg⁵⁾ entweder ungenügend sind oder ganz versagen. Im übrigen sei vorab bemerkt, daß das Verfahren von Riechelmann und Leuscher im allgemeinen gute Ergebnisse liefert, und daß die Verfasser mit diesem Verfahren ausschließlich Teerfarbstoffe nachweisen wollen.

No.	Gegenstand der Untersuchung	Ergebnisse der Verfahren von:		
		Riechelmann und Leuscher	Röttger	Dannenberg
1	Eierteigware (2 Eier auf 1 Pfd. Mehl)	Faden ungefärbt	Faden durchweg schleimig und hierdurch mehr oder weniger un- ansehnlich, wenn auch in einzelnen Fällen, ins- besondere denen unter No. 3, deut- lich gefärbt	Rötlichgelb
2	Natürlich stark gefärbter Gries	Faden ungefärbt		rein gelb
3	Mit 3 verschiedenen Teerfarbstoffen (Martiusgelb, Azogelb und Chinolingelb) stark gefärbte Teigmassen	Faden deutlich und echt gefärbt		etwas stärker, jedoch ohne wesentlichen Unterschied gegen No. 2
4	Mit 2 verschiedenen Naturfarbstoffen (Safran und Kurkuma) stark gefärbte Teigmassen	Faden nicht echt gefärbt		ebenso wie unter No. 3
5	2 Teigmassen, welche mit je 2 Eiern auf 1 Pfd. Mehl und je 0,005 g Farbstoff ⁸⁾ (Martiusgelb und Azogelb) hergestellt wurden	Faden sehr schwach und undeutlich gefärbt		ohne wesentlichen Unterschied gegen No. 1
6	Mehrere Fälle aus der Praxis, in denen nachweislich dem Teig Farbstoff zugesetzt war (die betreffenden Farbstoffe unbekannt)	Faden bräunlich und unansehnlich gefärbt		etwas anderer Farbenton, jedoch unbedeutend verschieden von No. 2 und 3

¹⁾ „Vereinbarungen“ Heft II S. 47.

²⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1902, 8, 424.

³⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 1.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 101.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 535.

⁶⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1902, 8, 204.

⁷⁾ Röttger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie. II. Aufl. S. 263.

⁸⁾ Dannenberg (Diese Zeitschrift 1904, 8, 537) gibt an, daß im allgemeinen 1–2 g Farbstoff auf 100 kg Gries verwendet werden.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß das Verfahren von Riechelmann und Leuscher, abgesehen von der oben erwähnten Beurteilung, in gewissen Fällen nicht ausreicht, nämlich dann nicht, wenn eine Eierware vorliegt, welche mit geringem Farbzusatz ausgefärbt ist, und zugleich die Farbstoffmenge sich in dem Fett der Eimasse löst, oder aber, wenn ein Farbstoff verwendet wurde, welcher den Wollfaden unscheinbar oder nicht recht färbt. Nach dem Verfahren, welches im Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie von Röttger angegeben ist, erhält man schleimige Wollfäden, welche höchstens starke Färbungen mit Teerfarbstoffen erkennen lassen. Das Verfahren von Dannenberg zeigt im großen und ganzen bei gefärbtem Teig so geringe Unterschiede im Gegensatz zu ungefärbter Eierware oder zu naturfarbenem Gries, daß ein Auge, welches nicht besonders hierfür geschult ist, nur selten ein sicheres Urteil wird fällen können.

Im Laufe des letzten Jahres sind mehrere Angaben über Nachweise von Farbstoffen in Teigwaren erschienen, welche, soweit sie vom Verf. verfolgt werden konnten, darauf hinzielten, einzelne Farbstoffe und Farbstoffgruppen zu erkennen, wie z. B. das Verfahren der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Connecticut¹⁾ und das Verfahren von Piutti und Bentivoglio²⁾. Im Gegensatz hierzu liegt es im Sinne dieser Mitteilung, nach Möglichkeit in allen Fällen der chemischen Untersuchung von Teigwaren dahin Aufschluß geben zu können, ob künstliche Färbung überhaupt stattgefunden hat, bezw. ob das gelbe Aussehen der Teigware von dem Naturfarbstoff des Grieses oder von einem künstlich zugesetzten Farbstoff herrührt. Um dieses zu erreichen, wurden weitere Versuche angestellt.

Oftmals bestanden Zweifel, ob die Verfahren, welche Juckenack³⁾ und Dannenberg⁴⁾ besonders zum Nachweis ätherlöslicher Farbstoffe angegeben haben, einzuschlagen seien oder nicht. In den Fällen, in denen sie angewandt wurden, konnte außer Eigelb kein Farbstoff nachgewiesen werden; mit anderen Worten: Es sind in den letzten 3—4 Jahren im hiesigen Laboratorium keine Fälle bekannt geworden, in denen Teigwaren den künstlichen Farbstoff an Äther abgeben hätten.

Um diese Verhältnisse näher kennen zu lernen, wurde zunächst die Löslichkeit von besonders in Betracht kommenden Farbstoffen in Wasser, Alkohol und Äther geprüft. Es wurden diejenigen Farbstoffe gewählt, welche als Färbemittel für Teigwaren in der Literatur erwähnt sind, und welche zum Teil der Sammlung der Kgl. Untersuchungsanstalt entnommen werden konnten, zum Teil von einer Großdroguenhandlung bezogen wurden. Unter diesen befanden sich auch Farbstoffe, welche von einer Fabrik als Teigwarenfarben in den Handel gebracht werden.

Folgende Zusammenstellung gibt hierüber Auskunft:

¹⁾ Jahresbericht der Landwirtsch. Versuchsstation Connecticut 1904, II. Teil, 138; diese Zeitschrift 1906, 11, 36.

²⁾ Gaz. chim. Ital. 1906, 36, II, 385; Chem. Centrbl. 1906, II, 1629.

³⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 1.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 535.

No.	Bezeichnung der Farbstoffe	Löslichkeit in		
		Äther	Alkohol	Wasser
1	Nudelgelb	unlöslich	löslich	löslich
2	Kuchengelb	löslich	"	"
3	Goldgelb	"	"	"
4	Pikrinsäure	"	"	"
5	Aurantia	"	"	"
6	Martiusgelb	"	"	"
7	Tartrazin	unlöslich	"	"
8	Azogelb	löslich	"	"
9	Tropaeolin	"	"	"
10	Chinolingelb	unlöslich	"	"
11	Kurkuma	löslich	"	"
12	Safran	"	"	"
13	Orleana	"	"	praktisch unlöslich

Es wurden nun mit sämtlichen ätherlöslichen Farbstoffen, ausgenommen Orleana, da dessen vorliegende Probe in Wasser schwer löslich war und deshalb zur Teigwarenfärbung nicht verwendet werden konnte, Teigwaren gefärbt, und die Löslichkeit der in der Teigware befindlichen Farbstoffe festgestellt. Es ergab sich, daß sämtliche Farbstoffe durch Äther nicht mehr aus der Teigware gelöst werden konnten. Infolgedessen können die vorhin genannten Vorschriften zur Prüfung auf ätherlösliche Farbstoffe von Juckenack und von Dannenberg wohl solange außer acht gelassen werden, bis direkte Hinweise auf einen solchen Farbzusatz vorliegen. Wahrscheinlich werden Teigwarenfarbstoffe nur in den seltenen Fällen in Äther löslich sein, in denen der Farbstoff nicht in wässrigen sondern in öligen Lösungen zugesetzt worden ist.

Bei diesen Versuchen wurden weitere Beobachtungen gemacht, welche für die Wahl des geeigneten Lösungsmittels von Bedeutung sind. Bereits alle erwähnten Vorschriften lassen erkennen, daß die Lösung der Farbstoffe aus der Teigmasse unbedingt mit Wasser erfolgen muß. Bald wird hierzu 50%-iger Alkohol, bald 70%-iger Alkohol oder 88%-iges Aceton vorgeschlagen. Die Tatsache, daß die reinen Lösungsmittel, Alkohol und Aceton, die Farbstoffe aus den Teigmassen nicht zu lösen vermögen, läßt erkennen, daß das Wasser gewissermaßen das Mittel zur Aufschließung der Teigmasse darstellt. Die wirksamste Mischung, um den Farbstoff — und zwar trifft dies für jeden Farbstoff zu, welcher im Verlauf der hier berichteten Arbeiten zur Untersuchung gelangte — bereits in der Kälte in Lösung zu bringen, stellt diejenige aus 60 Teilen Aceton und 40 Teilen Wasser dar. Der Wirkung des 60%-igen Acetons am nächsten steht die des 70%-igen Alkohols.

Da bei den Verfahren zum Nachweise künstlicher Färbung von Teigwaren bezw. Nahrungsmitteln im allgemeinen Verschiedenheiten bestehen in den Angaben, welche Säure sich am besten zur Ausfärbung eignet, wurden Versuche darüber angestellt, wie sich die verschiedenen Lösungen der bereits genannten Farbstoffe zum Zweck der Ausfärbung auf Wolle am besten einheitlich behandeln lassen. — Ferner wurde Bedacht darauf genommen, die Eiweißstoffe, welche durch jedes wasserhaltige Lösungsmittel zugleich mit dem Farbstoff in Lösung gehen, für die Ausfärbung möglichst unschädlich zu machen. Es wurde nun durch Versuche festgestellt, daß die Mineralsäuren und Kalium-

bisulfat sich im allgemeinen nicht zur Festlegung gelber Farbstoffe auf Wolle eignen, da die gelben Farbtöne zum größten Teil verändert oder zum Verschwinden gebracht werden. Dagegen eignen sich Essigsäure und Weinsäure gut zu diesem Zwecke, da durch sie die gelben Farbtöne nicht oder nur unwesentlich verändert werden. Außerdem besitzt insbesondere die Essigsäure die Fähigkeit, die Eiweißstoffe, welche mit dem Farbstoff der Teigware in Lösung gehen und welche beim Verdampfen des Lösungsmittels, das zum Zweck der Ausfärbung unbedingt notwendig ist, sich ab scheiden, beim Erwärmen fast vollständig wieder in Lösung zu bringen. So wird also die Gefahr, daß durch Anlagerung gelber Kleberteilen an die Wolle ein scheinbar gefärbter Faden entsteht, durch die Essigsäure beseitigt.

Die natürlichen Farbstoffe Safran und Kurkuma färben die Wolle aus saurer Lösung, insbesondere aus essigsaurer Lösung nicht echt, da der sich ergebende schwachgelbe Faden beim Erhitzen in derselben verdünnten Säure, insbesondere in verdünnter Essigsäure, mißfarben oder gar entfärbt wird. Somit führt die Ausfärbung beim Vorhandensein der genannten natürlichen Farbstoffe behufs Unterscheidung von dem im Gries natürlich vorkommenden Farbstoffe nicht zum Ziele. Demnach müssen zu diesem Zwecke andere Reaktionen zur Anwendung kommen.

Auf Grund dieser Untersuchungen und Erfahrungen hat sich im hiesigen Laboratorium ein Verfahren herausgebildet, welches teilweise eine Zusammenfassung bereits bekannter Verfahren darstellt, teilweise aus einigen anderen Reaktionen besteht. Mit diesem Verfahren wurden bis jetzt durchweg befriedigende Ergebnisse erzielt; es wird wie folgt ausgeführt:

I. Vorprobe auf die Stärke der Färbung: 10 g der gepulverten Teigware werden mit Äther im Reagensglas geschüttelt; nach dem Absitzen der Teigware wird der Äther abgegossen. Dieses Ausziehen mit Äther wird mindestens 3—4-mal wiederholt, jedenfalls aber so oft, bis der Äther farblos bleibt. Das Teigwarenpulver wird auf Filtrierpapier getrocknet, in das Reagensglas zurückgegeben und mit 15 ccm 60%-igem Aceton oder 70%-igem Alkohol kräftig geschüttelt. Nachdem sich die Teigware abgesetzt hat, können aus der Färbung des Acetons annähernde Schlüsse auf die Stärke und Art der Teigwarenfärbung gezogen werden (siehe das Verfahren von Juckenack).

II. Vorprobe auf Azo- und ähnliche Farbstoffe: Geringe Mengen zerbröckelter Teigware werden in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet. Azo- und ähnliche Farbstoffe werden nach längstens 5 Minuten an einem deutlichen Farbenwechsel erkannt (siehe das Verfahren von Schmitz-Dumont).

III. Hauptprobe: Je nach der Stärke der Färbung werden 20—40 g möglichst fein gepulverter Teigware mit Äther so lange ausgezogen, bis der Äther farblos bleibt. Vorzüglich eignen sich hierzu die Soxhlet'schen Extraktionsapparate, welche auf einem elektrischen Heizapparat angebracht werden. Nach ungefähr 6 Stunden ist die Ausziehung beendet. Hierdurch werden die Fettmasse, der ätherlösliche Teil der Griesfarbstoffe und etwa vorhandener Eigelbfarbstoff entfernt. Die so behandelte Teigware wird auf Filtrierpapier getrocknet und darnach in einem Erlenmeyer-Kolben mit 120 ccm 60%-igem Aceton ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde lang kräftig geschüttelt; nach 12—24 Stunden hat sich die Teigmasse fest zusammengeballt und die überstehende Flüssigkeit kann gut filtriert werden. Von dem Filtrat werden 10—15 ccm getrennt weiter behandelt. Sowohl die Hauptmenge als auch der abgetrennte kleinere Teil des Filtrats dienen dazu zu entscheiden, ob die Gelbfärbung von

dem natürlichen Griesfarbstoff herrührt oder nicht. Beide Teile werden auf dem Wasserbade erhitzt und so von dem Aceton befreit. Es hinterbleibt in beiden Fällen eine wässrige Flüssigkeit mit ausgeschiedenen, zähen Bestandteilen, die den gelben Farbstoff mit niederschlagen.

1. Die größere Menge wird mit einem Überschuß verdünnter Essigsäure versetzt und verdünnt, wodurch die zähen Bestandteile sich fast klar lösen. Diese Lösung kann durch einige Tropfen Eisessig unterstützt werden. Die Flüssigkeit wird in einem Kölbchen mit einem kleinen, entfetteten Wollfaden im kochenden Wasserbad erhitzt. Der natürliche Farbstoff des Grieses bzw. sein in Äther unlöslicher Anteil, der hier ja allein noch in Betracht kommt, färbt den Wollfaden nicht echt. Es empfiehlt sich, jeden Wollfaden nach der Ausfärbung noch in reiner verdünnter Essigsäure zu erhitzen, um sich so in jedem Fall der etwa vorhandenen, echten Färbung zu vergewissern.

2. Zu der kleineren Menge des ursprünglichen Filtrats wird, nachdem auch hier das Aceton abgedampft ist, eine dem vorhandenen Wasser etwa gleiche Menge 95⁰/o-igen Alkohols gegeben. Nach dem Umrühren und schwachen Erwärmen lösen sich die zähen Bestandteile in diesem ungefähr 50⁰/o-igen Alkohol auf. Die Lösung wird zu vier gleichen Teilen in Reagensgläser gegeben; ein Teil dient als Vergleichsprobe, die anderen 3 Teile werden der Reihe nach mit 2—4 Tropfen verdünnter Salzsäure, Ammoniak und Zinnchlorürlösung versetzt, die letzte Probe wird darauf erhitzt. Der natürliche Farbstoff des Grieses bzw. sein in Äther unlöslicher Teil wird durch verdünnte Salzsäure entfärbt, durch Ammoniak bedeutend verstärkt und durch Zinnchlorürlösung auch beim Erhitzen nicht verändert. Diese Reaktionen wurden an 10 verschiedenen Mehlen und Griesen deutschen, französischen und ungarischen Ursprunges in gleichem Sinne beobachtet.

Im Anschluß hieran sei noch besonders auf das Verhalten des Safranfarbstoffes hingewiesen, welcher verhältnismäßig leicht zu einem Irrtum Anlaß geben kann. Der Safranfarbstoff wird durch verdünnte Salzsäure nur abgeschwächt, durch Ammoniak und Zinnchlorürlösung nicht verändert. Am besten werden diese Farbenreaktionen auf einer weißen Unterlage ausgeführt. In Fällen, wo eine aus stark gefärbten natürlichen Griesen hergestellte Teigware gleichzeitig schwach künstlich gefärbt ist, werden natürlich diese Farbenreaktionen in der Schärfe beeinträchtigt werden. Jedoch dürften etwa entstehende Unklarheiten für ein einigermaßen geübtes Auge, besonders dann, wenn der Griesfarbstoff zu direktem Vergleich herangezogen wird, verhältnismäßig leicht zu beseitigen sein. In zweifelhaften Fällen werden auch die Farbenreaktionen mit einer größeren Farbstoffmenge bzw. mit einem besonderen Acetonauszug, etwa aus 30 g der zuerst mit Äther behandelten Teigware vorgenommen werden können.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

L. Maquenne: Über das absolute Trocknen von Pflanzenstoffen. (Compt. rend. 1905, 141, 609—612.) — Pflanzenstoffe, die bei 110 oder 120° im Trockenschranke bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden, enthalten noch eine gewisse, von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängige Menge Feuchtigkeit, die erst entfernt wird, wenn man das Austrocknen im luftleeren Raum oder in trockener Luft vornimmt. In einer Reihe von Trocknungsversuchen an verschiedenen Stärke- und Ge-