

Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 10.

15. November 1908.

16. Band.

Alkalitätsbestimmungen von Fleischaschen und der Asche einiger Kaseinpräparate nach dem Fällungsverfahren von Farnsteiner.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 1. September 1908.]

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war der, die Anwendbarkeit der Alkalitätsbestimmung nach dem Farnsteiner'schen Fällungsverfahren¹⁾ zum Nachweis von Zusätzen von Salzen zum Fleisch zu prüfen.

Zunächst wurde das Verfahren an einigen Salzen sowie an Fleischasche nachgeprüft und darauf die Alkalitätsbestimmung bei aus frischem Fleisch und trockenem Fleischpulver direkt erhaltener sowie nach Zusätzen von verschiedenen Salzen zum Fleisch hergestellter Asche vorgenommen.

Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht Sauerstoff = 16 zugrunde gelegt.

Die Inversion der Salze bezw. der Aschen durch einstündiges gelindes Kochen mit Salzsäure wurde der einfacheren Ausführung wegen im Stickstoffkolben mit aufgesetztem etwa 1 m langem Glasrohr ausgeführt.

Bei diesem Verfahren ergab die Alkalitätsbestimmung die gleichen Werte, wenn $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zur Anwendung gelangte oder dieselbe auf fast ihr doppeltes Volumen verdünnt wurde. Auch bei der Inversion mit einer ebenso verdünnten Salzsäure im offenen Stickstoffkolben ohne aufgesetztes Kühlrohr wurden dieselben Alkalitätswerte erhalten. Eine solche Verdünnung der $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure kann z. B. eintreten, wenn zur Alkalitätsbestimmung nur gerade ausreichende Aschenmengen hergestellt, in der Platinschale in einem bestimmten Volumen $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure gelöst und mit einem fast ebenso großen Volumen destillierten Wassers in den Inversionskolben übergeführt werden, oder wenn bestimmte Mengen von wässrigen Lösungen mit bekanntem Gehalt an Salzen mit einem etwas größeren Volumen von $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure zum Zwecke der Inversion versetzt werden.

Wurden jedoch die trocknen Mineralstoffe nur mit einem Zusatz von 20 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure ohne Verdünnung derselben im offenen Stickstoffkolben eine Stunde invertiert, so trat Säureverlust ein. Es ist deshalb sicherer, die Inversion bei Verwendung von Glaskolben stets mit aufgesetztem Kühlrohr vorzunehmen.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 305.

I. Prüfung des Verfahrens.**A. Bestimmung der Alkalität von einigen Salzen.**

Zur Untersuchung gelangten wasserfreies Dinatriumphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumcarbonat.

Das wasserfreie Dinatriumphosphat wurde erhalten durch Trocknen von kristallisiertem Dinatriumphosphat bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz, das Natriumpyrophosphat durch Vortrocknen des kristallisierten Dinatriumphosphats bei 110°C und darauf folgendes gelindes Glühen unter Anwendung einer durchlochten Asbestplatte als Schutzvorrichtung zum Abhalten der Verbrennungsgase, welche auch stets bei der Herstellung von Aschen benutzt wurde.

Das Natriumcarbonat wurde durch Erhitzen von kristallisiertem Natriumbicarbonat im Trockenschrank bei 180°C bis zur Gewichtskonstanz gewonnen.

Abgewogene Mengen der Salze wurden zu bestimmtem Volumen in destilliertem Wasser gelöst und genau abgemessene Mengen (je 15 ccm) der Lösungen für die Alkalitätsbestimmungen verwendet. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen waren folgende:

Tabelle I.
Alkalität für 1 g der Salze.

| Bezeichnung der Salze | Berechnet | G e f u n d e n | | | |
|---|-----------|-----------------------|---|------------------|---|
| | | a) Fällungsverfahren | | | b) direktes Verfahren ohne Erhitzen |
| | | nach der Inversion | nach 2 Minuten dauerndem Erhitzen | ohne Erhitzen | |
| Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4) | — 7,03 | — | — | —7,02 | +7,12 |
| Natriumpyrophosphat ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) | — 7,51 | —7,38 | — | —0,05 | +7,53 |
| Natriumcarbonat (Na_2CO_3) | +18,85 | — | +18,84 | — | — |

Die nach dem Fällungsverfahren erhaltenen Alkalitätswerte lagen demnach sowohl bei den Phosphaten, wie bei dem Natriumcarbonat nahe bei den berechneten. Beim Pyrophosphat lag die nach dem Fällungsverfahren ohne Erhitzen gefundene Alkalität entsprechend der neutralen Beschaffenheit des Salzes nahe bei ± 0 .

B. Zusammensetzung von Fleischasche und aus derselben berechnete Alkalität.

Um für eine Reihe von Versuchen ein gleichmässiges Material zur Verfügung zu haben, wurde eine größere Menge von frischem, ausgesucht magerem Rindfleisch mit der Hackmaschine zerkleinert, im Trockenschrank bei 110°C getrocknet, zu Pulver zerrieben, nach gründlichem Durchmischen nochmals getrocknet und in einem gut schließenden Glasgefäß aufbewahrt. Das Fleischpulver enthielt 1,09 % Wasser und 4,225 % Asche.

Die für die Versuche verwendete Asche wurde durch Verkohlen einer größeren Menge des Fleischpulvers in einer Platinschale, Auslaugen mit heißem Wasser, Verbrennen des aschenfreien Filters mit der Kohle, Hinzugeben und Eindampfen des wässerigen Auszuges mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonatlösung und gelindes Glühen des Rückstandes erhalten. Sie wurde gepulvert, gründlich durchgemischt im geschlossenen Wägegläschen aufbewahrt und vor dem Abwägen für die Alkalitäts-

Tabelle III.

| Bezeichnung der Säuren | Direkt hergestellte Asche | | Nach einem Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat hergestellte Asche | |
|----------------------------|---------------------------|----------------------|---|----------------------|
| | % der Asche | % des Fleischpulvers | % der Asche | % des Fleischpulvers |
| Phosphorsäure (P_2O_5) | 38,81 | 1,649 | 39,19 | 1,665 |
| Schwefelsäure (SO_3) | 2,02 | 0,086 | 6,05 | 0,257 |
| Chlor (Cl) | 5,84 | 0,25 | 8,35 | 0,355 |

Nach diesen Befunden hat sich in der mit einem Zusatz von Natriumcarbonat hergestellten Fleischasche gegenüber der ohne Zusatz erhaltenen Asche eine im Verhältnis zu den vorhandenen Mengen bedeutende Erhöhung des Schwefelsäure- und Chlorgehaltes ergeben, und auch der Phosphorsäuregehalt wurde, wenn auch nur in geringem Maße, bei der Veraschung mit Natriumcarbonat erhöht gefunden. Insgesamt sind beim Veraschen mit einem Zusatz von Natriumcarbonat 6,92% der ohne Zusatz erhaltenen Asche an Mineralsäuren mehr erhalten worden als beim direkten Veraschen des Fleischpulvers.

II. Alkalitätsbestimmungen von direkt oder nach dem Zusatz von Salzen hergestellten Fleischaschen.

A. Aus frischem mageren Rindfleisch direkt hergestellte Asche.

Es wurden 5 verschiedene Sorten ausgesucht mageren frischen Rindfleisches untersucht. Die angegebenen Werte stellen die Mittelwerte von je zwei Bestimmungen dar, deren Ergebnisse nur sehr wenig voneinander abwichen.

Die Asche wurde aus größeren Mengen des mit der Hackmaschine zerkleinerten Fleisches in gleicher Weise hergestellt, wie es bei dem Fleischpulver angegeben ist, und die für die Alkalitätsbestimmungen angewandten Aschenmengen wurden nach nochmaligem gelindem Glühen im Platintiegel direkt in den für die Inversion benutzten Stickstoffkolben gewogen und mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure invertiert.

Bei der Fleischprobe No. 5 wurde sowohl in der angegebenen Weise verfahren, als auch eine bestimmte Fleischmenge (20 g) verascht, die ganze Asche in der Platinschale in 20 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure gelöst, mit 15 ccm destillierten Wassers in den Stickstoffkolben übergeführt und invertiert. Auch hier stimmten die erhaltenen Alkalitätswerte fast genau überein. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle IV.

| Fleischprobe No. | Alkalität für 1 g Asche | | | Alkalität für 100 g Fleisch (Fällungsverfahren nach der Inversion) |
|---------------------|---|------------------------------------|---|---|
| | Fällungsverfahren nach der Inversion | Fällungsverfahren ohne Erhitzen | Direktes Verfahren (Indikator Methyl- orange) | |
| 1 | — 4,42 | — 0,60 | + 6,62 | etwa — 5,3 |
| 2 | — 4,37 | — | — | „ — 5,2 |
| 3 | — 5,04 | — | — | „ — 6,0 |
| 4 | — 4,62 | — | — | „ — 5,5 |
| 5 | — 5,55 | — | — | „ — 6,7 |

Die bei den untersuchten Fleischproben nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwankenden Alkalitätswerte ergaben demnach einen Mittelwert von etwa —5 für 1 g Fleischasche.

Nimmt man den Aschengehalt des frischen mageren Rindfleisches zu 1,2 % an, so ergibt sich aus den Versuchen No. 1 bis 5 für 100 g der untersuchten Fleischproben eine normale Alkalität von etwa —5,2 bis —6,7, im Mittel von etwa —6. Da es sich stets um ausgesucht mageres Rindfleisch handelte, so kann hierbei der geringe Fettgehalt des Fleisches in Anbetracht der natürlichen Schwankungen des Wassergehaltes vernachlässigt werden.

B. Aus frischem magerem Rindfleisch bzw. aus Rindfleischpulver nach dem Zusatz von Salzen hergestellte Asche.

Zu diesen Versuchen wurde das zerkleinerte gründlich durchgemischte Rindfleisch Nr. 5 von den vorstehend unter A mitgeteilten Versuchen verwendet, welches einen Aschengehalt von 1,20 % und eine Alkalität für 1 g der Asche von —5,55 besaß. Es wurde nach dem Zusatz von einigen Tropfen Chloroform in einem dicht geschlossenen Glasgefäß im Eisschrank aufbewahrt und hielt sich während der Dauer der Versuche, ohne zu verderben. Ferner wurde das bei den Versuchen unter I B verwendete Rindfleischpulver mit einem Aschengehalt von 4,225 % und einer Alkalität für 1 g der Asche von —4,50 benutzt.

Die Zusätze von Salzen wurden in der Weise vorgenommen, daß entweder genau abgemessene Mengen von Lösungen mit bekanntem Gehalt an den betreffenden Salzen, oder abgewogene Mengen der Salze und etwas Wasser zu bekannten Mengen des Fleisches bzw. des Fleischpulvers hinzugegeben und gründlich durchgemischt wurden. Die Massen wurden darauf getrocknet und verascht.

Auch hier wurden die Alkalitätsbestimmungen stets mehrfach ausgeführt und gute Übereinstimmungen erhalten. Insbesondere ergaben die Versuche mit der nur mit einem Kochsalzzusatz hergestellten Fleischasche bei verschiedener Art der Ausführung sehr nahe beieinander liegende Alkalitätswerte. Hierbei wurde zuweilen eine bestimmte Fleischmenge mit einem bekannten Kochsalzzusatz verascht und die erhaltene Gesamtasche zur Alkalitätsbestimmung verwendet, zuweilen auch aus einer größeren Fleischmenge mit einem entsprechenden Kochsalzzusatz die Asche hergestellt und ein bestimmter Anteil der erhaltenen Gesamtasche zur Alkalitätsbestimmung angewandt. Auf die erstere Art der Ausführung beziehen sich die entsprechenden Zahlen der Tabelle.

Es wurden die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Befunde erhalten.

Tabelle V.

| Versuch Nr. | Angewandte Substanz | Zusatz von wasserfreiem | | | | Gewogenes Aschengemenge | Berechnete Summe der Fleischasche und der Zusätze | Alkalität | | | Wahrscheinliche Alkalität für 1 g Fleischasche, berechnet unter Berücksichtigung des Mehrbetrages an Fleischasche beim Veraschen mit Natriumcarbonat | Alkalität für 100 g Fleisch berechnet |
|-------------|---------------------|-------------------------|--------------|--|-------------------|-------------------------|---|------------------------------|----------------------------|--|--|---------------------------------------|
| | | Natriumcarbonat | Chlornatrium | Natriumbenzoat | Dinatriumphosphat | | | des gewogenen Aschengemenges | für 1 g des Aschengemenges | für 1 g Fleischasche, berechnet für die ohne Zusatz erhaltene Fleischasche | | |
| 1 | 10 g Fleisch | 0,100 g | — | — | — | 0,2090 g | 0,2200 g | +0,94 | +4,50 | -7,86 | etwa -7,3 | +9,4 |
| 2 | 20 g Fleisch | — | 1,1934 g | — | — | 1,4210 g | 1,4334 g | -0,90 | -0,63 | -3,75 | — | -4,5 |
| 3 | 10 g Fleisch | 0,100 g | 0,5967 g | — | — | 0,8020 g | 0,8167 g | +0,94 | +1,17 | -7,86 | etwa -7,3 | +9,4 |
| 4 | 2 g Fleisch-pulver | 0,118 g | — | — | — | 0,1960 g | 0,2025 g | +1,66 | +8,46 | -6,66 | etwa -6,2 | etwa +23,6 etwa +23,9 etwa -17 |
| 5 | 2 g Fleisch-pulver | | | | | | | | | | etwa -6,0 | |
| 6 | 2 g Fleisch-pulver | — | — | 0,321 g (entsprechend 0,118 g Na_2CO_3) | 0,1203 g | 0,1980 g | 0,1972 g | -1,20 | -6,06 | — | — | |

Über die in Tabelle V verzeichneten Befunde ist folgendes zu bemerken:

Zu Versuch 1. Zusatz von Natriumcarbonat.

Der Fehlbetrag von 0,011 g an den gewogenen Mineralstoffen gegenüber der berechneten Summe dürfte im wesentlichen durch die teilweise Austreibung von Kohlensäure durch die überschüssige Phosphorsäure der in dem Fleisch enthaltenen sauren Phosphate verursacht sein.

Wie nach den Versuchen unter I zu erwarten war, hat sich beim Veraschen mit Natriumcarbonat eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der auf die Mineralbestandteile des Fleisches entfallenden negativen Alkalität gegenüber der Alkalität der direkt hergestellten Fleischasche ergeben.

Die auf 1 g Fleischasche entfallenden Alkalitätswerte berechnen sich, wie folgt:

| | |
|---|------------------|
| 0,2090 g Asche hatten | +0,94 Alkalität |
| 0,1000 g Na_2CO_3 haben | +1,884 " |
| 0,1200 g Fleischasche ohne Zusatz | -0,944 Alkalität |
| 1 g " " " | -7,86 " |

Diese Berechnung setzt allerdings voraus, dass kein Alkaliverlust beim Veraschen eintritt. Da jedoch, was schon von Farnsteiner nachgewiesen ist und durch die entsprechenden Versuche unter IC bestätigt gefunden wurde, beim Veraschen mit überschüssigem Natriumcarbonat die Summe der Mineralsäuren der Asche nicht unerheblich höher gefunden wird als beim direkten Veraschen, und zwar nach den diesseitigen Versuchen um rund 7 % der beim direkten Veraschen erhaltenen Fleischasche, so

entspricht die auf die angewandte Fleischasche entfallende negative Alkalität von 0,944 tatsächlich einer größeren Aschenmenge als 0,12 g, und zwar etwa 0,128 g Asche, und die wahrscheinliche Alkalität für 1 g der Mineralbestandteile des Fleisches dürfte daher hier etwa —7,3 betragen. Die so gefundene Erhöhung der negativen Alkalität belief sich demnach unter den vorliegenden Umständen für 1 g Fleischasche auf etwa 1,8.

In Übereinstimmung hiermit wurde die positive Alkalität für 1 g des Aschengemenges niedriger gefunden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | |
|---------------------------------------|----------------------------|
| 0,12 g Fleischasche hatten | —0,666 Alkalität |
| 0,10 g Na_2CO_3 haben | +1,884 „ |
| 0,22 g Aschengemenge | +1,218 Alkalität |
| 1 g „ | +5,54 berechnete Alkalität |
| | +4,50 gefundene „ |

Die für 1 g des Aschengemenges gefundene Alkalität von +4,50 ist also um 1,04 niedriger ausgefallen, die negative Alkalität der Mineralbestandteile des Fleisches daher beim Veraschen mit überschüssigem Natriumcarbonat stärker zur Geltung gekommen, was auch schon aus der für 1 g der reinen Fleischasche berechneten Alkalität hervorgeht. Diese Erscheinung dürfte besonders darauf zurückzuführen sein, daß der Überschuß an Phosphorsäure durch das Alkali gebunden wird und daher nicht mehr imstande ist, Chlor und Schwefelsäure auszutreiben wie beim Veraschen ohne Alkalizusatz.

In gleicher Weise lassen sich die entsprechenden Beobachtungen bei den Versuchen No. 3, 4 und 5 erklären.

Zu Versuch 2. Zusatz von Chlornatrium.

Das verwendete Kochsalz erwies sich als sehr rein; es enthielt außer 99,45 % Chlornatrium nur etwas Feuchtigkeit.

Der Versuch ergibt, daß ein Zusatz von Kochsalz ähnlich wirkt wie ein Alkalizusatz; die negative Alkalität wird verhältnismäßig stark herabgesetzt. Entsprechende Ergebnisse wurden auch nach dem Veraschen von Rindfleischpulver mit einem Zusatz von Kochsalz erhalten. Diese Befunde dürften durch eine stärkere Austreibung von Chlor durch die überschüssige Phosphorsäure der Mineralbestandteile des Fleisches beim Veraschen mit den verhältnismäßig großen Mengen des zugesetzten Kochsalzes als beim Veraschen ohne Zusatz bedingt sein.

Bei der Berechnung der Alkalität auf 100 g Fleisch macht sich diese Erniedrigung der negativen Alkalität sehr deutlich bemerkbar. Im vorliegenden Falle berechnet sich die gefundene Alkalität für 100 g des Fleisches nach verschiedenen Versuchen zu etwa —4,5 gegen —6,7 bei dem ursprünglichen Fleisch. Die Herabsetzung der negativen Alkalität der Fleischasche durch den Kochsalzzusatz betrug, auf 100 g Fleisch abzüglich des Kochsalzzusatzes berechnet, demnach 2,2, und die auf 100 g Fleisch berechnete mittlere Alkalität dürfte etwa —3,8 betragen.

Es empfiehlt sich deshalb, bei vorhandenem Kochsalzzusatz zum Fleisch eine gefundene negative Alkalität der Asche auf 100 g Fleisch zu berechnen, um einen Anhalt zu gewinnen, ob etwa noch sonstige mineralische Zusätze außer Kochsalz in Frage kommen. Bei der Beurteilung ist mit der Erniedrigung der ursprünglichen negativen Alkalität durch den Kochsalzzusatz zu rechnen.

Zu Versuch 3. Gleichzeitiger Zusatz von Natriumcarbonat und Chlornatrium.

Aus 10 g Fleisch mit Zusätzen von 0,1 g Natriumcarbonat und 0,5967 g Chlornatrium wurden 0,802 g Asche erhalten, entsprechend 0,209 g eines Gemenges von Fleischasche und Natriumcarbonat nach dem Versuch 1.

Da das verwendete Fleisch einen Aschengehalt von 1,2% besaß, so würde die Summe der Mineralbestandteile 0,8167 g betragen. Der Gewichtsverlust beim Veraschen betrug demnach 0,0147 g, war also beim gleichzeitigen Zusatz von Natriumcarbonat und Kochsalz verhältnismäßig größer als beim alleinigen Zusatz des ersteren, welcher Umstand wahrscheinlich durch die Verflüchtigung von etwas Chlornatrium neben der Austreibung eines Teils der Kohlensäure bei der Herstellung der verhältnismäßig großen Aschenmenge, wobei ein längeres Glühen erforderlich war, verursacht worden ist.

Die Erhöhung der auf 1 g Fleischasche entfallenden negativen Alkalität gegenüber derjenigen der ohne Zusatz hergestellten Fleischasche betrug hier ebenso wie beim Veraschen mit alleinigem Zusatz von Natriumcarbonat etwa 1,8, und ebenso wie bei dem Versuch 1 berechnet sich die Alkalität für 1 g eines Gemenges von Fleischasche und Natriumcarbonat zu $+4,50$, die Alkalität für 100 g Fleisch zu $+9,4$. Beim Zusatz von Natriumcarbonat zu dem mit einem Kochsalzzusatz versehenen Fleisch entsprechen daher die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung denjenigen der nur mit einem Zusatz von Natriumcarbonat zum Fleisch erhaltenen Asche.

Zu Versuch 4. Aus Rindfleischpulver nach einem Zusatz von Natriumcarbonat hergestellte Asche.

Die Alkalität für 1 g der ohne Zusatz gewonnenen Asche des Rindfleischpulvers betrug $-4,50$. Die erhaltenen Ergebnisse waren demnach bezüglich der gefundenen Alkalität des Aschengemenges und der Erhöhung der wahrscheinlichen negativen Alkalität der reinen Fleischasche, welche um etwa 1,7 höher gefunden wurde als bei der ohne Zusatz hergestellten Asche, ähnliche wie bei dem Versuch 1.

Zu Versuch 5. Aus Rindfleischpulver nach einem Zusatz von Natriumbenzoat hergestellte Asche.

Da als Zusätze zum Fleisch auch Alkalisalze organischer Säuren in Frage kommen können, wie dies z. B. bei der Verwendung von sogenannten Hacksalzen, die häufig Natriumbenzoat enthalten, bei der Herstellung von Hackfleisch der Fall ist, so wurde auch die Alkalität der nach einem Zusatz von Natriumbenzoat zum Fleischpulver erhaltenen Asche festgestellt.

Das verwendete bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Natriumbenzoat ergab 36,74% Asche, während das wasserfreie Salz theoretisch 36,81% Natriumcarbonat entspricht. Für 1 g der Asche des Salzes wurde die Alkalität zu $+18,84$ gefunden. Sie stimmte demnach gut mit der berechneten Alkalität des Natriumcarbonats von $+18,85$ überein.

Die Ergebnisse der Alkalitätsbestimmung bei der aus dem Fleischpulver nach einem Zusatz von Natriumbenzoat hergestellten Asche wichen nicht wesentlich von denen des Versuchs 4 ab, bei dem ein Zusatz von Natriumcarbonat stattgefunden hatte.

Der Zusatz von beim Veraschen Alkalicarbonat ergebenden Salzen organischer Säuren zum Fleisch beeinflusst hiernach die Alkalität der Asche in derselben Weise wie ein direkter Zusatz von Alkalicarbonat.

Zu Versuch 6. Zusatz von Dinatriumphosphat.

Hier wurde ein anderes Dinatriumphosphat verwendet als dasjenige, mit welchem die unter IA mitgeteilten Versuche mit diesem Salz angestellt wurden.

6 g krystallisiertes Dinatriumphosphat ergaben beim Trocknen bei 110°C 2,406 g des wasserfreien Salzes. Die Alkalität für 1 g des letzteren wurde nach dem Fällungsverfahren zu $-6,98$ ermittelt, während die Berechnung für 1 g reines wasserfreies Dinatriumphosphat eine Alkalität von $-7,03$ ergibt. Für 1 g des aus dem verwendeten Dinatriumphosphat beim Glühen entstehenden Pyrophosphats ist hiernach eine Alkalität von $-7,46$ anzunehmen.

Der Versuch hat ergeben, daß beim Zusatz von verhältnismäßig recht reichlichen Mengen von Dinatriumphosphat zum Fleischpulver bzw. zum Fleisch die negative Alkalität für 1 g des Aschengemenges gegenüber derjenigen der ohne Zusatz hergestellten Fleischasche ($-4,50$) nur mäßig erhöht war und ebenso wie die Höhe des erhaltenen Aschengemenges nur unerheblich von dem theoretisch zu erwartenden Werte abweicht.

Bei der Berechnung der gefundenen Alkalität auf 100 g Fleisch, welche einen Wert von -17 ergibt, zeigt sich jedoch bei diesem Zusatz eine sehr bedeutende Erhöhung gegenüber der normalen negativen Alkalität der reinen Fleischasche, sodaß sich bei dieser Art der Berechnung schon mäßige Zusätze von Dinatriumphosphat zu erkennen geben werden.

Bei gleichzeitigen Zusätzen von Diphosphat und Alkalicarbonaten bzw. Alkalisalzen organischer Säuren, welche z. B. bei der Verwendung der sogenannten Hacksalze in Frage kommen können, oder von Erdalkalien können sich bei der Verwendung von verhältnismäßig geringen Mengen der alkalischen Zusätze die Alkalitätswerte allerdings derart ausgleichen, daß eine normale negative Alkalität für 1 g der Asche erhalten wird. Jedoch auch in solchen Fällen wird meistens eine in Anbetracht der durchschnittlichen normalen Höhe des Aschengehaltes des mageren Rindfleisches, welcher bei einem Wassergehalt des Fleisches von etwa 75% zu etwa 1,2% anzunehmen sein dürfte, eine erhebliche Erhöhung des Aschengehalts gefunden werden, da derartige Salzgemische dem Fleisch gewöhnlich in verhältnismäßig reichlichen Mengen zugesetzt zu werden pflegen; denn häufig wird dem Hackfleisch bis zu 1% und mehr an Hacksalzen zugesetzt. Ferner wird auch in derartigen Fällen bei normaler Alkalität für 1 g Asche die Alkalität für 100 g Fleisch immer noch erheblich erhöht erscheinen.

Es kann auch bei gleichzeitigem Vorliegen von Diphosphat- und alkalischen Zusätzen zum Fleisch der Fall eintreten, daß die Alkalität für 100 g Fleisch normal gefunden wird; dann wird jedoch die auf 1 g Asche entfallende negative Alkalität erheblich erniedrigt sein. Hieraus sowie aus der Erhöhung des Aschengehalts wird dann auf die Gegenwart der Zusätze geschlossen werden können. Es empfiehlt sich daher, in derartigen Fällen die Alkalität sowohl für 1 g Asche wie für 100 g Fleisch zu berechnen.

Bei unter Berücksichtigung des Wasser- und Fettgehaltes des Fleisches wesentlich erhöhtem Aschengehalt wird es stets angebracht erscheinen, auch eine Bestimmung

des Kochsalzgehaltes der Asche auszuführen und bei einem etwaigen Überschuß an Kochsalz über den normalen Kochsalzgehalt der Fleischasche von rund 7,7%¹⁾ bei der Beurteilung der gefundenen Alkalität zu beachten, daß ein erheblicher Kochsalzzusatz, falls nicht gleichzeitig ein Zusatz von überschüssigem Alkali stattgefunden hat, die Alkalität der Fleischasche nach den Versuchen unter II B 2 wesentlich beeinflussen kann.

Zusätze neutraler anorganischer Salze werden im allgemeinen die negative Alkalität für 1 g der Gesamtasche herabsetzen, jedoch die Alkalität für 100 g Fleisch nicht verändern.

Zusätze von Salpeter, welcher beim Veraschen mit organischen Substanzen Alkalicarbonat bildet, oder von schwefligsaurem Natrium sowie Borsäure oder deren Salzen zum Fleisch dürften bei den Alkalitätsbestimmungen störend wirken, ihre Höhe kann jedoch durch eine der bekannten analytischen Methoden ermittelt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte naturgemäß nur ein beschränkter Teil der in Betracht kommenden bzw. möglichen Zusätze von Salzen zum Fleisch berücksichtigt werden. In besonderen Fällen dürften sich daher weitere vergleichende Versuche mit entsprechenden Zusätzen zum Fleisch empfehlen, um Anhaltspunkte für die Beurteilung derartiger Fleischproben auf Grund der Alkalitätsbestimmung zu erhalten.

Ergebnisse der Versuche.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich kurz dahin zusammenfassen, daß die von Farnsteiner in seiner Arbeit über den wahren Alkalitätswert der Aschen¹⁾ erhaltenen Ergebnisse, soweit sie hier zur Nachprüfung gelangten, bestätigt gefunden wurden. Die nach dem Fällungsverfahren gefundenen Alkalitätswerte der untersuchten Salze entsprachen der nach ihrer Zusammensetzung zu erwartenden Alkalität und wichen nur unwesentlich von den berechneten Werten ab. Auch bei der Fleischasche ergab die nach dem Fällungsverfahren bestimmte Alkalität einen sehr nahe bei der aus ihrer Zusammensetzung berechneten Alkalität liegenden Wert.

Die nach dem direkten Verfahren bestimmte Alkalität fällt bei einem Gehalt der Asche an Phosphaten sehr viel zu hoch nach der positiven Seite aus und zwar bei der Anwendung von Methylorange als Indikator stärker als beim Tüpfeln auf Lackmuspapier, wie aus den weiter hinten mitgeteilten Alkalitätsbestimmungen von Aschen eiweißhaltiger diätetischer Nahrungsmittel hervorgeht. Das direkte Verfahren kann selbst bei in Wirklichkeit vorhandener negativer Alkalität, wie beim Dinatriumphosphat, und auch bei neutralen Salzen, wie Natriumpyrophosphat, sowie bei neutralen bzw. nach der Inversion eine negative Alkalität zeigenden Aschen stark positive Werte ergeben. Bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali neben Phosphaten kann daher ein erheblich höherer Gehalt an dem ersteren, als er tatsächlich vorhanden ist, und beim Fehlen von überschüssigem Alkali selbst die Gegenwart desselben vorgetäuscht werden.

Die Alkalität für 1 g der durch direktes Veraschen hergestellten normalen Fleischasche wurde im Mittel zu etwa —5, für 100 g Fleisch zu etwa —6 gefunden.

¹⁾ Nach J. König's Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 2, 424 enthält die Fleischasche im Mittel 4,66 % Chlor.

²⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 305.

Bei starkem Zusatz von Kochsalz zum Fleisch wird die negative Alkalität der dem Fleisch entstammenden Asche erniedrigt.

Beim Veraschen mit einem Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat findet besonders infolge der Verhinderung der teilweisen Austreibung von Chlor und Schwefelsäure eine Erhöhung der Menge der in der Gesamtasche enthaltenen Mineralbestandteile des Fleisches gegenüber derjenigen ohne Zusatz erhaltener Fleischasche statt. Da hierbei die negative Alkalität der überschüssigen Phosphorsäure der sauren Phosphate des Fleisches bei der Alkalitätsbestimmung stärker zur Geltung kommt, so wird die in dem alkalischen Aschengemenge auf die vorhandenen Mineralbestandteile des Fleisches entfallende negative Alkalität auch bei gleichzeitig vorliegendem starken Kochsalzzusatz erhöht. Diese Erhöhung betrug für 1 g der Mineralbestandteile des Fleisches gegenüber der negativen Alkalität der durch direkte Veraschung ohne jeden Zusatz hergestellten Fleischasche etwa 1,8.

Die Bestimmung der Alkalität der Asche nach dem Fällungsverfahren in Verbindung mit der Bestimmung des Wasser-, Fett- und Aschengehaltes des Fleisches kann unter Berücksichtigung eines etwaigen Kochsalzzusatzes Aufschluß über etwaige sonstige Zusätze von Salzen zum Fleisch und bei stärkeren derartigen Zusätzen unter Umständen auch über die annähernde Höhe derselben geben.

Im allgemeinen empfiehlt es sich, die Bestimmung der Alkalität mit der direkt unter Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßregeln hergestellten Asche auszuführen und die Alkalität auf 1 g Asche bzw. auf 100 g Fleisch zu berechnen.

III. Alkalitätsbestimmungen von aus Casein und casein- bzw. eiweißhaltigen Präparaten hergestellter Asche.

Aus gegebener Veranlassung war es im Anschluß an die oben mitgeteilten Versuche von Interesse, die Alkalitätsbestimmung auch bei der Asche von verschiedenen aus Casein hergestellten bzw. caseinhaltigen diätetischen Nahrungsmitteln vorzunehmen.

A. Selbst hergestelltes Casein.

Als Vergleichsmaterial behufs Feststellung der Alkalität der Asche von auf verschiedene Art gewonnenem Casein wurde zunächst Casein aus Magermilch hergestellt und zwar sowohl durch Erhitzen der Milch mit Essigsäure (zu je 100 ccm Milch wurden 4 ccm 20%ige Essigsäure hinzugegeben und 4 Minuten bei 70—75° C erhitzt) als auch durch halbstündiges Erwärmen der Milch mit einer kleinen Menge Labpulver bei 30° C. Das verwendete Labpulver besaß nur einen sehr geringen Gehalt an Mineralbestandteilen, welche alkalisch reagierten und im wesentlichen aus löslichen Phosphaten bestanden.

Die überstehende Flüssigkeit wurde durch ein Koliertuch gegossen, von dem abgeschiedenen Casein möglichst abgepreßt, das letztere dreimal mit einer größeren Menge Leitungswasser aufgeschwemmt, nach dem Absetzen wieder abgepreßt, getrocknet, gepulvert, nochmals bei 105° C getrocknet und in geschlossenen Gläsern aufbewahrt. Beide Sorten des so hergestellten Caseinpulvers zeigten nach dem Trocknen ein gelbliches Aussehen.

Die Bestimmungen der Asche und ihrer Alkalität ergaben folgendes:

Tabelle VI.
Alkalität für 1 g Asche.

| Herstellung des Caseins | Asche % | Fällungs- verfahren nach der Inversion | Fällungs- verfahren ohne Erhitzen | Direktes Verfahren | |
|--------------------------|---------|--|---|---------------------------|----------------------|
| | | | | Indikator Methylorange | Indikator Lackmus |
| Mit Essigsäure gefällt . | 1,02 | — 21,69 | (— 1,60) | (— 1,15) | — |
| Mit Labpulver gefällt . | 6,79 | — 0,92 | ± 0 | + 11,46 | + 8,25 |

Die Asche des durch Fällung mit Essigsäure erhaltenen Caseins bildete eine klare, glasige, geschmolzene Masse; welche auf Lackmuspapier stark sauer reagierte.

Da sie sich bei einem Versuche der Alkalitätsbestimmung nach der Inversion selbst bei einstündigem Kochen mit $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure nur unvollständig löste, wurde die Alkalitätsbestimmung bei der durch Veraschen einer abgewogenen Menge des Caseins mit einem bekannten Zusatz von überschüssigem reinem Natriumcarbonat hergestellten Asche ausgeführt, wobei sich diese als in der angewandten $\frac{1}{2}$ N.-Salzsäure völlig löslich erwies. Der in der Tabelle angegebene Alkalitätswert von —21,69 bezieht sich auf 1 g der ohne Zusatz erhaltenen Asche. Nach diesem Wert sowie nach der saueren Reaktion der direkt hergestellten Asche auf Lackmuspapier dürfte dieselbe im wesentlichen aus Metaphosphaten bestehen und daneben noch einen Überschuß von freier Phosphorsäure bezw. Metaphosphorsäure enthalten.

Auch die nach dem Fällungsverfahren ohne Erhitzen, sowie nach dem direkten Verfahren bei der ohne Zusatz hergestellten Asche erhaltenen Alkalitätswerte dürften besonders in Anbetracht des Umstandes, daß hierbei stets nur ein kleiner Teil der angewandten Asche in Lösung ging, für einen Gehalt der Asche an freier Säure sprechen und deren Gegenwart auf die Gewinnung des Caseins durch Füllen mit Essigsäure zurückzuführen sein.

Die Asche des mit Labpulver gefällten Caseins bestand im wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk und zeigte neutrale Reaktion gegen Lackmus, dagegen eine geringe negative Alkalität nach dem Fällungsverfahren nach vorangegangener Inversion.

B. Caseinhaltige Nahrungsmittel.

Die Untersuchung von einigen caseinhaltigen Nährpräparaten ergab die in der folgenden Zusammenstellung mitgeteilten Befunde.

Tabelle VII.
Alkalität für 1 g Asche.

| Bezeichnung | Asche % | Fällungsverfahren | | | Direktes Verfahren | |
|---|------------|-----------------------|------------------|--|---------------------------|----------------------|
| | | Nach der Inversion | Ohne Erhitzen | Nach 2 Mi- nuten dauerndem Kochen | Indikator Methylorange | Indikator Lackmus |
| 1. Plasmon, Siebold's Milcheiweiß | 7,85 | + 3,95 | — | + 3,97 | + 13,07 | + 12,04 |
| 2. Nutrose, lösliches Milcheiweiß der Farb- werke Meister, Lucius & Brüning, Höchst a.M. | 3,40 | — 2,80 | ± 0 | — | + 9,48 | + 7,48 |
| 3. Eucasin, Deutsche Hartspirituswerke und Chemikalienfabrik A.-G. Berlin W. | 4, 0 | — 0,96 | ± 0 | — | + 5,47 | + 4,52 |
| 4. Galaktogen von Thiele & Holzhausen, Barleben | 7,30 | + 15,66 | — | + 15,77 | + 22,12 | + 21,43 |
| 5. Sanatogen, Bauer & Co., Berlin, Sanato- gen-Werke | 4,92 | — 14,40 | — | — | + 2,40 | + 0,73 |

Das Plasmon stellte ein feines, gelbes, geruchloses und fast geschmackloses Pulver dar, welches sich in Wasser beim Erwärmen mit alkalischer Reaktion löste.

Die Asche reagierte stark alkalisch, enthielt reichlich Kalk und Phosphorsäure und gab, mit Salzsäure übergossen, etwas Kohlensäureentwicklung. Magnesia war nicht nachweisbar.

Nach der Höhe des Aschengehaltes kann mit Lab gefälltes Casein zur Herstellung des Plasmons Verwendung gefunden haben. Da die Asche des mit Lab aus Magermilch gefällten Caseins, wie die entsprechenden Versuche ergaben, eine wenn auch nicht hohe negative Alkalität besitzt, so dürfte aus der nach dem Fällungsverfahren gefundenen positiven Alkalität der Asche auf die Gegenwart von überschüssigem Alkali in dem Präparat zu schließen sein, welches wahrscheinlich zum Zwecke des Löslichmachens des Caseins Verwendung gefunden hat.

Die Nutrose erwies sich als ein feines, geruch- und geschmackloses Pulver und war in Wasser beim Erwärmen mit schwach alkalischer Reaktion löslich. Die Asche reagierte stark alkalisch. Kohlensäure war darin nicht nachweisbar. Die nach dem Fällungsverfahren erhaltenen Alkalitätswerte sprechen dafür, daß der Phosphorsäuregehalt des Präparates mindestens zum Teil in Form von Pyrophosphaten vorliegt.

Das Eucasin war ein schwach gelblich weißes, in Wasser beim Erwärmen mit fast neutraler, höchstens eine Spur alkalischer Reaktion lösliches Pulver. Nach dem Aufdruck auf der Umhüllung besteht das Eucasin zum größten Teil aus einer Verbindung des Caseins mit Ammoniak. Mit Magnesia und Wasser erhitzt, gab es etwas Ammoniak aus. Die Asche war in Wasser fast völlig löslich, reagierte gegen Lackmuspapier stark alkalisch und enthielt reichlich Phosphorsäure.

Das Galaktogen war auf der Umhüllung als durch ein patentiertes stark sauerstoffhaltiges Präparat aufgeschlossenes Milcheiweiß bezeichnet. Es stellte ein gelbliches, in Wasser auch beim Erwärmen nur schwer lösliches Pulver von alkalischer Reaktion dar. Seine Asche reagierte stark alkalisch und enthielt mäßige Mengen von Phosphorsäure, wenig Kalk und reichlich Magnesia. Kohlensäure war direkt nicht nachweisbar, jedoch nach längerem Stehen der Asche an der Luft deutlich vorhanden, wahrscheinlich durch überschüssige Magnesia angezogen. Die hohe positive Alkalität der Asche erklärt sich aus dem Magnesiagehalt.

Das Sanatogen erwies sich als ein feines weißes Pulver, welches in Wasser mit schwach saurer Reaktion löslich war. Die Asche bildete ein klares, in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion fast völlig lösliches Glas und enthielt reichlich Phosphorsäure, wenig Kalk und viel Natron. Kali sowie Schwefelsäure und Chlor konnten nicht nachgewiesen werden.

Nach den Angaben in der Literatur¹⁾ enthält das Präparat neben anderen Bestandteilen glycerinphosphorsaures Natrium. Beim Veraschen müßte aus diesem Salz Natriumpyrophosphat entstehen. Für 1 g des letzteren berechnet sich eine Alkalität von — 7,51. Die nach der Inversion gefundene Alkalität von — 14,40 ist erheblich höher; daher mußten auch in der Asche Phosphate enthalten sein, die eine höhere negative Alkalität nach der Inversion besitzen als das Natriumpyrophosphat, also Metaphosphate. Nach der Höhe ihres Alkalitätswertes enthielt die Asche Pyro- und Metaphosphate zu etwa gleichen Teilen.

Einen sicheren Schluß, ob bei der Herstellung der untersuchten caseinhaltigen Nahrungsmittel mit Essigsäure oder mit Lab gefälltes Casein verwendet worden ist, lassen die ausgeführten Alkalitätsbestimmungen im allgemeinen nicht zu, da auch das eine stark saure Asche liefernde, mit Essigsäure gefällte Casein nach dem Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien eine Asche von nur geringer negativer Alkalität, wie sie das mit Lab gefällte Casein besitzt, oder selbst von positiver Alkalität ergeben kann.

In Fällen, bei denen eine deutlich positive Alkalität der Asche von aus Casein hergestellten Präparaten gefunden wird, wie dies beim Plasmon und Galaktogen der Fall war, dürfte jedoch mit Sicherheit auf einen Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien als solchen oder in Form von kohlensauren Salzen bezw. von sonstigen, alkalische Aschen liefernden Verbindungen zu schließen sein.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 362.

Über die Verwendbarkeit der Resorcin-Salzsäure-Reaktion nach Fiehe zum Nachweis von künstlichem Invertzucker im Wein.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 1. September 1908.]

Die interessanten Mitteilungen von J. Fiehe über den Nachweis von Zusätzen künstlichen Invertzuckers zu Honig gaben mir Anregung, die Anwendbarkeit der Resorcin-Salzsäure-Reaktion auf die Untersuchung von Wein zu prüfen.