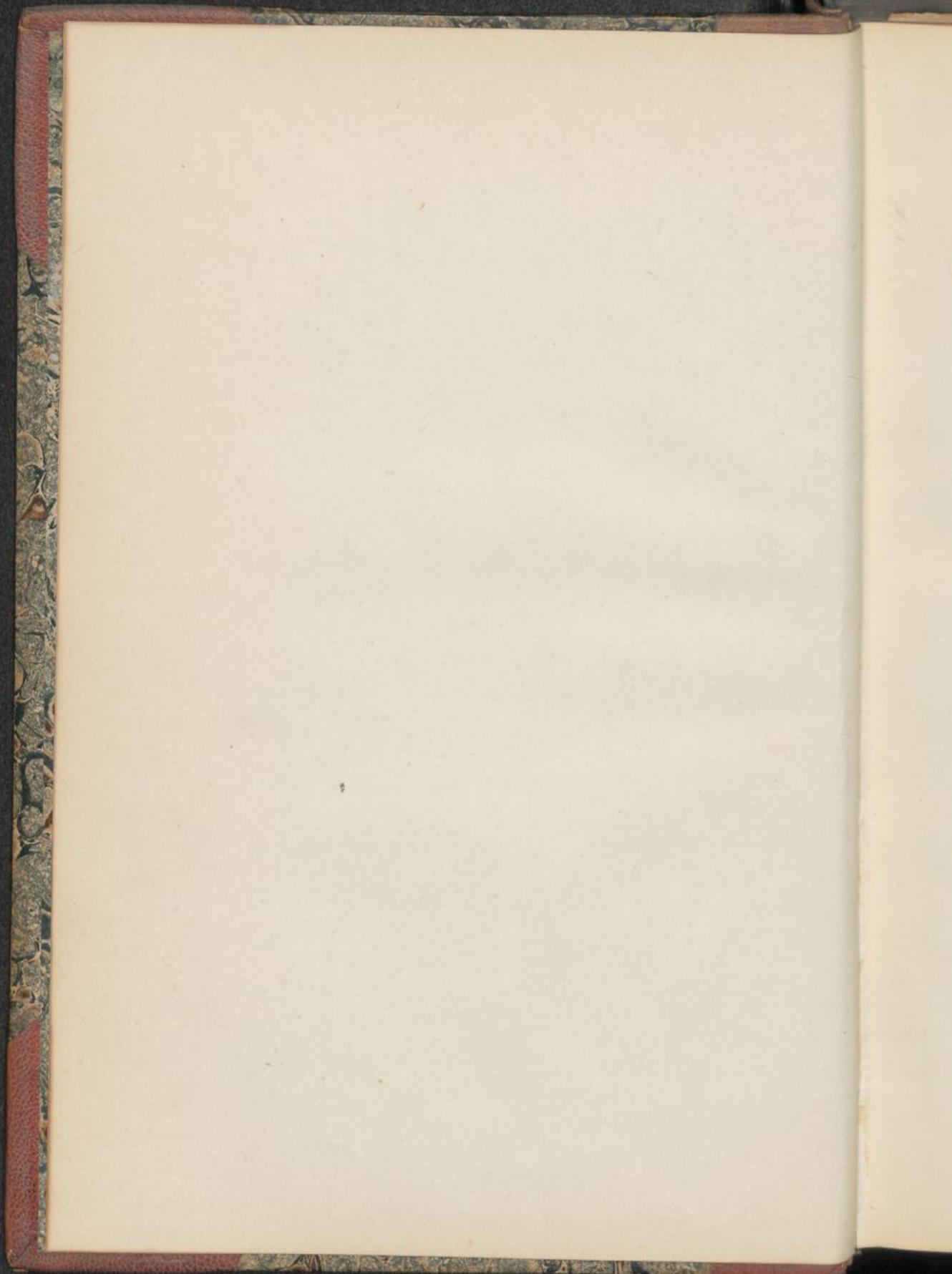


11-





Die  
**Praxis des Chemikers**

bei Untersuchung von

**Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen,  
Handelsprodukten, Luft, Boden, Wasser,**

bei

**bakteriologischen Untersuchungen,**

sowie in

**der gerichtlichen und Harn-Analyse.**

---

Ein Hilfsbuch

für Chemiker, Apotheker und Gesundheitsbeamte

von

**Dr. Fritz Elsner.**

Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Mit 139 Abbildungen im Text.

DV 4583<sup>4</sup>

---

Hamburg und Leipzig,  
Verlag von Leopold Voss.

1889.

Praxis des Chemikers

Lehrbuch der analytischen Chemie  
für Pharmazeuten, Apotheker, Laboranten,  
Chemiker, Ingenieure, Techniker,  
Landwirthschaftler, Luft- und Wasser-  
analytiker, sowie für  
alle, die sich mit der analytischen  
Chemie beschäftigen

ALLE RECHTE VORBEHALTEN.

Dr. Fritz Blass

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK  
- Med.-Naturwiss. Abt. -  
DUSSELDORF  
V 4629

## Vorwort zur ersten Auflage.

Der Unterzeichnete, welcher sowohl als Sachverständiger für das Königl. Amtsgericht und als Polizei-Chemiker im Bezirke der Königl. Amtshauptmannschaft Leipzig, wie auch als Fabriks- und Handels-Chemiker fungiert, widmet diese Anleitung vorzugsweise seinen speziellen Fachgenossen, den Apothekern. Verfasser ist von der Überzeugung durchdrungen, daß der Staat, welcher bis jetzt nur die Qualifikation zur Ausführung von forensischen Untersuchungen vom Apotheker gefordert hat, gar bald seine Ansprüche erweitern und auf das Gebiet der Hygiene, der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände erstrecken werde. Die vorliegende Anleitung bezweckt, auf das neue Stadium vorzubereiten. Sie soll denjenigen Pharmazeuten, welche das Staatsexamen absolviert haben, eine Richtschnur für ihre weitere Ausbildung, ein Führer bei ihren ferneren Arbeiten sein; sie wird aber auch denen manches Neue bieten, welche mit diesem modernen Zweige der analytischen Chemie bereits näher vertraut geworden sind. Aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben, hat es der Verfasser nicht verschmäht, Winke und Ratschläge in den Text mit einfließen zu lassen, die mehr für das Leben, als für die Wissenschaft bestimmt sind; der Wert derselben wird sich aus deren Anwendung ergeben. Der Verlagsbuchhandlung für die treffliche Ausstattung besten Dank sagend, bittet seine Fachgenossen um freundliche Aufnahme des Buches

Leipzig-Schönefeld, August 1880.

Der Verfasser.

## Vorwort zur vierten Auflage.

Auch für die vierte Auflage haben einzelne Kapitel eine vollständige Neubearbeitung erfahren, andere sind zweckdienlich ergänzt oder gekürzt worden, so daß der Umfang des Buches von 22 auf 32 Bogen angewachsen, auch die Anzahl der Holzschnitte erheblich vermehrt worden ist. Sollten trotzdem an einzelnen Stellen Nachträge vermißt werden, so möge zu meiner Entschuldigung dienen, daß ohne mein Verschulden, durch äußere Umstände veranlaßt, die Drucklegung des Werkes sich über ein Jahr hingezogen hat; eine Verzögerung, welche Büchern dieser Art, für welche die Fachliteratur fast täglich neues bringt, nicht zum Vorteil gereichen kann.

Die Zugabe eines kurzen Abrisses der Ermittlung der Gifte für forensische Zwecke, sowie der Untersuchung des Harns und der Harnkonkremente geschah auf Anregung bewährter Fachgenossen.

Leipzig-Schönefeld, Juli 1889.

Der Verfasser.

## Inhalt.

	Seite
Vorwort zur ersten Auflage .....	III
Vorwort zur vierten Auflage .....	IV
Inhalt .....	V
Einleitung .....	XI
Über die Qualifikation .....	XI
Die Stellung des Nahrungsmittel-Chemikers dem Gerichte, der Polizei und dem Publikum gegenüber .....	XV
Die persönliche Sicherheit des Nahrungsmittel-Chemikers .....	XVIII
Über die Methode .....	XXV

### Erster Teil.

#### Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen.

##### *Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln.*

	Seite		Seite
Fleisch .....	3	Fleischextrakt .....	20
Erkennung von Pferdefleisch ...	4	Fleischpeptone .....	21
Untersuchung auf Parasiten ...	6	Die Prüfung der Fette ..	22
Trichinen .....	6	Tierische Fette .....	26
Psorospermien .....	8	Schweinefett .....	27
Coccidien oder Gregarinen ...	8	Gänsefett .....	28
Holzzunge .....	8	Talg .....	28
Finnen, Echinokokken .....	9	Antwerpener Schlachthaustalg ..	29
Krebspest .....	10	Kunstalg .....	29
Fleischkonserven .....	11	Milch .....	30
Schinken .....	11	Marktkontrolle .....	30
Wurst .....	12	Korrektionstabelle für abgerahmte (blaue) Milch .....	32
Pasteten .....	14	Korrektionstabelle für ganze (nicht abgerahmte) Milch .....	33
Fleisch-Erbswurst .....	14	Bestimmung des spez. Gewichtes ..	34
Patent-Fleischpulver .....	15	Das Laktodensimeter .....	34
Stickstoffbestimmungen .....	16	Das Cremometer .....	35
Fleischkuchen, Fleischmehl und Fleischzwieback .....	20		

	Seite		Seite
Das Fesersche Laktoskop . . . . .	35	Mehl . . . . .	79
Der Milchprüfer v. Mittelstrafs	36	Weizenmehl . . . . .	80
Regulativ, den Milchverkauf in		Roggenmehl . . . . .	84
Leipzig betreffend . . . . .	38	Gerstenmehl . . . . .	85
Bestimmung der Einzelbestand-		Hafermehl . . . . .	86
teile der Milch . . . . .	39	Maismehl . . . . .	87
Trockensubstanz . . . . .	39	Reismehl . . . . .	88
Fettgehalt . . . . .	40	Buchweizenmehl . . . . .	89
Soxhlets Apparat . . . . .	40	Stärke . . . . .	89
Methode v. Frühling u. Schulz	41	Prüfung des Mehles auf Güte .	93
Verfahren von Skalweit . . . . .	42	Prüfung des Mehles auf Reinheit	95
Marchands Laktobutyrometer	43	Kartoffelmehl, Hafermehl . . . . .	100
Meth. v. Liebermann-Wolff	43	Leguminosenmehle . . . . .	100
Soxhlets aräometr. Methode	43	Chemische Zusammensetzung der	
Tabelle zur Bestimmung des		Mehle . . . . .	101
Fettgehalts der Milch . . . . .	47	Kleie, Kehlmehl . . . . .	101
Tabelle zur Bestimmung des		Unkrautsamen im Mehle . . . . .	102
Fettgehalts der Magermilch	49	Mutterkorn . . . . .	103
Mikroskopische Prüfung . . . . .	50	Getreidebrand . . . . .	104
Formeln zur Berechnung des		Verfälschungen mit mineralischen	
Fettgehaltes u. Wasserzusatzes	50	Stoffen . . . . .	104
Geronnene Milch . . . . .	52	Kunstmehl und Mehl-	
Kasein und Albumin . . . . .	52	präparate . . . . .	105
Zuckerbestimmung . . . . .	54	Kindermehle . . . . .	107
Wasserleins Polarisationsin-		Nudeln, Maccaroni . . . . .	108
strument . . . . .	55	Backwaren . . . . .	109
Aschebestandteile . . . . .	56	Brot . . . . .	109
Verfälschungen, Zusätze und		Ermittelung fremder Mehlsorten	
Konservierungsmittel . . . . .	56	im Brote . . . . .	111
Preufs. Ministerialverfügung vom		Ermittelung gesundheitsschäd-	
28. Januar 1884, den Verkehr		licher oder giftiger Stoffe im	
mit Milch betreffend . . . . .	58	Brote . . . . .	112
Kondensierte Milch . . . . .	61	Kuchen und Konditorwaren . .	113
Rahm . . . . .	63	Hefe . . . . .	115
Butter . . . . .	64	Bier . . . . .	118
Ermittelung heterogener Sub-		Prüfung auf die physikalischen	
stanzen . . . . .	65	Eigenschaften . . . . .	120
Prüfung auf fremde Fette . . . . .	66	Chemische resp. zymotechnische	
Schmelzbutter . . . . .	68	Untersuchung . . . . .	121
Margarine . . . . .	68	Acidität . . . . .	121
Gesetz, betr. den Verkehr mit		Kohlensäure . . . . .	122
Ersatzmitteln für Butter . . . . .	68	Tabelle z. Ermittlung d. Extrakt-	
Kunstbutter, Oleo-Margarine . . .	69	gehaltes klarer Dekoktions- und	
Käse . . . . .	73	Infusionswürzen und entalko-	
Oleomargarin-Käse . . . . .	74	holter Bierextraktlösungen . .	123
Prüfung der Öle . . . . .	75	Extrakt . . . . .	128
Rüböl . . . . .	77	Zuckerbestimmung . . . . .	129
Sesamöl . . . . .	77	Zusatz von Süßholz . . . . .	130
Baumwollensamenöl . . . . .	78	Eiweißkörper. Glycerinbestim-	
		mung . . . . .	131

	Seite		Seite
Hopfenharz .....	133	Salicylsäurenachweis .....	177
Aschenbestandteile .....	133	Gerb- und Farbstoffbestimmung	177
Phosphorsäurebestimmung .....	134	Fremde Farbstoffe im Wein'...	181
Alkoholbestimmung .....	136	Zuckerbestimmung .....	185
Tabelle über das Verhältnis zwischen spezifisch. Gewicht und Alkohol .....	137	Tabelle zur Ermittlung des Traubenzuckers aus den ge- wichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen nach Allihn	188
Ermittlung der Stammwurz- procente .....	138	Polarisation des Weines .....	189
Vergärungsgrad .....	138	Gummi arabicum und Dextrine. Stickstoffbestimmung .....	192
Zusätze, Konservierungsmittel .	138	Mineralstoffe .....	192
Hopfensurrogate .....	139	Chlorbestimmung .....	193
Tabelle der Hauptverfälschungen des Bieres von Husson ....	147	Schwefelsäurebestimmung .....	193
Königs Tabelle der Zusammen- setzung der Biere .....	148	Phosphorsäurebestimmung .....	194
Beispiele von Gutachten .....	149	Magnesiabestimmung .....	194
Hopfen .....	150	Kalibestimmung .....	195
Wein .....	151	Eisen- und Thonerdebestimmung	195
Gallisieren .....	154	Bestimmung d. schwefligen Säure	195
Petiötisieren .....	156	Kohlensäurebestimmung in Schaumweinen .....	196
Piquettweine, Façonweine ....	156	Beurteilung des Weines... 197	
Scheelisieren, Strecken, Spritten, Pasteurisieren .....	156	Alkoholgehalt .....	200
Gipsen .....	157	Extrakt. Freie Säuren .....	201
Klärungsmittel .....	157	Glycerin. Gerb- und Farbstoff.	202
Kunstweine .....	157	Nachdunkeln von Weißwein ..	203
Färben der Weine .....	157	Stickstoffgehalt. Zuckergehalt .	203
Konservierungsmittel .....	158	Malaga, Tokayer, Medizinalweine	203
Beschlüsse der Kommission zur Beratung einheitlicher Me- thoden für die Analyse des Weines .....	158	Gesüßte oder Likörweine .....	204
Bestimmung des spezifischen Ge- wichts .....	164	Weinstein, Mineralstoffe (Aschen- bestandteile) .....	205
Alkoholbestimmung .....	164	Phosphate .....	206
Tabelle von Otto Hehner zur Ermittlung d. Alkoholgehaltes aus dem spez. Gewicht ....	165	Nitrate. Kali. Magnesia. Eisen und Thonerde .....	207
Extraktbestimmung .....	168	Schweflige Säure. Salicylsäure .	207
Tabelle von Hermann Hager zur Berechnung des Extrakt- gehaltes .....	169	Giftige Metalle .....	207
Glycerinbestimmung .....	170	Verschnitt mit Obstwein .....	207
Bestimmung der freien und flüch- tigen Säuren .....	172	Veränderungen des Weines durch schlechte Behandlung u. Auf- bewahrung, sowie durch Krank- heiten .....	208
Weinsäurebestimmung .....	174	Beispiele von Analysen .....	209
Bernsteinsäure- und Apfelsäure- bestimmung .....	175	Spirituosen .....	214
Zitronensäurebestimmung .....	176	Kartoffel- und Kornschnaps ...	214
		Kognak. Franzbranntwein. Arrak. Rum .....	216
		Kunstkognak. Kunstarrak. Kunst- rum .....	217
		Kirsch- und Zwetschenbrannt- weine (Sliwovic) .....	220

	Seite		Seite
Schnäpse .....	221	Analysen von Kakaoschalen ...	250
Liköre .....	222	Mikroskopische Prüfung .....	251
Essig .....	222	Chemische Prüfung .....	253
Zucker, Zuckerwaren, Fruchtsäfte. Honig ..	224	Entölt Kakao .....	257
Rohrzucker .....	224	Holländischer Kakao .....	258
Stärkezucker .....	226	Kakaoschalen .....	258
Sirup .....	226	Verfälschungen .....	258
Zuckerwaren, Bonbons .....	227	Schokolade .....	260
Fruchtsäfte .....	228	Gewürze .....	263
Honig .....	229	Zimt .....	264
Kunsthonig .....	233	Gewürznelken .....	268
Kaffee .....	234	Nelkenpfeffer .....	269
Verfälschungen .....	236	Pfeffer .....	270
Vorprüfung und mikroskopische Untersuchung .....	236	Matta .....	273
Zichorie. Erdmandel .....	237	Paprika .....	274
Gerste. Eichelkaffee. Feigenkaffee	238	Muskatblüte .....	275
Johannisbrot, Karoben. Möhren, Runkelrüben. Leguminosen ..	239	Safran .....	276
Mogdad- oder Negrokaffee .....	239	Kardamom .....	277
Sudankaffee. Schwedischer Kon- tinentalkaffee. Sacca- oder	240	Ingwer .....	278
Sultankaffee .....	240	Vanille .....	278
Chemische Untersuchung .....	240	Chemische Untersuchung der Ge- würze .....	280
Thee .....	242	Analysen .....	282
Havariertes Thee. Lie-tea. Ziegel- od. Backsteinthee. Kroatischer Thee .....	246	Die Kost in öffentlichen Anstalten und die Berechnung des Nährgeldwertes derselben	284
Kakao .....	246	Tabellen zur Zusammenstellung von Kostrationen .....	285
Kakaobohnen .....	246	Speisentabelle für Mittag- und Abendkost .....	290
Analysen von Kakaosorten ...	250	Speisenzettel während 14 Tage	296
		Nährgeldwert .....	297
		Ermittelung des Proteingehalts	299

*Untersuchung von Gebrauchsgegenständen.*

Die Prüfung des Petro- leums .....	303	Leuchtwert .....	315
Farbe .....	304	Seife .....	317
Ermittelung des Brennpunktes.	305	Textilstoffe .....	319
Anweisung für die Untersuchung des Petroleums auf seine Ent- flammbarkeit mittels des Abel- schen Petroleumprobers. Be- kanntmach. v. 20. April 1882.	309	Leinen u. Baumwolle in Geweben	320
Verordnung betr. das Verkaufen und Feilhalten von Petroleum	312	Wolle und Seide in Geweben .	321
Umrechnungstabelle .....	313	Kunstwolle .....	321
Brauchbarkeit .....	314	Beschwerden der Seide .....	323
		Garne .....	324
		Natur der Farbe .....	324
		Leder .....	325
		Hut- oder Schweisleder .....	327
		Papier .....	327
		Schriftenprüfung .....	329

	Seite		Seite
Farben und gefärbte		Verordnung und Anleitung betr.	
Gegenstände .....	329	die Untersuchung von Farben,	
Gesetz, betr. die Verwendung		Gespinsten und Geweben auf	
gesundheitsschädlicher Farben		Arsen und Zinn.....	339
bei der Herstellung von Nah-		Geschirre .....	344
rungsmitteln, Genusmitteln		Gesetz, betr. den Verkehr mit	
und Gebrauchsgegenständen	329	blei- und zinkhaltigen Gegen-	
Arsenhaltige Farben.....	332	ständen .....	344

## Zweiter Teil.

## Hygieinische Untersuchungen.

Bakteriologisches .....	349	Ammoniak- und Schwefelwasser-	
Spaltpilze .....	349	stoffbestimmung.....	395
Klassifikation .....	351	Wassergehalt .....	396
Größe .....	352	Giftige Gase.....	396
Vermehrung .....	352	Mikroskopische Prüfung.....	396
Lebensverhältnisse.....	354	Wasser.....	396
Wirkung auf die Nährböden	356	Trinkwasser .....	396
Gärung .....	357	Färbung, Geruch und Geschmack	400
Fermente.....	358	Gesamtrockenrückstand .....	401
Desinfektion.....	358	Organische Substanz.....	401
Einteilung der Spaltpilze nach		Härte .....	402
Rabenhorst.....	360	Schwefelsäurebestimmung .....	403
Mikroskopische Untersuchung		Chlorbestimmung.....	403
der Spaltpilze.....	361	Salpetersäurebestimmung.....	404
Prüfung von Flüssigkeiten ...	362	Bestimmung d. salpetrigen Säure	407
Färbung der Tuberkelbacillen .	362	Ammoniakbestimmung.....	408
Züchtung von Reinkulturen ...	364	Verunreinigung durch Leuchtgas	409
Untersuchung der Luft .....	374	Mikroskopische Prüfung des	
Untersuchung des Wassers....	378	Trinkwassers .....	412
Typhusbacillus .....	381	Untersuchung und Begutachtung	
Bodenuntersuchung.....	382	von Trinkwasser nach Elsner	414
Untersuchung des Sputums auf		Verunreinigte fließende Wässer	415
Tuberkelbacillen .....	383	Untersuchung von Kesselspeise-	
Luft .....	385	wässern und deren Reinigung	416
Bestimmung des Sauerstoffs und		Boden .....	417
Stickstoffs .....	386	Auffindung von tierischen Ver-	
Bestimmung der Kohlensäure..	389	wesungsresten.....	418
Bestimmung d. Kohlenoxydgases	392	Untersuchung auf Produkte der	
Bestimmung von Grubengas... 394		Leuchtgasfabrikation .....	418
Bestimmung des Leuchtgases in		Bodenluft. Bodenwasser.....	419
der Luft .....	395		

## Gerichtliche Chemie.

	Seite		Seite
Ausmittlung der Gifte	423	Blei, Kupfer, Quecksilber	437
Phosphor	424	Zink, Chrom, Silber	437
Blausäure	426	Verschiedene Stoffe als Ursache	
Alkaloide	427	von Vergiftungen	438
Verhalten der Pflanzengifte gegen		Chloroform	438
Spezialreagenzien	429	Karbolsäure	439
Ptomaine	430	Oxalsäure	439
Metallische Gifte	433	Ermittlung von Blut-	
Arsen	434	flecken	440
Zinn, Antimon	436		

## Untersuchung des Harns und der Harnkonkretionen.

Zusammensetzung und Beschaffen-		Ermittlung des Harnstoffes	455
heit des normalen Harns	448	Bestimmung der Harnsäure	457
Untersuchung des Harns	451	Nachweis von Aceton und Gallen-	
Bestimmung der Salzsäure und		säuren	457
Phosphorsäure	451	Harnfarbstoff	458
Schwefelsäurebestimmung	452	Blut im Harn	458
Bestimmung der Alkali- und Erd-		Sedimente des Harns	459
metalle	453	Konkremente	462
Nachweis der Eiweißstoffe	453	Schema für Harnanalysen	464
Nachweis von Zucker	454		

## Anhang.

Einrichtung des Laboratoriums	467
Zur Taxfrage	470
Honorartarif der städt. Kontroll- und Auskunftstation für	
Nahrungsmittel u. s. w. am landwirtschaftlichen Institute	
der Universität Kiel	471
Honortarif für die amtlichen Untersuchungsanstalten im	
Großherzogtum Baden	477
Gesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genuss-	
mitteln und Gebrauchsgegenständen	479
Gesetz betr. die Abänderung vorstehenden Gesetzes	482
Register	483

## Einleitung.

### Über die Qualifikation.

Dafs die alten klassischen Heiden den geflügelten Götterboten Merkur gleichzeitig als Schutzpatron der Krämer und Diebe verehrten, weist darauf hin, dafs dem Handelsgeschäft schon damals ein gewisses Etwas anhaftete, was leicht geneigt machte, Händler und Betrüger in einer Person vereint zu sehen. Wer sich als Geschichtsforscher in das Studium der Weisheitsschriften, mögen dieselben theologischer, gesetzgeberischer oder naturwissenschaftlicher Gattung sein, versenkt, wird denn auch thatsächlich in den Annalen jeder Kulturperiode auf Mitteilungen stofsen, welche unreellen Manipulationen in Handel und Verkehr gewidmet sind und referierend oder kritisierend abgehandelt werden. Da die der menschlichen Leibesnotdurft und Nahrung dienenden Dinge den hervorragendsten Teil des gesamten Handels- und Gewerbelebens bilden, ist es nur natürlich, die vorerwähnten Manipulationen in erster Linie auf die zuletzt bezeichneten Dinge übertragen zu sehen, und das hat die Wissenschaft auch unantastbar festgestellt. Leider war die Zahl der Wissenden aber dem grofsen Haufen gegenüber nur unbedeutend, und vielfach waren jene zudem noch unpraktische Leute; so konnte es geschehen, dafs das grofse Publikum in eine beklagenswerte Vertrauensseligkeit einschlumerte, aus der es vor etwa einem Jahrzehnt unsanft erwachen sollte. Das verbesserte Schulwesen, das tiefere Eindringen naturwissenschaftlicher Kenntnisse in breitere Volksschichten,

eine der Theorie entsprechende Pflege des Gewerbes, die allgemein gesteigerte Durchschnittsbildung und die dem praktischen Studium der Physik und Chemie im allgemeinen zugewiesene Vorliebe bewirkten vereint, daß Laien Dingen auf die Spur kamen, die sie nicht erwartet hatten, und als dann gar noch chemische Dunkelmänner und Industriebureaus allerlei Schmier- und Panschrezepte veröffentlichten, da brach der Sturm los. Aber bald reichte das eigne Wissen und Können nicht mehr aus. Man ging in kleinen und mittleren Städten zum Apotheker, in größeren auch wohl zu den als Lehrer der Chemie angestellten Realschullehrern, in großen zu den Professoren und Spezialkundigen für jedes Fach, sich hier und dort Rates erholend. Man teilte einander seine Erfahrungen mit, veröffentlichte sie auch wohl, und, von der Presse unterstützt, kam die Bewegung in Gang. Bald sah man aber ein, daß mit solchen Gelegenheitsgutachten nichts auszurichten sei; es stand fest auf der einen Seite, daß massenhaft gefälscht wurde, während man auf der andren Seite Berufsleute nicht mit Gefälligkeitsquängeleien fortwährend behelligen durfte. Nun fing man an, gemeinsame Schritte zu thun; man bildete Vereine zur Abwehr und Verfolgung der Fälschereien und erhob den Ruf nach sachverständigen, naturwissenschaftlich gebildeten Fachleuten, welche man für ihre Arbeiten entschädigen wollte. So entstand der Nahrungsmittel-Chemiker in seiner heutigen Beschaffenheit, die Nahrungsmittel-Chemie als fachmännische Spezialität.

Fragen wir jetzt: woher kamen denn nun die Leute, die jenem Rufe folgten, und wie beschaffen war ihre Qualifikation? so ist die Antwort leicht gegeben. Dieselben Männer, welche vorher nur ausnahmsweise und meist aus Gefälligkeit dem Publikum dienstbar gewesen waren, stellten sich nunmehr als öffentliche Analytiker in Ausübung einer spezifischen Gewerbsthätigkeit demselben zur Verfügung.

Es waren in erster Linie die Apotheker, welche teilweise vermöge ihrer wissenschaftlichen Ausbildung als Chemiker für forensische Untersuchungen, teilweise vermöge ihrer umfassenden Warenkenntnis, sich berufen fühlten, jene Stellungen zu übernehmen. Es waren sodann die Handels-Chemiker, welche, wenn auch nur vereinzelt, aber immerhin als selbstän-

dige Gewerbtreibende in größeren Städten fungierten, bis dahin aber überwiegend technische Untersuchungen ausgeführt hatten. Auch ein Teil von Professoren, Dozenten und Oberlehrern trat bei dieser Gelegenheit mit dem Publikum in nähern Geschäftsverkehr, während ein verschwindend kleiner Teil jüngerer Berufs-Chemiker die Gelegenheit zur Selbständigmachung in dieser Sphäre benutzte.

Was nun die Qualifikation anbelangt, so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß Lehrer der landwirtschaftlichen und technischen Chemie ursprünglich den größten Anspruch auf Autorität gehabt haben müssen, da ja fast alle Nahrungsmittel landwirtschaftliche Produkte sind, oder doch direkt von diesen abstammen. Und jemand, der da lehrt, wie Vieh gezüchtet, wie Mehl gewonnen, wie Bier gebraut, wie Wein gepflegt, wie Zucker fabriziert wird, wird auch genau wissen, wie Fleisch, Brot und die andern genannten Stoffe beschaffen sein müssen. Derselbe, welcher die einheimischen Gewächse in allen ihren Theilen chemisch, mikroskopisch und physiologisch zu prüfen hat, wird uns auch den besten Aufschluß über die Beschaffenheit von ausländischen Pflanzenstoffen (Kakao, Thee, Gewürz, Faserstoffen) geben können. Nichtsdestoweniger ist aber damit nicht gesagt, daß andre naturwissenschaftlich gebildete Leute sich nicht sollten dieselbe Beurteilungsfähigkeit aneignen können. Thatsächlich haben sich die Vertreter der Agrikultur- und physiologischen Chemie mehr auf ihre Lehrthätigkeit beschränkt, als daß sie praktisch als Nahrungsmittel-Chemiker fungiert hätten. Dagegen haben alle andern, mögen sie sich analytische, technische oder pharmazeutische Chemiker genannt haben, ein reges Streben auf diesem Felde kund gegeben. Wohl selten ist ein Fach mit solcher Hingebung und Energie bearbeitet, aber auch mit solchen Erfolgen gekrönt worden, als wie die Nahrungsmittel-Chemie im Laufe der letzten Jahre. Gern und selbstlos wurden Beobachtungen und Erfahrungen mitgeteilt, neidlos wurden sie aufgenommen und im allgemeinen Interesse verwertet. Es ist nicht zu leugnen, daß der größte Teil der heute noch thätigen Nahrungsmittel-Chemiker zwar die Grundzüge der Untersuchungsmethoden kannte, daß derselbe aber diejenige Umsicht und Sicherheit, welche ihn erst zur Autorität werden liefs, auch erst im Laufe der Zeit ge-

wann, durch auf ihn eindringende Aufträge zur rastlosen Arbeit, durch Wiederholung zum Vergleich, durch Vergleich zur Wahl gezwungen. So hat die jetzt lebende Generation das Verdienst, sammelnd und läuternd gewirkt zu haben, während unsre Nachfolger in das Studium eines wohlgeordneten Lehrpensums, welches von den Trägern dieser Wissenschaft jederzeit auf normaler Höhe wird erhalten werden können, einzutreten vermögen. Dafs wir in Zukunft Chemiker haben werden, welche ausschliesslich das Studium der Nahrungsmittellehre und später die dem entsprechende Praxis ausüben sollten, ist nicht wahrscheinlich; immer wird die Ausbildung einen universelleren Charakter tragen, während sich die Praxis der jeweiligen Lebensstellung akkomodieren wird.

Wenn wir nunmehr die in der Kapitelüberschrift liegende Frage beantworten wollen, so ist unsre Meinung die, dafs jeder, der mit hinreichenden naturwissenschaftlichen Kenntnissen ausgerüstet ist, dem neben dem Wissen das Können nicht fehlt, der mit grösster Gewissenhaftigkeit in sachlicher Beziehung die strengste Gerechtigkeit in persönlicher Hinsicht verbindet, Nahrungsmitteluntersucher sein kann, dafs aber jeder Apotheker Nahrungsmitteluntersucher sein soll.

Wir begründen diese Meinung zunächst mit der historischen Stellung des Apothekers selbst. Seit den ältesten Zeiten als Träger der Naturwissenschaften beim Publikum im Ansehen, ist dasselbe gewöhnt, sich Rat in allen bezüglichen Fällen von jenem zu holen. Hat der Apotheker aber bisher Rat und Hilfe gratis erteilt, so sollen ihm auch jetzt die goldenen Früchte der Arbeit nicht vorenthalten werden. Andererseits kann das Publikum der kleineren und Mittelstädte mit demselben Rechte, wie das der grossen Städte, die Anwesenheit, resp. schnelle Hilfe eines Sachverständigen verlangen; es würden aber, um dieses Verlangen zu stillen, die vorhandenen Chemiker nicht ausreichen; würden sie aber numerisch ausreichen, so würden sie ihren Lohn nicht finden, wohl aber würde der Apotheker loci eine sehr passende Mittelperson hier werden. — Der Apotheker, welcher bisher mit dem Arzte Hand in Hand in der Ausübung der Heilkunde gegangen ist, indem der eine anwandte, was der andre darstellte, wird auch jetzt, nachdem die Medizin in andre Bahnen eingelenkt ist, dem Arzte die

nächste und verlässlichste Stütze sein, indem er ihm seine physiologischen Untersuchungen ausführen und durch eigne Arbeiten auf dem Gebiete der Hygiene die Wege ebnet hilft. — Endlich erfordert es die bisherige Qualifikation des Apothekers als Chemiker für forensische Untersuchungen, daß ihm auch die Qualifikation zur Vornahme von polizeilichen und Privatuntersuchungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittel-Chemie amtlich zugesprochen werde. Welche Eigenschaften hierzu nötig, ist oben gesagt.

Diese Anschauungen schienen von Anfang an ein großer Teil der Berufs-Chemiker nicht zu teilen, ja, es machten sich sowohl im öffentlichen Leben, auf Chemikerversammlungen u. s. w., als wie in der Litteratur Stimmen geltend, welche die Apotheker als in jeder Weise unqualifiziert von der Teilnahme als Nahrungsmittel-Chemiker und Gesundheitsbeamte ausschließen wollten. Diese Stimmen sind zwar zur Ruhe gekommen, nachdem im Laufe der Zeit festgestellt wurde, daß diejenigen Apotheker, die man überhaupt zu Verwaltern öffentlicher Gesundheitsämter designiert hat — und deren sind nicht wenige — ihre Pflichten tadellos erfüllen, daß die hervorragendsten und brauchbarsten Leistungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittel-Litteratur zum großen Teil von Apothekern geliefert werden, daß in einzelnen Beziehungen, z. B. in der Erkennung von Drogen, Spezereien, Sämereien u. s. w. die Berufs-Chemiker von den Apothekern vielfach übertroffen wurden. Dafür ist von allen Seiten der Wunsch erhoben, daß ein für ganz Deutschland giltiges Staatsexamen anzustreben sei, welches sich auf gerichtliche und Nahrungsmittel-Chemie, sowie auf allgemeine Gesundheitspflege zu erstrecken habe und von allen denen zu absolvieren sei, welche später in den Dienst der Öffentlichkeit zu treten gedenken. Diesem Wunsche schließen wir uns rückhaltslos an.

#### **Die Stellung des Nahrungsmittel-Chemikers dem Gerichte, der Polizei und dem Publikum gegenüber.**

Die Stellung eines Gerichts-Chemikers ist von der eines Nahrungsmittel-, bezw. Polizei-Chemikers völlig verschieden. Das Gericht überträgt seine Aufträge, meist krimi-

neller Natur, dem Chemiker von Fall zu Fall; die Polizei engagiert ihren Chemiker fest und läßt denselben nach Bedürfnis Reihen von Nahrungsmittel- und hygieinischen Untersuchungen ausführen.

Das Gutachten des Gerichts-Chemikers unterliegt der persönlichen Würdigung des Richters; die Polizei ist an das Gutachten ihres Chemikers gebunden. Die Polizei erhebt die Anklage, aber das Gericht fällt die Entscheidung. Das Gericht kann das Gutachten des polizeilichen Nahrungsmittel-Chemikers verwerfen und kann ein neues Gutachten von seinem Chemiker ausarbeiten lassen. Auf den Einspruch eines Angeklagten hin muß sogar ein von diesem vorgeschlagener Sachverständiger gehört werden, dessen eventueller Widerspruch erst durch Superarbitrium eines gemeinsam vereinbarten dritten Experten oder der höchsten wissenschaftlichen Landesbehörde erledigt werden kann.

Vor Gericht fungiert der Nahrungsmittel-Chemiker nicht immer als Sachverständiger, er wird oftmals auch bloß als sachverständiger Zeuge vernommen; bei der Polizei findet ausschließlich sachverständige Funktionierung statt. Die Wirksamkeit des Gerichts-Chemikers ist meist bloß von individueller Bedeutung, während die Thätigkeit des Polizei-Chemikers dem allgemeinen öffentlichen Wohle zu gute kommt. Der Gerichts-Chemiker bleibt für sein Gutachten persönlich haftbar; die Verantwortlichkeit für den Polizei-Chemiker übernimmt die Behörde, deren Mitglied er ist. Der Gerichts-Chemiker liquidiert nach der für Sachverständige gesetzlich fixierten Gebührentaxe, der Polizei-Chemiker, wenn er nicht überhaupt einen festen Jahresgehalt bezieht, liquidiert vereinbartem Abkommen gemäß.

Das Gutachten, welches der Chemiker dem Gerichte übergibt, muß den ganzen Gang des Verfahrens enthalten, und so beschaffen sein, daß der Richter, als Laie in rein chemischen Fragen, die volle Überzeugung von der Richtigkeit des gewonnenen Resultates daraus zu gewinnen vermag. Der Polizei-Chemiker gibt einfach das Resultat an, von der Behörde voraussetzend, daß sie dasselbe für ihre Zwecke zu benutzen verstehe; instruirende Konsultationen sind dabei jedoch keineswegs ausgeschlossen.

Während die Stellung des Chemikers zu den Gerichten durch das Nahrungsmittelgesetz in keiner Weise alteriert worden ist, hat die Stellung desselben zu der Verwaltungsbehörde eine wesentliche Veränderung erlitten. Denn, ebenso wie es dem Richter freigestellt ist, ein verurteilendes Gutachten abzulehnen und trotz eines solchen die Freisprechung auszuüben, wenn er nicht die persönliche Überzeugung einer Schuld daraus und aus den begleitenden Nebenumständen zu schöpfen vermag, so steht es dem Gerichts-Chemiker frei, sein Gutachten dem Stande der Wissenschaft und seiner persönlichen Überzeugung gemäß, ohne Rücksicht auf Ansichten anderer oder selbst auf amtliche Verordnungen und Instruktionen abzugeben. Dagegen ist der Polizei-Chemiker sowohl in seinen Methoden als auch in der Abgabe seiner Gutachten beschränkt, insofern § 5 des Nahrungsmittelgesetzes unzweifelhaft darauf hinweist, daß für gewisse Gegenstände Prüfungsmethoden und Grenzwerte festgestellt werden sollen. Diesbezügliche Bestimmungen sind inzwischen im Deutschen Reich für die Prüfung der Kunstbutter und des Petroleums, für die Beurteilung giftiger Farben und bleihaltiger Geräte, sowie für die Untersuchung der Weine erlassen worden und demnächst für Prüfung und Beurteilung des Trinkwassers zu erwarten.

Wie bereits oben erwähnt, sind die Untersuchungen der Gerichts-Chemiker meist krimineller Natur; handels- und technisch-chemische Untersuchungen kommen ja auch vor, gehören aber nicht in den Rahmen dieser Besprechung. Andererseits werden die Polizei-Chemiker sich nicht bloß mit verfälschten, verunreinigten oder verdorbenen Nahrungsmitteln oder mit verdächtigen Gebrauchsgegenständen zu befassen haben, sondern man wird ihnen auch Wasser, Luft und Erde zur Untersuchung geben, man wird sie fragen, ob das Streuen mit Salz die Hufe der Tiere, Holz und Metalle ruiniere, ob undichte Gasleitung die Vegetation töte, welchen Einfluß die Nähe gewisser Etablissements auf das Wohlbefinden der Einwohnerschaft auszuüben vermöge, wie am besten und billigsten desinfiziert werde, welche Lichtstärke das städtische Gas habe, welchen Brenneffekt einzelne Heizmaterialien ausüben etc. etc. Noch vielseitiger sind die Anfragen, die das Publikum an den Nahrungsmittel-Chemiker richtet. Das Publikum läßt aus ver-

schiedenen Gründen untersuchen. Es will entweder wissen, ob ein Nahrungsmittel überhaupt rein, oder ob es verfälscht oder verdorben ist, oder es will die allgemeine Beschaffenheit und Preiswürdigkeit eines Gegenstandes ermittelt haben, oder es will die Identität einer Sache festgestellt wissen, es will wissen, ob ein Gegenstand besonders schädlich oder gesundheitsgefährlich sei, oder es will endlich eine ausdrückliche Anerkennung besonders guter Eigenschaften einer Sache haben (Reklamanalysen). Vielfach fallen die Wünsche des Publikums mit den Forderungen der Behörden zusammen; oftmals weichen sie aber beträchtlich davon ab, und dadurch wird natürlich wiederum eine besondere Stellung des Chemikers dem Publikum gegenüber bedingt. Da derselbe Körper Gegenstand einer von Privaten und einer von der Polizei aufgegebenen Untersuchung nacheinander werden kann, so wird der Nahrungsmittel-Chemiker, welcher für beide arbeitet, wohl thun, im Geschäftsverkehr mit ersteren stets die größte Reserve zu beobachten. Während die Gutachten der amtlichen Chemiker nur dem engsten Kreise der Beteiligten mitgeteilt und dann in den Akten begraben werden, bilden die Gutachten der öffentlichen Chemiker oft noch lange Zeit den Gegenstand einer allgemeinen Kritik, die unter dem Einflusse etwaiger Gegen- oder Konkurrenzparteien bisweilen sehr schonungslos ausgeübt wird. Man suche sich daher bei Aufträgen aus dem Publikum erst über die Motive und Absichten des Auftraggebers zu informieren und weise, wenn sie nicht ganz sauber sind, die Aufträge einfach ab. Es ist besser, den Zorn dieser kleinen Klasse von Auftraggebern zu ertragen, als in den Ruf zu geraten, daß man für gute Bezahlung als Anwalt für jede Sache zu haben sei.

#### **Die persönliche Sicherheit des Nahrungsmittel-Chemikers.**

Der öffentliche Chemiker, welcher in Ausübung seiner Berufspflicht die Interessen von Gewerbetreibenden, welche in bedauernswerter Verblendung sich von der Ausübung, in ihren Augen durch die Länge der Zeit und den allgemeinen Gebrauch gerechtfertigter, trotzdem aber betrügerischer Manipulationen nicht loszusagen vermögen, oder von solchen, welche die zum Schutze des Publikums geschaffenen Nahrungsmittelgesetze durch neue Manöver zu umgehen versuchen, vielfach durch-

kreuzt oder schädigt, ist dafür fortwährenden Angriffen in materieller und ruflicher Beziehung ausgesetzt. Bald offen, bald versteckt, sucht man ihn an Ehre, Ansehen und Vermögen zu schädigen. Er empfindet das Wesen des Kampfes ums Dasein in ganz besonderem Grade und muß deshalb namentlich auf seine persönliche Sicherheit bedacht sein. Diese Sicherstellung konzentriert sich in der Erhaltung eines unbedingten Vertrauens und in der Möglichkeit, für jede behauptete Thatsache den Beweis antreten zu können. Zur Erhaltung des Vertrauens ist vor allen Dingen nötig, daß man in seinen Arbeiten, wie in seinen Befunden selbst sicher sei. Man gebe auf bestimmte Fragen bestimmte Antworten und drehe und winde sich nicht in seinen Gutachten, um schliesslich zu keinem Resultate zu kommen. Wir haben vor Jahren den Fall erlebt, daß mit großer Emphase angezeigt wurde, es sei ein ganz neues Instrument zur Petroleumprüfung angekommen, und man sei bereit, in den nächsten Tagen unentgeltliche Untersuchungen für jedermann damit auszuführen. Nach einiger Zeit schickte ein höherer Gerichtsbeamter Petroleum zur Untersuchung ein und erhielt den Bescheid, dasselbe sei zwar nicht die beste Sorte, sei aber zum Brennen immerhin nicht ganz unbrauchbar. Auf die Reklamation des Beamten hin, er wolle wissen, ob bei der Benutzung des Petroleums Explosionen zu befürchten seien oder nicht, wurde ihm als zweiter Bescheid die Mitteilung, das Petroleum erfülle zwar nicht alle Ansprüche, die man an ein gutes Petroleum stellen müsse, bei Beobachtung der nötigen Vorsicht sei es aber zum Brennen nicht ganz untauglich. Nun gab der Auftraggeber ein Gutachten ab, welches eben so drastisch als motiviert war, mit dem Petroleum selbst aber allerdings nichts mehr zu thun hatte. — Ähnlich ist es bei Weinanalysen. Nachdem ganze Bogenseiten über Extrakt, Alkohol, Asche und Aschebestandteile, über freie Säure, Phosphor- und Schwefelsäure, über Zucker und Polarisationsverhältnisse gehandelt haben, kommt die Schlufsbemerkung, daß der Wein zwar Naturwein, aber ein Verschnitt mit Wasser oder gewässertem Sprit von 10—20% nicht ausgeschlossen sei. Derartige Bescheide erwecken im Publikum einerseits das Gefühl der Unsicherheit, anderseits das Gefühl des Geprelltseins.

Das Publikum will wissen, ob der Wein rein ist oder nicht; bleibt ein Aber, so ist es eben so klug, wie zuvor, und die Untersuchung erweist sich als überflüssig. Man gewöhne also das Publikum daran, bestimmte Fragen zu stellen, komme ihm auch dabei zu Hilfe, da man ja selber am besten wissen muß, was ermittelt werden kann und was zwecklos ist, gebe ihm dann aber auch bestimmte Antworten.

Man vermeide ferner in seinen Gutachten jeden Bombast. Im Eingange vielfach gebrauchte Phrasen von einer „chemisch-physikalisch-physiologischen Untersuchung“ und, am Schlusse, von einer „wohlthätig anregenden Wirkung auf die Schleimhäute“ u.dgl. mehr überlasse man den Charlatanen und Geheimmittel-Attestfabrikanten. Man gebe den Befund an, ziehe daraus das Resultat und stelle dem Auftraggeber anheim, alles übrige selber zu besorgen.

Bisweilen werden dem Nahrungsmittel-Chemiker Fragen vorgelegt, deren Beantwortung durchaus nicht in sein Ressort gehört. So ist z. B. die Frage, ob ein Stück rohes Fleisch Rinder- oder Pferdefilet sei, keineswegs von demselben zu entscheiden. Eine solche Entscheidung ist weder auf chemischem noch auf mikroskopischem Wege herbeizuführen, sondern lediglich auf Grund des anatomischen Baues und der Gröfsenverhältnisse der Muskulatur des Fleisches. Es liegt also auf der Hand, daß hier der Tierarzt Sachverständiger sein muß, und der Nahrungsmittel-Chemiker zurückzutreten hat. Andre Fragen, z. B. über die Zusammensetzung eines Geheimmittels, vermag er trotz der vorzüglichsten analytischen Kenntnisse beim besten Willen nicht zu beantworten. Wir lesen zwar Analysen von Geheimmitteln etc. in den verschiedensten Journalen und Zeitungen. Sobald aber nach diesen Rezepten gearbeitet wird, erkennt das Publikum unter zehn malen neunmal das Plagiat, erkennt absolute Verschiedenheit vom Original und — das Vertrauen zum Chemiker erleidet einen furchtbaren Stofs. Wir möchten geradezu behaupten, daß nichts mehr das Ansehen der Chemiker schädigt, als die Veröffentlichung dieser falschen Geheimmittelanalysen. Was nicht mit absoluter Sicherheit zu ermitteln ist, soll daher auch niemals zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht werden, und Analysen von Geheimmitteln organischer Natur, mit Bezug auf deren Zusammensetzung, wolle der Nahrungsmittel-Chemiker ein für allemal

ablehnen; er beschränke sich einfach auf die Ermittlung etwa vorhandener schädlicher Substanzen.

Endlich wolle sich der Nahrungsmittel-Chemiker vor Blößen hüten, welche er sich bei der Beantwortung physiologischer Fragen zuziehen kann. Gesetzt den Fall, er fände in Papierkragen Arsenik und würde diese Kragen als gesundheitsgefährlich bezeichnen, so könnte er erleben, daß ihm eine höhere Autorität bemerklich machte, daß in jedem Theekesselstein, mithin in jedem Wasser, Arsen vorhanden, und daß somit der bloße Nachweis desselben nicht genügen könne, eine Sache als gesundheitsschädlich hinzustellen. Wird Kupfer in einer Schokolade nachgewiesen, so ist in Erwägung zu ziehen, daß Spuren von Kupfer einen integrierenden Bestandteil vieler Pflanzenaschen, ja selbst innerer Organe (Leber, Milz) von Menschen und Tieren bilden. Man beschränke sich darauf, wenn giftige Bestandteile gefunden sind, dieselben quantitativ zu bestimmen und diesen Befund anzugeben und überlasse die Entscheidung der Frage, ob das betreffende Quantum schädliche Wirkungen hervorzurufen geeignet sei, oder ob eine solche bereits stattgefunden habe, unter allen Umständen dem Physiologen, resp. dem Arzte.

Die zweite Sicherheitsmaßregel besteht in einer passenden und möglichst ausgedehnten Aufbewahrungsart der Untersuchungsobjekte. Den Behörden, die ja übrigens fragliche Sachen schnell erledigen, kann man die Reste der Untersuchungsgegenstände versiegelt zurückgeben und dieselbe für passende Aufbewahrung selbst Sorge tragen lassen, obgleich auch hier die Zurückbehaltung einer kleinen Quantität niemals zum Schaden gereichen wird. Dem Publikum gegenüber muß man sich besser verhalten. Es wartet manchmal Monate lang, um eine Verleumdungsklage anzustrengen oder Schadenansprüche zu erheben, wenn der Chemiker Befunde angegeben hat, welche Privaten zum Nachteil geworden sind. Wiederholt haben Chemiker verurteilt werden müssen, weil sie Reste, mit denen Kontrollversuche hätten angestellt werden können, nicht mehr zur Verfügung hatten.

Man erinnere sich ferner der Fälle, bei welchen Fleischbeschauer, welche in zahllosen Objekten Trichinen nicht gefunden hatten, in Anklage versetzt und hart bestraft wurden,

nachdem zu späterer Zeit in andern Fleischpartien, deren Teile Erkrankungen bewirkt hatten, dennoch Trichinen nachgewiesen worden waren. Wir könnten noch zahllose Erlebnisse anführen, bei welchen die Nichtbeobachtung der in Rede stehenden Vorsichtsmaßregeln die unangenehmsten Folgen für den Untersucher nach sich gezogen hat.

Man verwahre Flüssigkeiten in etikettierten, gut verschlossenen, versiegelten Gefäßen, die mit einer dem Untersuchungs-Journal entsprechenden Nummer versehen werden. Wenngleich auch eine große Anzahl solcher Objekte, z. B. Bier, Kunstwein, Milch etc., verderben wird, so wird immerhin ein Teil von deren Bestandteilen übrig bleiben, welcher eine Nachbestimmung ermöglicht und so die Glaubwürdigkeit mit Bezug auf richtiges Arbeiten zu begründen, resp. zu erhöhen vermag. Will der zweite Expert dann trotzdem ein widersprechendes Gutachten abgeben, so wird er das zu begründen haben. Und wenn ihm das schon in den meisten Fällen sehr schwer werden dürfte, so bleibt doch die Glaubwürdigkeit des ersten Untersuchers außer jeden Zweifel gestellt. — Organische Substanzen, Fleisch, Speisen etc. lege man in Glycerin und verwahre sie im übrigen, wie oben angegeben. — Von mikroskopischen Objekten mache man Dauerpräparate und hebe diese, ebenfalls wohl etikettiert und beziffert, auf. Weil aber auch diese Präparate dem Verderben unterliegen, und noch aus andern Gründen, schlage man außerdem noch ein andres Verfahren ein. Wir haben nämlich erlebt, daß, trotzdem der betreffende Untersucher die Anwesenheit einer absichtlich zugesetzten Menge von Maismehl in Pfeffer auf Grund seiner eignen und auf Grund der von einer hervorragenden Autorität gemachten Beobachtungen beschworen hatte, die Freisprechung des Angeklagten erfolgte, weil der sehr geschickte Verteidiger dem Gerichte darzulegen wußte, daß doch solche winzige Stäubchen, wie die vorliegenden mikroskopischen Präparate seien, unmöglich hinreichende Beweismittel sein könnten, um einen bisher unbescholtenen Mann plötzlich zum Betrüger zu stempeln. Es möge hier nebenbei bemerkt sein, daß der Angeklagte seit Jahren seiner eignen Aussage gemäß die Anfertigung von „gemischtem“, d. h. mit Surrogaten aller Art versetzten Gewürzen fabrikmäßig betrieb. Um derartige, für den öffentlichen Chemiker

oft sehr fatale Ausgänge zu verhüten, wende man ein Verfahren an, welches vor allen Dingen den Zweck hat, das Bild der reinen Ware nebst den betrügerischen Zusätzen Richtern und Schöffen unmittelbar vor Augen zu führen, resp. als aktenmäßiges Material darzubieten. Man fertige zu diesem Zwecke mit Hilfe des Zeichenprismas Bilder der reinen Ware und des Verfälschungsmateriales an, indem man die Konturen der charakteristischen Teile mit dem Stifte fixiert, einen mikroskopisch vergrößerten Maßstab in  $\frac{1}{100}$  Millimetern dazu fügend. Einfacher und schöner gelangt man zu einem instruktiven Bilde durch Anfertigung einer Mikrophotographie. Man erhält mittels des photographischen Apparates, welcher mit Leichtigkeit an jedem Mikroskope anzubringen ist, ein stark vergrößertes Negativ, von welchem man auf dem Wege des gewöhnlichen Kopiervfahrens eine beliebige Anzahl Positivs nimmt, welche, mit dem Stift korrigiert, aufgezogen werden und nun zur Demonstration dienen. Derartige Bilder eignen sich ganz besonders zur längeren Aufbewahrung. Über die Technik des Photographierens gibt das Buch: *Das Licht im Dienste der wissenschaftlichen Forschung* von STEIN genügend Auskunft.

Wendet man beim Arbeiten mit dem Zeichenprisma anstatt des Papiers eine berufte Glasplatte an, aus welcher die Konturen herausradiert werden, bedeckt die so hergestellte Platte zum Schutze mit einer zweiten einfachen Glasplatte und umklebt die Ränder mit Papier- oder Leinwandstreifen, so erhält man ein Präparat, welches gestattet, die auf demselben befindlichen Zeichnungen mittels einer gewöhnlichen Laterna magica in ungeheuer vergrößertem Maßstabe auf einer weißen Fläche zu reproduzieren und einem größeren Zuschauerkreise die Bedeutung des Bildes auseinander zu setzen. Dergleichen Platten bilden sehr schöne Hilfsmittel bei öffentlichen Vorträgen und sind geeignet, eine anständige Reklame für die Geschicklichkeit und Zuverlässigkeit des Vortragenden zu bewirken.

Um sich jedoch vor Überfüllung zu schützen, trifft man hinsichtlich der Aufbewahrung der Beweisobjekte eine gewisse Auswahl. Man wird auch gut thun, dem Publikum mitzuteilen, wie lange eine Aufbewahrung für gewöhnlich stattzufinden pflegt. Diese Mitteilung wird in passender Form mit auf den Kopf der Formulare gesetzt, welche man zur Ausstel-

lung seiner Gutachten benutzt. Für gewöhnlich wird eine vierwöchentliche Aufbewahrungsfrist genügen. Hat man jedoch Grund zu glauben, daß Folgen irgend welcher Art aus dem abgegebenen Gutachten entspringen, so ändere man an der oben gedachten Formel („das Objekt wird vier Wochen lang aufbewahrt“) zwar nichts, verwahre aber trotzdem den Rest des Untersuchungsobjektes so lange als möglich, mindestens aber sechs Monate lang. So geschützt, kann man jeder Eventualität ruhig ins Auge sehen.

Daß sich der öffentliche Chemiker als Vertrauensmann seiner Klienten betrachtet und als solcher unbedingte Diskretion jedem Unbeteiligten gegenüber obwalten läßt, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Welche Folgen die Unterlassung dieser Vorsichtsmaßregel nach sich ziehen kann, ist aus einem Fall ersichtlich, welcher vor einigen Jahren in einer am Rhein gelegenen Stadt passierte. Der betreffende Expert, welcher bei einer flüchtigen Voruntersuchung den beim Schwefelwasserstoffeinleiten aus der sauren Lösung sich ausscheidenden Schwefel für Arsen gehalten und einer ihm befreundeten Medizinalperson eine diesbezügliche vertrauliche Mitteilung gemacht hatte, die so ihren Weg in die Presse fand, mußte, obwohl er seinen Irrtum bei der nun folgenden genaueren Untersuchung alsbald erkannte, eine Berichtigung der sich mit eigentümlicher Schnelligkeit von allen Blättern der Welt reproduzierten Mitteilung aber nicht bewirken konnte, auf Betreiben der geschädigten Fabrik — es handelte sich um Papierwäsche — mehrere tausend Mark Buße zahlen, während der Freund straffrei ausging. Also trau, schau, wem?

Endlich sei man vorsichtig in der Entgegennahme der Aufträge. Man suche stets ein Schreiben vom Auftraggeber zu erhalten, welches dessen Wünsche mit Bezug auf das Untersuchungsobjekt kurz und bündig enthält. Wird der Auftrag durch eine dritte Person vermittelt, oder fehlt ein Begleit-schreiben, so schreibe man nach Abhörung des Bestellers das Gewünschte nieder und lasse es von dem Überbringer, unter deutlicher Angabe von Wohnung, Stand etc., unterzeichnen. Daß man auf Signatur und Verschluss etwa verwendeter Gefäße achte, ist selbstverständlich, soll aber doch mit erwähnt werden.

## Über die Methode.

Während man sich bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen derjenigen Methoden zu bedienen hat, welche, unter Berücksichtigung der unsern vorzüglichsten Beobachtungsmitteln noch anhaftenden, wenn auch geringen Fehlerquellen, absolut richtige Resultate ergeben, findet das gleiche bei technischen und Nahrungsmittel-Analysen nicht immer statt. Während im Dienste der Wissenschaft Zeit und Geld keine beeinträchtigende Rolle spielen dürfen, wird die Arbeit des Praktikers wesentlich von diesen Faktoren beeinflusst. Würde z. B. ein Lehrer der landwirtschaftlichen Chemie die Untersuchung eines Bieres auf die Elementaranalyse seines Extraktes für seine Lehrzwecke ausdehnen, so würde dagegen nichts einzuwenden sein; würde jedoch ein Nahrungsmittel-Chemiker dasselbe für einen Klienten ausführen, so würde man ihn mit Recht für einen Beutelschneider erklären.

Und so, wie hier an einem Falle bei der generellen Methode ausgeführt ist, verhält es sich auch mit der speziellen Methode. Es ist daher Pflicht des Nahrungsmittel-Chemikers, da, wo es sein kann, wo es das Interesse eines Auftraggebers erheischt, sich nicht an wissenschaftliche Methoden anzuklammern, sondern sie für die Praxis zu modifizieren, daß sie hinreichend schnell ausgeführt werden können und, wenn auch kein absolut, aber doch ein so annähernd richtiges Resultat gewähren, daß dasselbe zweckdienlich zu verwenden ist. Nirgends tritt diese Notwendigkeit mehr hervor, als bei Weinuntersuchungen. Die einzige Methode, welche als eine exakte für die Gewinnung des Extraktes gelten kann, ist die der schließlichen Austrocknung unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure (und selbst dann kommt noch beim Wägen ein Feuchtigkeitsfehler dazu!); die Methode erfordert aber eine Ausführungszeit von sechs Tagen. Wie häufig aber sollen nicht ganze Reihen von Weinen auf ihre Hauptbestandteile untersucht werden; wo bliebe da für den erwähnten Zweck dem Chemiker der Platz und die Zeit, und dem Auftraggeber die Geduld, und was wäre schließlich dadurch gewonnen, wenn ein um Milligramme differierendes Resultat durch eine andre Methode in eben soviel Stunden zu haben gewesen wäre? Hier ist aber der Ort,

gleichzeitig darauf hinzuweisen, daß für viele Nahrungsmitteluntersuchungen Methoden, welche absolut genaue Resultate geben, gar nicht existieren, und daß der Expert um so mehr die Pflicht hat, die verschiedenen Methoden, welche gebräuchlich sind, hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu prüfen, um dann für den jeweiligen Zweck die geeignete Wahl treffen zu können. Denn wenn auch aus dem Vorausgegangenen ersichtlich, daß der Nahrungsmittel-Chemiker Zeitaufwand und Exaktheit genau gegeneinander abzuwägen habe, so soll damit nicht gesagt sein, daß derselbe niemals sich exakter Methoden sollte bedienen dürfen; er wird im Gegenteil sehr häufig ohne diese gar kein entscheidendes Resultat erlangen. So kann z. B. ein Wein alle Bestandteile in annähernd richtigen Verhältnissen besitzen und dabei doch gefälscht sein; hier wird nur die streng wissenschaftlich geführte Untersuchung der Asche zum Ziele führen, aber auch dem Auftraggeber gegenüber motiviert sein. Andererseits wird so, wie der technische Chemiker für gewisse Zwecke sich mit der Bestimmung des an Kohlensäure gebundenen Alkalis begnügt, ohne dabei Kali oder Natron besonders zu berücksichtigen, der Nahrungsmittel-Chemiker sehr oft in die Lage kommen, Hauptbestandteile summarisch und technisch schnell bestimmen zu müssen, weil einerseits der Zweck durch solche Methode hinreichend erfüllt, andererseits Zeit und derentsprechendes Vermögen erhalten wird. Was nun die Methoden selbst anbetrifft, so halten wir jede für zulässig, sobald zwei getrennt nach derselben arbeitende Experten dieselben Resultate erzielen müssen, und sobald diese Resultate irgend einen gewissen Aufschluß über die Beschaffenheit einer Sache zu geben vermögen. Unwesentliche Differenzen machen eine Methode noch nicht unbrauchbar, so lange die Grenzen der Abweichung festzustellen sind.

Unter allen Umständen hat der Chemiker, welcher Methoden anwendet, die nicht zu den exakten gehören, sondern zu denen, die durch gegenseitiges Übereinkommen gebräuchlich geworden sind, bei Gutachten, die als Urkunden dienen sollen, die Art der Ausführung, resp. die Angabe der Methode neben seinen Befund zu setzen, damit nicht der Fall eintreten kann, daß ein zweiter Chemiker, der eine Kontrollanalyse macht, aber nach andrer Methode arbeitet und ein andres Resultat findet,

den erstern der Leichtfertigkeit beschuldigt und beide sich zum Erstaunen von Richter und Schöffen erboten, die Richtigkeit der verschiedenen Befunde eidlich zu erhärten. In jeder Beziehung mit Freuden zu begrüßen sind daher die Abmachungen, welche von Chemikerkreisen hinsichtlich der Ausführung einer Anzahl von Nahrungsmitteluntersuchungen getroffen und für ihre Mitglieder obligatorisch gemacht worden sind. Hierauf fußend sind auch die vom Reichsgesundheitsamt empfohlenen Normen zur Untersuchung und Begutachtung der Weine bearbeitet worden. Mag man dieselben überall für richtig halten oder nicht, mag man in seinem Privatverkehr sich auf Erfahrung gegründete Abweichungen oder Ergänzungen erlauben soviel man will, so ist es doch angenehm, im amtlichen Verkehr Methoden und Zahlen in Anwendung bringen zu können, die jede Differenz ausschließen.

Wenn wir nach diesen einleitenden Kapiteln uns zur Sache selbst wenden, so wollen wir vorausschicken, daß wir keineswegs beabsichtigen, eine Sammlung aller bisher bekannt gewordenen Untersuchungsmethoden etc. zu veröffentlichen, sondern daß wir in nachstehenden Kapiteln in der Hauptsache diejenigen kurz und bündig zu beschreiben gedenken, welche von uns durchgearbeitet sind und als verläßlich empfohlen werden können. Wenn wir außerdem es nicht verschmäht haben, hier und da kleine Notizen aus der eignen Praxis einzustreuen, oder auf einzelne Dinge, die in exklusiven Kreisen allerdings genauer bekannt sind, aus besondern Gründen näher einzugehen, als dem engen Rahmen dieser Schrift angemessen erscheinen dürfte, so ist das mit Rücksicht darauf geschehen, daß das Buch nicht nur für Nahrungsmittel-Chemiker von Fach, sondern auch für solche, die es werden wollen, geschrieben ist, und in diesem Sinne möchten wir derartige Mitteilungen auch aufgefaßt und beurteilt sehen.



Erster Teil.

---

Untersuchung  
von Nahrungs- und Genussmitteln sowie  
Gebrauchsgegenständen.

Erster Teil  
Untersuchung  
von Nahrungs- und Genussmitteln sowie  
Gebrauchsgegenständen.

gest  
dur  
wac  
ist  
und  
und  
von  
stro  
Tier  
min  
von  
klär

sub  
Hyp  
und  
geb  
2%  
1,3%  
von

der  
wirl  
eine  
zu  
wer  
in  
der  
und

## Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

### Fleisch.

Die Muskeln der Tiere bestehen aus feinen, häufig quer gestreiften, hohlen, mit Fleischsaft erfüllten Fasern, welche durch das Bindegewebe zu Bündeln vereinigt, von Fett durchwachsen, die Hauptmasse des Fleisches darstellen. Dasselbe ist von Sehnen, die zur Anheftung an die Knochen dienen, und von Nervensträngen durchzogen. Während bei jungen und kräftig genährten Tieren Faserwände und Bindegewebe von zarter Beschaffenheit sind, und der Inhalt der Fasern ein strotzender ist, nehmen jene bei älteren und schlecht genährten Tieren eine derbere Struktur an, indessen der Saft sich vermindert, eine Erscheinung, welche sehr wohl mit dem Verholzen von Gefäßbündeln der Pflanzen vergleichbar ist und die Erklärung für die Zähheit von einzelnen Fleischsorten liefert.

Reines Fleisch besteht im Mittel aus 21,7% Stickstoffsubstanzen (Albumin, Kreatin, Kreatinin, Karnin, Xanthin, Hypoxanthin, Inosinsäure, Harnsäure, Harnstoff, Muskelfaser und Bindegewebe, von denen letztere zwei Stoffe das leimgebende Gewebe, bei den Säugetieren ca. 17% allein, bilden), 2% Fett (und stickstofffreien Substanzen, Milchsäure, Inosit), 1,3% Salzen und 75% Wasser. Das Fleisch des Handels ist von Sehnen, Fett, Zellgewebe und Knochen durchwachsen.

Diese Angaben vermögen jedoch nichts zur Entscheidung der Frage beizutragen, ob ein Fleisch, welches vorliegt, auch wirklich dasjenige sei, für was es ausgegeben wird; die Analyse eines Fleisches vermag keinen Aufschluss über seine Abstammung zu geben. Am schwierigsten gestaltet sich das Verhältnis, wenn das Fleisch bereits im gehackten Zustande vorliegt, z. B. in Würsten. Es ist das die einzige Frage, welche hinsichtlich der Verfälschung von Fleisch in Betracht kommen kann, und gerade diese einzige Frage ist vom Standpunkte des Che-

mikers aus nicht zu beantworten, da weder das Mikroskop, noch chemische Reagenzien sichere Unterscheidungs Momente hervorzurufen imstande sind. Man quäle sich daher nicht tagelang mit vergleichenden Versuchen ab, um schliesslich zu einem unsicheren Resultate zu kommen, sondern überlasse die Beantwortung einschlägiger Fragen dieser Art den Physiologen von Fach, den Tierärzten, denen auch die Aufsuchung entscheidender Vergleichsmomente empfohlen werden möge.

Einen wertvollen Fingerzeig für die Erkennung des **Pferdefleisches** hat J. BELL durch den Hinweis auf die Beschaffenheit des Fettes gegeben. Dasselbe bildet nach dem Abkühlen bei 21° ein klares Öl, welches, auf eine Glasplatte getropft, tagelang durchsichtig bleibt, sich bei der geringsten Erschütterung der Platte bewegt, und überhaupt nur geringe Mengen eines festen Fettes abscheidet. — Im übrigen dürften nur die Gröfsenverhältnisse einzelner Organismen im Vergleich zu denen anderer Tiergattungen in Betracht zu ziehen sein.

Nicht viel anders liegt die Sache, wenn über das Gesund- oder Verdorbensein des Fleisches ein Urtheil gefällt werden soll. Weiches (d. h. nicht elastisches), schwammiges, übelriechendes Fleisch von unappetitlichem Äufseren, mit schwarzrotem Blute erfüllt, mit eiterigen oder brandigen Flecken versehen, wird der Koch oder die Hausfrau selbst am besten als ungeniefsbar erkennen. Fleisch, welches äufserlich gesund erscheint, trotzdem von krankem Vieh herrührt und infolge von stattgehabten Gesundheitsschädigungen zur Untersuchung gelangt, wird, solange es überhaupt im rohen Zustande vorhanden ist, unter dem Mikroskope zwar Bakterien zeigen, — man wird aber auch hier das Richtige thun, wenn man den Auftraggeber zum Physiologen, zum Tierarzt schickt und diesem die wissenschaftliche Konstatierung verderbenbringender Ursachen anheimstellt.

Man hat in gröfseren Städten durch Einrichtung öffentlicher Schlachthäuser und durch Einführung einer marktpolizeilichen Fleischschau die Gefahr, welche durch den Genufs kranken Fleisches erzeugt werden kann, abwenden oder verringern wollen. Für kleinere Städte und das flache Land bleibt sie jedoch nach wie vor bestehen, ja wird erhöht werden in dem Mafse, als den Landfleischern und Viehhändlern der Absatz mangelhaften Viehes in gröfseren Städten erschwert wird. Wir verweisen deshalb auf eine für jedermann höchst empfehlenswerte Schrift von A. C. GERLACH, Direktor der königlichen Tierarzneyschule in Berlin<sup>1</sup>, in welcher der Verfasser zu folgenden Schlussfolgerungen kommt:

<sup>1</sup> GERLACH, *Die Fleischkost des Menschen vom sanitären und marktpolizeilichen Standpunkte*. Berlin 1875.

1. Als ungenießbar ist das Fleisch aller Tiere zu betrachten, welche an einer inneren Krankheit gestorben oder während des Absterbens in Agonie getötet worden sind, einerlei, ob beim Schlachten des Tieres noch Verbluten eintritt oder nicht; ferner das Fleisch von gesunden Tieren, die infolge übergroßer Anstrengung und Erschöpfung gestorben sind.

2. Das Fleisch von Tieren mit kontagiösen Krankheiten, die auf den Menschen übertragbar sind (Milzbrand, Rotz, Wutkrankheit, Pocken, Maul- und Klauenseuche, Tuberkulose [Perlsucht], Franzosen).

3. Als gesundheitsschädlich ist das Fleisch von vergifteten Tieren zu betrachten.

4. Als gesundheitsschädlich ist das Fleisch von Tieren mit schweren Infektionskrankheiten (typhöse, pyämische und septikämische Leiden) zu betrachten.

5. Als gesundheitsschädlich ist das Fleisch von Tieren zu betrachten, welches Parasiten enthält, die sich im Menschen weiter verbreiten (Finnen, Trichinen).

6. Als gesundheitsschädlich ist faules Fleisch zu betrachten.

Zu § 1 ist zu bemerken, daß auch das Fleisch ungeborenen oder neugeborenen Viehes (Kälber) als unreif vom Verkaufe auszuschließen ist. — Als minderwertig gilt das Fleisch der Zuchteber, als ekelerregend dasjenige geschlechtsreifer Ziegenböcke. Fleisch von gehetzten Tieren geht leicht in Fäulnis über. — Auch Fleisch von Kühen, die am Kalbefieber gelitten, oder die die Rauschkrankheit hatten, ferner von Schweinen, die am Rotlauf gelitten, und welches durch Notschlächtereien, wie sie vielfach ausgeübt wird, erhalten wurde, ist als pyämisch zu betrachten und vom Handel auszuschließen.

Zu § 2 ist zu bemerken, daß Tuberkulose am gesunden Vieh häufig nicht zu erkennen ist. Bei allen genannten Krankheiten scheinen Schizomyceten (Bacillen) thätig zu sein, deren Nachweis Sache des amtlichen Fleischbeschauers sein würde, soweit die Krankheit nicht schon durch sichere Symptome festzustellen ist.

Zu § 3, welcher der einzige ist, der wirklich den Chemiker angeht, möge bemerkt sein, daß der Schwerpunkt nicht etwa in der Annahme liegt, daß das genossene Gift selbst weiter wirken solle, sondern darin, daß die durch die Vergiftung bewirkte Blutentmischung üble Folgen durch den Genuß des Fleisches herbeiziehen könne. Denn wengleich einerseits in toten Krähen, welche von Füchsen, die mit Strychnin vergiftet waren, gefressen hatten, Spuren desselben Giftes nachgewiesen werden konnten, sind doch auch andererseits Erkrankungen von Menschen durch Wild, insbesondere durch Rebhühner und Krammetsvögel, welche durch Phosphorpillen ums

Leben gekommen waren, bekannt geworden, ohne dafs es vorher gelungen wäre, nur noch Spuren des so leicht nachweisbaren Giftes in dem Wilde selbst zu entdecken. Ist das Gift im Fleisch noch nachzuweisen, so ist die Gefahr eine doppelt grofse. — Oftmals wird krankes Vieh mit Petroleum, Karbolwasser und allerlei stinkendem Zeug kuriert, welches dem Fleische Geschmack erteilt. Auch solches Fleisch ist nicht als bankfähig zu betrachten. — Die Kiemen abgestorbener Fische werden bisweilen künstlich rot gefärbt, um ihnen ein frischeres Ansehen zu verleihen. Hier wird ein Gift kaum nachzuweisen sein, wohl aber ist eine solche Färbung als Nahrungsmittelfälschung zu betrachten. — Von Fischen, die grüne Gräten haben, existieren mehrere Gattungen; dieselben sind aber nicht giftig.

Zu § 5 ist zu bemerken, dafs man das Untersuchen des Fleisches speziell auf *Trichinen* am besten eignen Fleischbeschauern überläfst. Wie die Erfahrung lehrt, beschäftigen sich hiermit in gröfseren Städten Leute aller Berufsklassen, Lehrer, Fleischer, Barbieri etc. Im Königreich Sachsen wird verlangt, dafs jeder Fleischbeschauer einen mehrtägigen Kursus an der Königlichen Tierarzneischule absolviert habe. Da der Nahrungsmittel-Chemiker jedoch an einzelnen Orten sich dieses Amtes nicht wird entziehen können, so mögen die für die Aufsuchung von Trichinen geltenden, übrigens wohl allerseits bekannten Regeln nochmals in aller Kürze folgen.

Man unterscheidet Darm- und Muskeltrichinen. Erstere, welche aus den mit der Nahrung der Tiere eingewanderten Keimlingen entstehen, begatten sich, worauf das (ca. 3 mm lange) Weibchen eine gröfsere Anzahl lebendiger Junge gebärt und darauf stirbt. Die jungen, 0,1 mm langen Trichinen durchbohren nun den Dünndarm und beginnen ihre Wanderung durch den ganzen Körper, bis sie, inzwischen zu 1 mm Länge ausgewachsen, in den Muskeln zur Ruhe kommen. Hier und namentlich dort, wo Sehnen und derberes Bindegewebe ihrem Weiterdringen ein Ziel setzen, rollen sie sich spiralförmig auf und sondern eine kalkhaltige Materie ab, welche mit der Zeit zu einer sie völlig umhüllenden Kapsel wird. In diesem Zustande werden sie meistens im Fleische gefunden. Behufs der Untersuchung wählt man von frisch geschlachteten Schweinen Kau-, Augen- und Nackenmuskel, Muskeln vom Zwergfelle, Zwischenrippen-, Lenden- und Zwillingsmuskel des Hinterteiles, sowie die Spitze der Zunge, bei geräuchertem oder gepökeltem Fleische die sehnigen, um die Knochen befindlichen Anheftungsteile; bei Speckseiten das durchwachsene magere Fleisch.

Man nimmt mittels einer krummen Schere verschiedene, der Längsrichtung der Faser entsprechende Stücke von der Gröfse eines kleinen Stecknadelknopfes heraus, lockert die

Fasern mit Hilfe der Seziernadeln und betrachtet sie, nachdem sie mit einem Tropfen verdünntem Glycerin befeuchtet sind, unter dem Mikroskope bei etwa 30facher Vergrößerung. Man wendet zur Fleischschau lange Spiegelglasplatten an, welche mittels einer Kompressionsvorrichtung zusammengehalten werden (man kann sich erforderlichen Falles auch zweier stark federnder Quetschhähne bedienen), und welche gestatten, eine verhältnismäßig große Anzahl von Präparaten schnell nacheinander zu beobachten. Hält man die mit Fleisch beschickten, zusammengepressten Platten gegen das Licht, so vermag ein gutes Auge vorhandene Cysten in Form kleinster Hirsekörnchen ganz gut wahrzunehmen, besser mit der Lupe. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als mehr oder weniger durchscheinende Kerne. Neben völlig eingekapselten Tieren werden aber meist auch solche vorhanden sein, welche noch im Zustande der Wanderung, resp. der Aufrollung begriffen sind. Man wendet zur besseren Aufklärung einen Tropfen Kalilösung (1 : 15) an (bei altem, geräuchertem Fleische nach vorherigem Einweichen in lauem Wasser), welche das Fleisch fast völlig

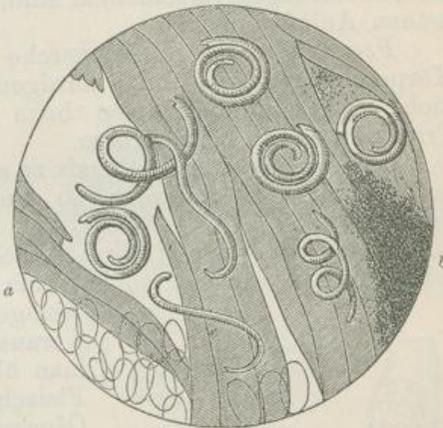


Fig. 1.  
Trichinen auf der Wanderung.  
a Fettbläschen. b MIESCHERSCHE Körperchen.



Fig. 2.  
Muskeltrichine, verkapselt.

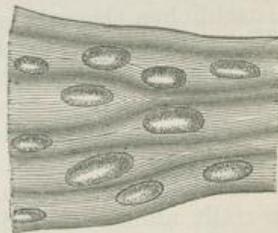


Fig. 3.  
Finnen im Fleische, Lupenbild.

durchsichtig macht und die Trichine frei hervortreten läßt. Ist die Einkapselung bereits zur vollständigen Verkalkung geworden, so nimmt man anstatt der Kalilauge verdünnte Essigsäure, welche die Kalkhülle löst und die Trichine sichtbar werden läßt. Die zwischen den Fasern eingebetteten Kapseln

haben die Form des Auges oder eines Zitronenkernes; ist die Einhüllung noch nicht weit vorgeschritten, so sieht man die Konturen des aufgerollten Wurmes durchschimmern. Die freie Trichine, welche meist in verschlungener Form vorhanden ist, zeigt ein dünneres Kopf- und ein dickeres Schwanzende, und bei stärkerer Vergrößerung ein von der Streifung der Muskelfaser ganz abweichendes Schillern der Oberfläche.

Im Fleisch vorkommende Fettblasen, oder beim Präparieren gebildete Luftblasen mit dunkeln Rändern, welche beim Aufdrücken verschiebbar sind, können zu Verwechslungen keinen Anlaß geben.

*Psorospermien* (MIESCHERSche Schläuche oder RAINEYSche Körperchen), welche mit körnigem Inhalte erfüllt sind, sind nicht aufgerollt und lassen beim Befuchten mit Essigsäure Trichinen nicht hervortreten.

Ist man gezwungen abends zu arbeiten, oder hat man mit zu grellem Licht zu kämpfen, so wende man bläulich gefärbte Platten an.

Wenn man von jedem Stück Fleisch, was man erhält, zehn Präparate macht, so hat man seine Schuldigkeit gethan; weniger zu machen ist der großen Verantwortlichkeit gegenüber, die man übernimmt, nicht ratsam. Die Fleischreste verwahre man in Glycerin.

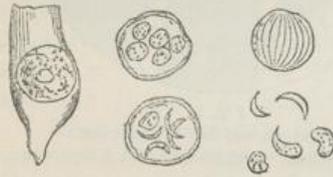


Fig. 4.  
Gregarinen-Entwicklungsgang.

Wie die bereits vorhin erwähnten MIESCHERSchen Schläuche werden auch die *Coccidien* oder *Gregarinen* den *Psorospermien*, wenn auch fälschlich, beigezählt.

Während die ersteren gefahrlos für den menschlichen Organismus sind, können die letzteren zerstörende Wirkungen bei Mensch und Tier hervorrufen. Die *Gregarinen* leben im Darm, in Leber und Nieren, kommen auch, wenn auch seltener, in der Lunge vor und erzeugen, wo sie massenhaft auftreten, die unter dem Namen *Gregarinese* bekannte Krankheit. Sie erscheinen im Epithel als hüllenlose Zellen mit einem sichtbaren Kern, die sich alsbald verkapseln. Der Kern zerfällt nunmehr in Sporen, die, nachdem die Hülle zersprengt, als sichelförmige Embryonen hervortreten und zu neuen *Coccidien* auswachsen. Ihre schädliche Wirkung besteht in der Zerstörung des Epithelialgewebes.

Die Zunge der Rinder findet sich bisweilen eigentümlich verhärtet. Diese Erscheinung, welche die Tierärzte mit dem Namen „Holzzunge“ belegen, wird bewirkt durch eine Wucherung des *Strahlenpilzes* (*Actinomyces*), welcher auch die unter dem Namen „Winddorn“ bekannten Knochengeschwülste am

Unterkiefer der Rinder hervorbringt. Es ist nunmehr von JOHNE das Vorkommen desselben Pilzes im Muskelfleisch der Schweine konstatiert worden. Die Lagerstätten desselben bilden sternförmige Gruppierungen von Käulen oder Schläuchen, welche etwas größer als Trichinenkapseln sind. Dieselben sind in dünnen Schichten des Fleisches schon mit unbewaffnetem Auge, besser natürlich mit der Lupe zu erkennen; sie lösen sich leicht in verdünnten Säuren, auch in verschiedenen Salzlösungen. Durch Pökeln und Kochen wird der Pilz zerstört. Der Genuß des rohen, mit Pilzwucherungen durchsetzten Fleisches bewirkt bei Menschen Aktinomykose, eine Krankheit, welche sich durch erschöpfende Eiterungen und sekundäre Erkrankung des Herzens und der edleren Organe überhaupt äußert und fast immer tödtlich verläuft.

*Finnen*, die Larven des Bandwurms, im Fleische des Schweines, auch des Rehes, seltener im Rindfleische, präsentieren sich dem bloßen Auge in Form elliptischer, erbsengroßer Blasen, deren mit vier Saugnäpfchen und einem Hakenkranz versehener Kopf meist eingestülpt ist. Sie schrumpfen beim Kochen oder Braten des Fleisches zusammen und bilden so schrotkorngroße, beim Kauen knackende Körperchen. Die oftmals an der Leber von Hasen und Lapins vorkommende Finne, welche von Jägern häufig für Franzosenkrankheit gehalten wird, ist die Larve des Hundebandwurms (*Taenia serrata*) und Menschen nicht nachtheilig.

*Echinokokken* (*Echinococcus polymorphus*) werden Blasen genannt, welche, von der verschiedensten Größe, in einer Kapsel des Bindegewebes eingebettet, in Leber und Lungen des Schlachtviehes vorkommen, beim Aufschneiden eine Flüssigkeit ausspritzen und als Larvenzustände des Hundebandwurms (*Taenia Echinococcus*) anzusehen sind. An den inneren Wänden der oft apfelgroßen Blasen, die überdies nicht alle entwicklungsfähig sind, bilden sich allmählich Brutkapseln aus, aus deren Innenwänden wiederum die Bandwurmköpfe (Finnen)

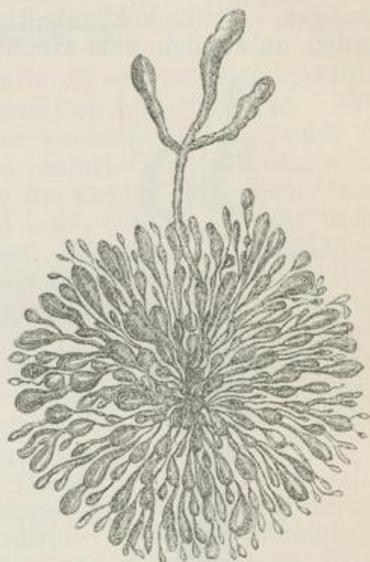


Fig. 5.  
Druse von *Actinomyces* (Strahlenpilz)  
mit einem gesondert emporstrebenden  
verzweigten Faden. (Nach POZEFICK.)

sich entwickeln. Geraten die Echinokokken in diesem Zustande in den Hundemagen, so entwickelt sich hier der dreigliederige Bandwurm, dessen Eier, die beim Küssen und Ablecken der Hunde in den menschlichen Organismus gelangen, hier wiederum Echinokokkenbildung hervorrufen und den Tod herbeizuführen vermögen. Echinokokkenhaltiges Fleisch ist unter allen Umständen untauglich zum Genuß und muß vernichtet werden.

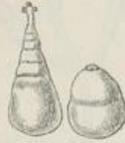


Fig. 6.  
Finnen mit ausgestülptem und mit eingezogenem Kopfe.



Fig. 7.  
Finnenkopf, resp. erstes Glied des Bandwurms.

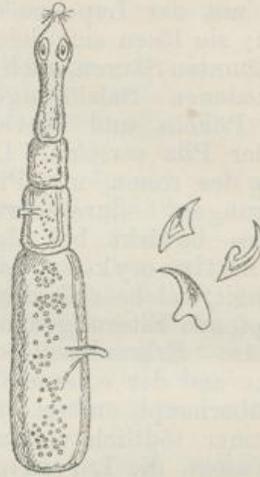


Fig. 8.  
Taenia Echinococcus mit den scharfen Krallen.

Endlich ist hier auch der *Krebspest* zu gedenken, einer Erscheinung, die die gesamte Krebsgeneration zu vernichten droht. Die pestkranken Krebse sind in allen Teilen ihres Leibes von feinen Schmarotzern aus der Familie der Saprolegiaceen erfüllt, die das Fleisch völlig zerstören resp. wässerig machen; solche Krebse sind fast hohl. Dafs der Genuß pestkranker Krebse nachteilig auf die Gesundheit wirkt, haben wir und befreundete Gäste lebhaft erfahren.

Zu § 6 ist zu bemerken, dafs man nur die Wirkung, nicht aber die Ursache kennt, indessen ist mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs die durch den Genuß von fauligem Fleische erzeugten typhösen Krankheiten durch Bakterienübertragung eingeleitet werden. Durch chemische Agenzien hat sich ein spezifischer Giftstoff im faulen Fleische bisher nicht nachweisen lassen, und auch die mikroskopische Prüfung desselben hat entscheidende Aufschlüsse über die Krankheits-erreger bis jetzt nicht gegeben. Faules Fleisch ist am Geruche, an einem mehr bläulichen Äufseren, an seiner schmierigen Be-

schaffenheit und seiner, besonders beim Querschnitt durch die Muskeln hervortretenden, schwammigen Textur zu erkennen.

### Fleischkonserven.

Zu diesen sind zu rechnen alle diejenigen Fleischpräparate, welche nicht zu sofortiger Konsumtion bestimmt sind. Es gehören mithin hierher nicht blofs geräucherte, gepökelte oder sonst vor Verderben geschützte, einfache Fleischarten, wie die nach der APPERTSchen Methode konservierten ganzen Braten, sowie Schinken, Zunge, Corned beef, Ölfische, Fische in Salz, Gelée oder Essig, sondern auch Würste, Pasteten, Fleischzwieback, Fleischmehl, Fleischextrakt, sowie die in Verbindung mit Gemüsearten hergestellten gemischten Präserven, wie Erbswurst etc.

Die nach der APPERTSchen Methode zubereiteten Konserven, sowohl diejenigen, welche bei uns hergestellt werden, insbesondere gebratenes Wild und Geflügel, als wie die amerikanischen, haben bisher selten Anlaß zu Klagen gegeben. Dringt durch schlecht verlötete Büchsen Luft in das Innere, so ereignet es sich bei ersteren, daß das den Braten umgebende Fett ranzig, die Sauce sauer wird und das Fleisch verdirbt. Widerstandsfähiger sind die amerikanischen, geräucherten und komprimierten Fleischstücke, obwohl der Zutritt der Luft und Eindringen von Sporen auch hier verderbend einwirken müssen.

Man halte sich bei der Beurteilung an die physikalischen Eigenschaften (Farbe, Geruch, Geschmack, Reaktion) und beobachte, ob etwa Pilzvegetation vorhanden sei. Fauliger Geruch, widerlicher Geschmack in Verbindung mit ausgeprägt saurer Reaktion, lassen ein solches Fleisch stets ungenießbar erscheinen; Pilzmyzelien sind stets Beweis für das Verdorbensein konservierten Fleisches. Wiederholt ist Klage darüber geführt, daß die äußeren Schichten des amerikanischen Fleisches Übelsein hervorgerufen hätten, und man hat die Vermutung ausgesprochen, daß das Fleisch oder der Fleischsaft Metall aus der Hülle gelöst habe. Diese Vermutung ist durch den Befund wiederholt bestätigt worden und ebenso, daß das zum Verlöten dienende Zinn bleihaltig war.

**Schinken** sind auf Trichinen zu untersuchen, die amerikanischen sind oft sehr reich daran, noch reicher ist der durchwachsene Speck.

Oftmals nimmt Fleisch einen eigentümlichen Geschmack an, der durch die Substanz bedingt ist, welche als Konservierungsmittel dient. Man muß daher mit den verschiedenen

Methoden und Chemikalien bekannt sein, um nicht auf falsche Schlüsse zu kommen. Vor allen Dingen werden verdünnte Säuren (Essig-, Milch-, Salicyl-, Bor-, schweflige Säure) angewendet. Eine Mischung von Salicylsäure und Borsäure oder Biboraten ruft einen total bitteren Geschmack in dem damit imprägnierten Fleische hervor. Außer dem Kochsalze, welches in allen Formen Verwendung findet (durch Einreiben, Einspritzen, Einstäuben), werden Salpeter, Borax und Alaun besonders häufig zu Konservierungszwecken gebraucht. Der Salpeter erhöht die rote Farbe des Fleisches, soll aber, wie die Kalisalze im allgemeinen, in größern Mengen durchaus nicht indifferent auf den menschlichen Organismus wirken. Gelatine- (Leim-) Umhüllungen neigen leicht zum Schimmeln. Ein vorzügliches, vielleicht unübertreffliches Mittel für Konservierung großer Fleischstücke ist das Weinkernöl; leider leiden aber auch unter seiner Einwirkung die äußern Schichten hinsichtlich des Wohlgeschmackes. Glycerin ist indifferent.

Unter den zusammengesetzten Fleischkonserven nehmen die **Würste** den ersten Rang ein. Man unterscheidet solche, die nur aus Fleisch bereitet sind, und solche, die gewisse Zusätze haben, nach denen nie benannt sind. Hauptrepräsentanten der ersteren Gattung sind: Fleisch-, Blut- oder Rotwurst, als Abart die Zungenwurst, Cervelat- oder Mettwurst (nebst ihren Abarten, Knack- und Knoblauchwurst, Salami), Leberwurst, und die Brat- und Siedewürste, welche allerdings teilweise auch für den augenblicklichen Konsum berechnet sind. Zur letztern Gruppe gehören Semmel-, Hirse-, Grütz-, Rosinenwurst etc. Fleischwürste, welche als solche in den Handel kommen, können und müssen das nötige Gewürz haben, dürfen aber Mehl- oder Semmelzusätze nicht erhalten, obgleich viele Fleischer glauben, desselben als Bindemittel bei gewissen Fleischsorten nicht entbehren zu können und 1,5—2% Mehl oder Stärke für einen gewerbegerechten und erlaubten Zusatz halten. Ersatz von Schweinefleisch durch Rind- und Rofsfleisch kommt oft vor, besonders bei den Kochwürsten (Saucischen), ist aber nicht zu ermitteln. Cervelatwürste wurden häufig mit Anilinrot aufgefärbt, besonders wenn unansehnliches Fleisch zur Verwendung gekommen war.

Die qualitative Ermittlung von Mehl, resp. Stärke in Wurst ist mit Schwierigkeit nicht verknüpft. Man zerreiße einen Teil des weichen Inhalts mit wenig warmem Wasser und betrachte Proben davon durch das Mikroskop; befeuchtet man die Probe mit verdünnter Jodlösung, so tritt die Blaufärbung der Stärkemehlkörnchen deutlich hervor. Mehl- und Gewürzstärke ist durch Form- und Größenverhältnisse deutlich voneinander zu unterscheiden. Für jemand, der bereits oft Stärkemischungen

beobachtet hat, ist es leicht, sich auch hierbei gleich ein Urteil darüber zu bilden, ob relativ viel oder wenig fremde Stärke vorhanden ist.

Die quantitative Bestimmung der Stärke in Fleischwürsten kann auf zweifache Art geschehen.

Direkt, nach MEDICUS und SCHWAB. Man erhitzt ca. 20 g Wurstmasse mit Wasser, um die Stärke zu verkleistern, versetzt die Mischung mit 20 g eines filtrierten Malzinfusums (aus 5 g Malz und 50 ccm Wasser, welche  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei  $30-40^{\circ}$  digeriert worden sind), bringt das Ganze auf 100 ccm, erwärmt 2 Stunden lang auf  $31-40^{\circ}$  und läßt dann noch 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Danach wird filtriert, das auf dem Filter Befindliche gut ausgewaschen, zum Kochen erhitzt, um Eiweiß abzuschneiden, wieder filtriert und nun durch Erwärmen mit 5 bis 6 Tropfen Salzsäure die Inversion der vorhandenen Maltose und des Dextrins in Traubenzucker bewirkt. Nunmehr wird einerseits der Zuckergehalt der Wurstflüssigkeit, andererseits der in 20 g Malzinfusum enthaltene Zucker mittels FEHLINGScher Lösung bestimmt, eins vom andern subtrahiert und der Rest auf Stärke ( $105,54$  Maltose = 100 Stärke) verrechnet. Das Resultat fällt erfahrungsgemäß stets etwas geringer aus, als der Wirklichkeit entspricht; mit Rücksicht darauf, daß auch die Gewürzstärke an der Bestimmung mit teilgenommen hat und von dem wirklichen Gehalte in Abzug gebracht werden mußte, kann man jedoch die gefundene Zahl als richtig ansehen. Die Erfinder dieser Methode haben vorgeschlagen, 1% für Gewürzstärke (namentlich aus dem Pfeffer herrührend) in Abzug zu bringen.

Die indirekte Methode ist dort angezeigt, wo statt des Mehles Brotkrume in größerer Menge Verwendung gefunden hatte. Man bestimmt den Wassergehalt durch Austrocknen im Luftbade bei  $110^{\circ}$ , Fett durch Ausziehen mit heißem Äther oder Benzol, Stickstoffsubstanz durch Verbrennung mit Natronkalk (Bestimmung des Stickstoffes als Platinsalmiak und Multiplikation der für Stickstoff gefundenen Zahl mit 6,25), oder nach KJELDAHL, die unorganische Substanz durch Einäscherung, und betrachtet die Differenz, welche sich zwischen der Summe der gefundenen Zahlenwerte und 100 ergibt, als stickstofffreie Extraktstoffe, bez. Brot-, Mehl- und Gewürzzusätze. Man wird wohl thun, 5% hierfür zu limitieren.

Gut geräucherte Fleisch-(Cervelat-)Wurst enthält 15–20% Stickstoffsubstanz, 30–40% Fett, 5–6% Aschenbestandteile, 30–40% Wasser und 1–5% Extraktstoffe.

Die Anwendung des Anilinrotes (Fuchsin) zur Färbung der Würste ist in einigen deutschen Staaten direkt verboten. Auch das Publikum selbst hat eine Aversion gegen gefärbtes Fleisch. Trotzdem kommen gefärbte Würste immer noch in den Handel.

Man erkennt Fuchsin im weingeistigen Auszuge. Derselbe ist meist ungefärbt. Schwache Rötung wird unter Umständen durch Blut- oder Fleischfarbstoff bedingt; dieselbe wird aber intensiver auf Zusatz von Säure, während durch Fuchsin bedingte Rötung verschwindet. — Die quantitative Bestimmung des Fuchsins geschieht folgendermaßen (H. FLECK): Das zerschnittene Fleisch (resp. die Wurst) wird so lange mit Amylalkohol ausgezogen, als dieser noch gefärbt erscheint. Das auf  $\frac{1}{10}$  konzentrierte Filtrat wird im Wasserbade eingedampft, der fettreiche Rückstand in Petroleumäther gelöst. Schüttelt man die rotbraune Lösung mit absolutem Alkohol, dem einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:4) zugesetzt worden sind, so setzt sich die Petroleum-Fettlösung über der Alkohol-Fuchsinlösung ab. Man schüttelt wiederholt, und zwar so lange mit Petroleumäther, als noch Fett aufgenommen wird, was durch Abdampfungsversuche zu kontrollieren ist, trennt die Lösungen mittels eines Scheidetrichters und versetzt die entfettete alkoholische Fuchsinlösung mit alkoholischer Ammoniaklösung. Das sich ausscheidende schwefelsaure Ammonium wird abfiltriert und das Filtrat in tariierter Schale zur Trockne gebracht. Man erhält so 80—85 % des vorhanden gewesenen Fuchsins.

*Verdorbene Würste* können verschiedene Beschaffenheit zeigen. Entweder sind sie ganz weich und schmierig, das Fleisch bläulich oder fahl, das Fett gelblichgrün, von fauligem Geruche und Geschmacke, die Masse von Pilzfäden durchzogen, oder sie sind knüppelhart, mit großen Höhlungen versehen, aus denen beim Zerschlagen der Würste die Pilzsporen staubartig herausfliegen. Die Verderbnis ist nicht allemal durch das Sauer- und Schimmeligwerden von Stärkekleister bedingt, obwohl solcher unleugbar ganz besondere Veranlassung dazu bietet. Lockeres Stopfen, schlechte Räucherung, die oft bloß durch mehrmaliges leichtes Bestreichen mit Holzessig ersetzt wird, Aufbewahrung in unreiner Luft sind Ursachen genug, ein Verderben der Wurst herbeizuführen.

**Pasteten** (von Wild, Geflügel, Fisch, besonders von der Leber einzelner Tiere) haben sehr oft Anlaß zu Erkrankungen gegeben, die nicht auf einfache Indigestionsbeschwerden zurückzuführen gewesen sind. Sie enthalten meist sehr viel Fett, welches eine besondere, nicht näher gekannte Zersetzung zu erleiden scheint. Ein spezifisches Fäulnisgift hat man in ihnen eben so wenig wie in den Würsten entdecken können, und wird sich auch hier die Untersuchung einzig auf das Vorhandensein niederer Organismen zu erstrecken haben.

Unter dem Namen **Fleisch-Erbswurst** kommen seit dem Jahre 1870/71 Präparate in den Handel, die hier nur insoweit

Berücksichtigung finden können, als in den entsprechenden Offerten der Fleischgehalt in den Vordergrund gestellt wird. Derartige Wurst wird hergestellt aus dem vorher bei 100° getrockneten Mehle der enthülsten Erbsen, welchem Fleischmehl, Speck, Salz und Gewürz in berechneten Mengen zugesetzt wird. Getrocknetes Fleisch enthält im Durchschnitt 66%, trockenes Erbsenmehl 24% Stickstoffsubstanz; es würde also bei Anwendung von gleichen Teilen Fleisch, Fett und Mehl die fertige Fleisch-Erbswurst ca. 30% Stickstoffsubstanz enthalten müssen. Thatsächlich wird aber im Verhältnis zum Mehl und zum Fett wohl nur sehr wenig Fleisch verwendet, sondern vielleicht 1 Thl. magerer Speck (mit 9% Stickstoffsubstanz und 75% Fett) und 2 Tle. Mehl, da eine von uns untersuchte Wurst folgende Zusammensetzung hatte:

Feuchtigkeit	4,07 %
Fett	33,34
Stickstoffsubstanz	12,66
Stickstofffreie Substanz	38,68
Salze	11,25
	100,00

wogegen eine von J. KÖNIG untersuchte Erbs-Fleischtafel folgende Zusammensetzung aufwies:

Wasser	12,09 %
Stickstoffsubstanz	31,18
Stickstofffreie Substanz	47,50
Fett	3,08
Salze	6,15
	100,00

Mit großer Reklame und unter Heranziehung erster Namen wurden vor einiger Zeit Konserven in den Handel gebracht, welche als Kombination von animalischen und vegetabilischen Stoffen vorzugsweise der Arbeiterbevölkerung zugute kommen sollten. Dieselben wurden fabriziert von C. A. MEINERT, welcher auch auf ihre Bedeutung für den kleinen Haushalt in einer preisgekrönten Schrift<sup>1</sup> hingewiesen hat. Die Basis dieser Präparate ist das **Patent-Fleischpulver**, welches aus entfettetem und entsehtem, getrocknetem Schweinemuskelfleisch dargestellt wird und ca. 70% Eiweißsubstanz enthält. Dieses Fleischpulver ist mit Vegetabilien aller Art (Leguminosen, Makkaroni, Reis, Gries, grünem Gemüse) in Verbindung gebracht und erscheint auch in Form von Biskuits und Kakaomasse. Die Zusammensetzung der einzelnen Präparate beruht auf durchaus rationellen und wissenschaftlichen Grundsätzen; die Fabrikation

<sup>1</sup> MEINERT, *Wie nährt man sich gut und billig?* 2. Aufl. Mainz (Berlin) 1883.

geschah unter Aufsicht eines vereideten Chemikers, dessen Analysen wiederum von einem andren, entfernt wohnenden Sachverständigen kontrolliert wurden; jede Patrone trug eine Inhaltsanalyse, für deren Richtigkeit die Fabrik garantierte. Leider ist diese Fabrik nach kurzer Zeit ihres Bestehens eingegangen. Und das war vorauszusehen. Denn es genügt nicht, Nahrungsmittel von berechneter Zusammensetzung herzustellen, sondern sie müssen auch wohlschmeckend und billig sein; sie müssen auch füllen, besonders was den Arbeiter anbetrifft. Alle diese Eigenschaften hatten die erwähnten Präparate nicht. Konserven, besonders solche, welche die Einzelbestandteile in zerkleinertem Zustande enthalten, werden frischem Fleisch und frischem Gemüse gegenüber selbst dann kaum noch zur Geltung kommen, wenn der Kaufpreis die Herstellungskosten nicht mehr deckt. Dagegen werden diese Stoffe im Felde, auf der See und bei Expeditionen der verschiedensten Art von unschätzbarem Werte sein. Es wird sich daher sowohl bei diesen Präparaten, als bei der vorhin erwähnten Erbs- und Fleischwurst nur darum handeln, eine nochmalige Analysenkontrolle resp. eine Feststellung des Nährwertes vorzunehmen, Aufträge, die von seiten der Verpflegungsanstalten aller Art sehr oft an den Nahrungsmittel-Chemiker gerichtet werden. Das einschlägige Verfahren ist dasselbe, wie oben bei der Fleischwurst angegeben, nur sei erwähnt, daß bei der Verbrennung mit Natronkalk meistens ein zu niedriger Stickstoffgehalt gefunden wird, und bei Stickstoffbestimmungen im Fleisch die Verbrennung mit Kupferoxyd oder die Methode von KJELDAHL vorzuziehen ist.

Man verwendet für ersteren Zweck vorteilhaft den nebenstehend abgebildeten, von P. JESERICH beschriebenen Apparat. Auf einem festen Fusse steht in der Mitte ein graduiertes Glasrohr, am obern Ende mit einem gut schließenden Glashahne versehen. Dieses Eudiometerrohr hat am untern Ende zwei Öffnungen, an denen sich kurze, dünnere, gläserne Ansatzröhren befinden. Beide Röhren stehen sich diametral gegenüber, und dient das tiefere von beiden (*E*) zum Einführen des entwickelten Stickstoffs. Das höher gelegene (*F*) ist mittels eines Gummischlauches mit der auf dem Ringe *R* ruhenden Kugel (aus Glas) *K* verbunden. Dieser Ring ist mittels einer Stellschraube an dem eisernen, seitlich vom Eudiometer auf dem Fusse befestigten eisernen Träger *T* auf- und abwärts verstellbar. Der zwischen dem Ringe selbst und dem Träger liegende Teil *X* des Kugelhalters umfaßt das Eudiometer klammerartig.

Zum Gebrauche wird das Eudiometer bis dicht über *E* mit Quecksilber gefüllt, jedoch so, daß das Quecksilber nicht bis an das obere Rohr *F* reicht; alsdann wird die Kugel *K* mit Kalilauge gefüllt und, während der bei *E* angesetzte Schlauch

durch einen Quetschhahn *Q* verschlossen ist, der Glashahn *H* geöffnet, die Kugel gehoben, so daß die Lauge bis in die oberste Spitze des Eudiometers tritt, und alle Luft entweicht. Nachdem dann der Glashahn geschlossen, wird die Kugel wieder auf den Ring zurückgelegt. Der an *E* befestigte Gummischlauch wird nun mit dem Entwicklungsrohre verbunden und zunächst die zum Austreiben der Luft bestimmte Kohlensäure entwickelt. Wenn sich im obern Teile des Eudiometers die aus dem Verbrennungsrohre ausgetriebene Luft angesammelt hat, wird die Kugel in der eben beschriebenen Weise gehoben und der Glashahn geöffnet; nachdem so die Luft entwichen, beobachtet man, ob sich etwa noch weitere Mengen von Luft ansammeln, die alsdann in derselben Weise entfernt werden können. Ist alle Luft ausgetrieben, und werden alle Bläschen, welche das Quecksilber passieren, von der Kalilauge absorbiert, so beginnt man mit der Verbrennung; es sammelt sich dann der entwickelte Stickstoff im Eudiometer an. Nach Vollendung der Verbrennung wird das Ansatzrohr *E* wieder durch den Quetschhahn geschlossen und die Kugel *K* möglichst hoch gestellt; es steht dann der im Eudiometer

befindliche Stickstoff unter Druck, und werden so die etwa in demselben enthaltenen Kohlensäurespuren leichter absorbiert. — Beim Ablesen des Volumens des erhaltenen Stickstoffs stellt man selbstverständlich die Kugel so hoch, daß das Niveau der Kalilauge in derselben mit dem in dem Eudiometer korrespondiert.

Der Apparat hat demnach den Vorteil, daß er die Anwendung einer Quecksilberwanne überflüssig macht und zweitens das gesonderte Auffangen des erstentwickelten, mit Luft gemischten Kohlensäuregases, sowie die spätere Überführung des Eudiometers in ein hohes Gefäß (behufs Ablesung des Volumens) wegfällt. — Außerdem kommen in demselben bedeutend größere Mengen Kalilauge zur Anwendung, als das Eudiometer an und für sich fassen könnte, und wird dadurch die Absorption der Kohlensäure erleichtert.

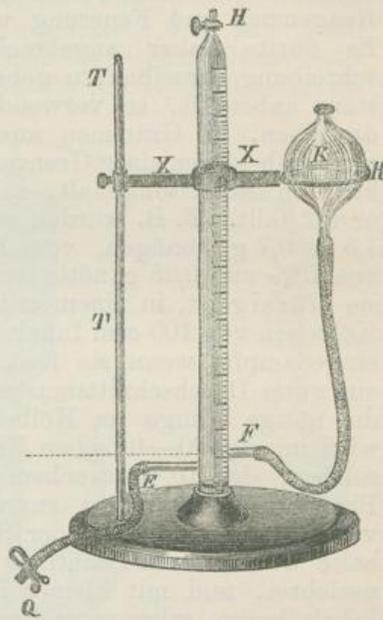


Fig. 9.  
Apparat zur Bestimmung des Stickstoffes.

Mehr noch zu empfehlen ist das neuerdings von J. KJELDAHL<sup>1</sup> vorgeschlagene Verfahren, welches sich zusammensetzt aus Digestion der organischen Substanz mit konz. Schwefel- und Phosphorsäure, Oxydation mit Permanganat, Destillation des gebildeten Ammoniaks und quantitative Bestimmung des letzteren. Diese Methode ist schnell und einfach auszuüben; man umgeht das oft sehr schwierige Feinreiben der Substanz, arbeitet mit den einfachsten Gerätschaften, spart eine Menge Reagenzien und Feuerung und erzielt vorzügliche Resultate. Es dürfte daher angebracht sein, eine ausführliche Beschreibung derselben zu geben. — Was die Menge der Substanz anbetrifft, so verwendet man soviel, daß das Gewicht derselben, in Grammen ausgedrückt, multipliziert mit dem innerhalb allgemeiner Grenzen doch schon vorher meistens bekannten Stickstoffgehalt, in Prozenten gedacht, zwischen 1 und 2 fällt. Z. B. würden von Gerste mit einem Ngehalt von 1,5% 0,7 g genügen, von Futtermitteln mit einem Ngehalt von 5% nur 0,25 g nötig sein. — Die Substanz wird, wenn sie flüssig ist, in einem mit langem, dünnen Hals versehenen Kölbchen von 100 ccm Inhalt abgewogen und im Trockenschrank eingedampft; wenn sie fest ist, soweit zerkleinert, daß sich ein gutes Durchschnittsmuster entnehmen läßt, und von diesem die nötige Menge im Kölbchen abgewogen. — Die Substanz wird mit der 20–40fachen Menge reiner Schwefelsäure, oder solcher, der 10% rauchende Schwefelsäure, oder 10–20% Phosphorsäureanhydrid zugesetzt ist, übergossen; gewöhnlich verwendet man 10 ccm der Säure. Der Kolben mit seinem Inhalte wird auf ein Drahtnetz gelegt, den Hals schief nach oben gerichtet, und mit kleiner Flamme erhitzt. Dabei wird der Inhalt braun, schwarz und teerartig; zugleich entwickeln sich schweflige Säure nebst weißen Dämpfen, so daß für Abzug gut gesorgt sein muß. Bei stärkerer Erhitzung findet unter heftigerer Reaktion und Gasentwicklung daneben ein Spritzen der Flüssigkeit statt, weshalb man den Kolben etwas dreht, um die Wände abspülen zu lassen. Wird die Temperatur andauernd auf ca. 150° (nicht darunter) gehalten, so ist die Lösung der Substanz in 2–4 Stunden vollendet. Die Flüssigkeit erscheint weinfarben bis wasserhell. — Ist sie noch nicht ganz klar und hell, so erfolgt die Vollendung der Oxydation mittels Kaliumpermanganat. Man hat das fein zerriebene Salz in einer Streubüchse mit sehr feiner Öffnung und gibt aus derselben in einem ununterbrochenen, sehr feinen Strahle zu dem heißen Inhalte des Kölbchens, wobei heftige Reaktionen, selbst kleine, aber gefahrlose Explosionen eintreten.

<sup>1</sup> KJELDAHL, *Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet*. Bd. II; *Repert. anal. Chem.* Bd. III. S. 263.

Die Farbe der Flüssigkeit verändert sich hierbei durch braun in farblos und grün (nach Absetzen des Pulvers violett), und ist letztere nunmehr genügend vorbereitet. (Die Oxydation mit Permanganat ist völlig zu umgehen, wenn man 0,5 g Kupfersulfat und 1 g Quecksilber von Anfang an mit in den Kolben gibt und Phosphor-Schwefelsäure anwendet.) — Die erkaltete Flüssigkeit wird mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt, worauf sie braun wird. Die wiederum erkaltete Flüssigkeit wird sorgsam in einen Destillierkolben von mindestens 0,5 l Inhalt gespült und hier mit starker Natronlauge vermischt. 10 ccm Säure brauchen 40—50 ccm Natronlauge (33,3 % NaOH) zur Sättigung.

Die Gesamtflüssigkeitsmenge möge 120—150 ccm betragen.

Es kann zwar rohes Ätznatron verwendet werden, indessen muß die Lösung durch Aufkochen von Nitriten befreit werden. (Bei Anwendung von Quecksilber muß der Lauge Kaliumsulfid zur Zerstörung von Merkurammoniumverbindungen zugesetzt werden, und zwar auf 1 g Quecksilber 10 ccm einer 20 %igen Sulfidlösung.) Außerdem gibt man, bevor die Natronlauge zugesetzt wird, einige Stückchen Zinkblech in das Kölbchen, um später eine schwache Wasserstoffentwicklung zu veranlassen, die dem Stofsen der Flüssigkeit beim Kochen entgegenwirkt. — Der Kolben

wird mittels eines aufsteigenden Rohres, und so, daß vom Inhalte nichts mit hinausgerissen werden kann, mit Kühlrohr und Vorlage verbunden, die titrierte Säure enthält, und als welche am besten eine PÉLIGOTSche Röhre benutzt wird. Beistehende Abbildung veranschaulicht das Arrangement. So wird die Hälfte des Inhalts abdestilliert, was in 15 Minuten geschehen sein kann. — In die Vorlage gibt man 25 ccm  $\frac{1}{3}$  Normalschwefelsäure und titriert mit  $\frac{1}{3}$  Normalammon (mit keinem andren Alkali) zurück. Statt der  $\frac{1}{3}$  Normalflüssigkeiten kann man auch  $\frac{1}{5}$  Normalflüssigkeiten anwenden; beide halten sich lange Zeit unverändert im Werte. Man setzt das Gefäß auf schwarzes Papier und wendet Fluorescein als Indikator an. — Diese Methode ist ohne weiteres anwendbar bei allen Proteinkörpern pflanzlichen und tierischen Ursprunges. — Körper,

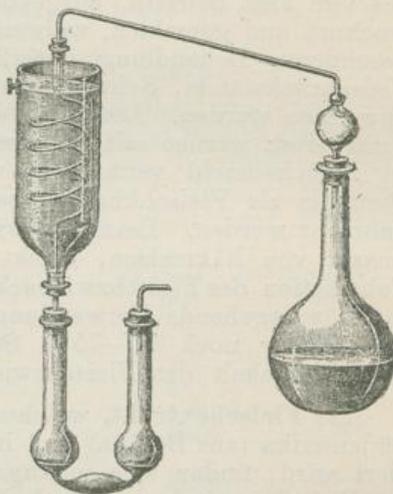


Fig. 10.  
Apparat zur Stickstoffbestimmung nach  
KJELDAHL (Destillation des Ammoniaks).

welche den Stickstoff als Oxyd oder in der Cyangruppe enthalten, auch Alkaloide, können nicht ohne weiteres nach dieser Methode untersucht werden. Dieselbe wird dadurch passend gemacht, dafs man auf 0,5 g Substanz 1 g Zucker und 1 g Benzoesäure nebst 20 ccm Schwefelsäure anwendet (ASBOTH und ARNOLD).

**Fleischkuchen, Fleischmehl und Fleischzwieback** sind Präparate, welche erst in neuerer Zeit in den Handel gelangt sind. Das Material dazu liefern ebensowohl die Fleischextraktfabriken, ganz besonders die grossen Schweineschlächtereien in Amerika (in Chicago kommen in einzelnen Schlachthäusern täglich 2—300 Schweine zur Verarbeitung). In ersteren wird das von Fett befreite, ausgekochte Büffel Fleisch geprefst, getrocknet und gemahlen, während in letzteren die Abfälle einer besonderen Behandlung unterliegen, vermöge welcher Fett, Fleischrückstände, Sehnen, Knorpel und Knochen je für sich gewonnen werden. Letztere, soweit man sie nicht zu Leim verarbeitet, werden mit Sehnen und Knorpel gemeinschaftlich zu Knochenmehl vermahlen, während die Fleischrückstände ebenfalls als Fleischkuchen, resp. Fleischmehl in den Handel gebracht werden. Letzteres wird teils in dieser Form, nach Zusatz von Nährsalzen, direkt verfüttert, teils dient es zur Fabrikation des Fleischzwiebacks, welches besonders als Hundefutter weitgehende Verwendung findet. Das Fleischmehl enthält immer noch 70—75% Stickstoffsubstanz, während der Stickstoffgehalt des Fleischzwiebacks bis auf 15% herabgeht.

Im **Fleischextrakt**, welches in grosartigstem Mafsstabe in Südamerika (aus Büffeln) und in Australien (aus Schafen) fabriziert wird, finden sich vorzugsweise die wasserlöslichen Teile des Fleisches mit Ausnahme des Eiweisses. Ebensowenig soll das Fleischextrakt Fett enthalten. Das hygieinische Institut<sup>1</sup> zu München teilt die noch von LIEBIG stammende Methode mit, damit die Untersuchungen überall gleichmäfsig ausgeführt werden. Bestimmt wird: Der Aschengehalt; dafür genügt 1 g Extrakt, das in einer Platinschale verkohlt und weifs gebrannt wird. Es müssen mindestens 18% Substanz zurückbleiben (gewöhnlich 22—23%), welche zum grössten Teil aus Phosphaten besteht, und in welcher nur wenig Chlornatrium (etwa der sechste Teil) vorhanden sein darf. — Zur Bestimmung des Wassers werden 2 g Extrakt 36 Stunden lang bei 100° getrocknet; der Verlust soll nicht über 22% betragen. Endlich wird das alkoholische Extrakt bestimmt, welches nicht unter 56% betragen soll, oft aber bis 65% hinaufreicht. Es werden zu dem Zweck 2 g des Extraktes in einem Becherglase in 9 ccm Wasser gelöst und 50 ccm Weingeist von 93° Tr. zugesetzt. Der Stickstoffgehalt der löslichen

<sup>1</sup> Arch. f. Hygiene. Bd. 1.

Substanz beträgt 8—9,5% der ganzen Masse. Fett würde durch Digerieren mit Petroleumäther zu entziehen sein; Eiweißstoffe scheiden sich aus beim Aufkochen der wässerigen Lösung. Leim wird durch Alkohol ausgefällt, der einen starken Niederschlag hervorruft; die weingeistige Lösung kann von der sich ans Glas fest ansetzenden Fällung abgegossen und bei 70° verdunstet werden; die gefällte Substanz wird mit 50 ccm (80° Tr.) Weingeist ausgewaschen, die Waschflüssigkeit wie der erste Alkoholauszug in der gleichen Schale abgedampft und der Rückstand 6 Stunden lang bei 100° C. getrocknet.

Aus 170 in dieser Art ausgeführten Analysen ist in Prozenten:

	Asche	Wasser	Alkoholextrakt
das Mittel	23,02	18,79	61,85
Minimum	22,3	16,4	57,3
Maximum	25,2	21,8	64,9

*Gefälschtes*, angeblich aus Pferdefleisch bereitetes, aus Italien importiertes Fleischextrakt ist neuerdings im Handel beobachtet worden. Dasselbe unterscheidet sich vom LIEBIGSchen durch einen größeren Gehalt an Chlornatrium und einen kleineren an Phosphorsäure. Folgende Analysen wurden von ESTCOURT<sup>1</sup> veröffentlicht:

	Echtes:	Gefälschtes:
Wasser	12,0	18,0
Fett	0,6	1,0
Asche	21,31	23,1
Davon unlöslich im Wasser	1,48	1,32
NaCl	8,12	14,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,627	1,765
SO <sub>3</sub>	0,606	0,451
Alkalinität der im Wasser löslichen Asche als NaHO berechnet	2,160	2,401

Als diätetische Mittel der Neuzeit verdienen die **Fleischpeptone** besondere Beachtung. Sie werden aus Fleisch entweder unter Zufügung von Pepsinlösung und Salzsäure, oder Pankreaslösung, oder Milchkasein, oder ohne Zusatz eines peptonisierenden Fermentes (wie z. B. die LEUBE-ROSENTHALSche Fleischsolution) dargestellt. Man bestimmt Wasser durch Austrocknen bei 105°, Fett durch Auskochen des mit Seesand vermischten, getrockneten Stoffes im SOXHLETSchen Apparat, Asche durch Verbrennen im Platintiegel, in 80%igem Alkohol lösliche Teile durch wiederholtes Behandeln des Stoffes mit solchem und Wägung des getrockneten Rückstandes (also indirekt), Gesamtstickstoff nach KJELDAHL. — Um die verschiedenen Formen der Proteinkörper zu isolieren, werden 5 g Pepton in 200 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird tüchtig gekocht, das Eiweiß abfiltriert, das Filtrat auf 500 ccm gebracht. 200 ccm desselben werden nach RUBNER<sup>1</sup> mit 20—25 ccm einer

<sup>1</sup> Arch. f. Physiologie. 1879. S. 39.

konzentrierten Lösung von Ferriacetat gekocht; der Niederschlag wird gesammelt, getrocknet und mit Natronkalk verbrannt. Die Menge des gefundenen Stickstoffes, mit 6,25 multipliziert, entspricht der Menge der löslichen Eiweißstoffe (Hemialbuminose). Das Filtrat wird stark angesäuert, mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt; der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, getrocknet und mit Natronkalk verbrannt. Die dem gefundenen Stickstoff entsprechende Proteinmenge gilt als echtes Pepton. — Bei der außerordentlichen Verschiedenheit, welche die chemische Untersuchung der Präparate dargethan hat, zieht man vielfach vor, physiologische Versuche an Stelle der chemischen Untersuchung eintreten zu lassen und beurteilt die Güte eines Fleischpeptons nach der Zunahme der Stickstoffausscheidung nach dem Genuß des Peptons von normalen Menschen. Nachfolgend die Analysen einiger bekannter Fleischpeptone:

	Kochs	Kemmerich	Weyl-Merck
Wasser .....	40,44	33,4	3,87
Salze .....	6,76	7,3	12,69
Organische Stoffe .....	53,04	59,26	83,44
Stickstoff in organischen Stoffen ...	?	10,3	12,59
Eiweiß .....	1,26	} 10,08	} Spuren
Hemialbumose od. ähnl. Zwischenprod.	14,8		
Pepton .....	12,68	37,30	68,54
Organische Stoffe exkl. Eiweiß und Pepton .....	24,3	12,0	15,0

### Die Prüfung der Fette,

welche sich bis vor nicht langer Zeit hauptsächlich auf die Farbenveränderungen, welche bei der Mischung der Fette mit verschiedenen Reagenzien auftraten, stützte, hat durch die Methoden der Neuzeit eine wissenschaftliche Unterlage erhalten. Die Sammlung dieser Methoden und ihre übersichtliche Zusammenstellung für den praktischen Gebrauch ist das Verdienst R. BENEDIKTS, dessen *Analyse der Fette* (Berlin 1888) jedem öffentlichen Chemiker zum Studium angelegentlichst empfohlen werden muß. Selbstverständlich können an diesem Orte nur die Grundzüge der neueren Methoden angegeben werden.

Die Vorprüfungen bestehen in der Ermittlung des Grades der Konsistenz, des spezifischen Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes, des Lichtbrechungsvermögens, des elektrischen Leitungsvermögens, des spektroskopischen Verhaltens.

Zur Ermittlung des Konsistenzgrades sind verschiedene Apparate konstruiert worden, die einer Aichung unterliegen. Es handelt sich darum, vorzugsweise bei Schmierölen, die Auslaufzeit derselben im Verhältnis zu der des Wassers, letztere als 1 gedacht, festzustellen. Die gefundene Zahl drückt den Viskositätsgrad aus.

Das spezifische Gewicht der Fette wird mittels Pyknometer oder WESTPHALScher Wage ermittelt. Feste Fette läßt man schmelzen, tröpfelt sie in kalten Weingeist, in welchem sie einen Tag zur Abkühlung liegen bleiben, und bringt sie dann in ein Gemisch von Weingeist und Wasser, welches so lange mit Weingeist oder Glycerin verdünnt wird, bis die Fettkügelchen in der Mischung schwimmen. Sodann wird das spezifische Gewicht der letzteren unter genauer Beobachtung der Temperatur bestimmt. Oftmals ist es wichtig, das spezifische Gewicht der Fette bei 100° zu ermitteln. Es kann dies ebenfalls mit Hilfe der WESTPHALSchen Wage geschehen, oder mittels KÖNIGSScher Aräometer, die in das im kochenden Wasserbade befindliche Fett eingesenkt werden.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden. Entweder man taucht die Kugel eines Thermometers in das geschmolzene Fett, läßt erkalten und beobachtet in der Nähe einer Wärmequelle, bei welcher Temperatur sich ein Fetttropfen an der Kugel bildet; oder man saugt Fett in ein Kapillarröhrchen, schmelzt unten zu, läßt erkalten, befestigt das Röhrchen an das Quecksilbergefäß eines Thermometers, bringt die Vorrichtung in Wasser, welches allmählich erwärmt wird, und liest die Temperatur ab, sobald das Fett flüssig wird. Da geschmolzenes Fett seinen normalen Schmelzpunkt erst nach längerer Zeit wieder erhält, muß man dasselbe längere Zeit (24 Stunden bis 3 Tage) kalt liegen lassen, bevor man es zur Prüfung auf seinen Schmelzpunkt verwendet. Man zieht deshalb meist vor, den Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen, welcher konstanter ist.

Den Erstarrungspunkt bestimmt man, indem man Fett in einem Reagenzglaschen von etwa 2 cm Weite langsam schmilzt, das Glas sodann frei aufhängt und ein in  $\frac{1}{5}$  Grade geteiltes Thermometer so hineinhängt, daß sich die Kugel in der Mitte der Masse befindet. Sowie die Kristallisation beginnt, wird mit dem Thermometer umgerührt und der 1—2 Minuten konstant bleibende Temperaturgrad abgelesen.

Das Lichtbrechungsvermögen wird durch Bestimmung des Brechungsexponenten mittels des ABBÉSchen Refraktometers ermittelt und leistet bei der Unterscheidung einzelner Öle gute Dienste.

Zur Vergleichung des elektrischen Leitungsvermögens verschiedener Öle dient das Diagonometer PALMERIS, welches

seinen besonderen Wert bei der Prüfung des Olivenöles auf Reinheit zeigt.

Das spektroskopische Verhalten der Fette selbst bietet wenig Charakteristisches; dagegen sollen einzelne aus den Pflanzen stammende Farbstoffe, die den Fetten beigemischt sind, zur Unterscheidung derselben beitragen können.

Die eigentliche Prüfung umfaßt die Bestimmung der freien Fettsäuren, der Verseifungszahl, der HEHNERschen und der REICHERT'schen Zahl, sowie der HÜBL'schen Jodzahl.

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren dient eine Lösung von 50 g reinem, geschmolzenem Ätzkali zu 11 90%ig. Alkohol.

Will man in einem Öle die freien Fettsäuren bestimmen, so wägt man 2, 3 oder am besten 5 g desselben in ein kleines Bechergläschen, löst in etwa 20 ccm Äther, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt aus einer in Zehntelgrade geteilten Bürette Kalilauge hinzufliessen. Trübe Fette, auch Butter, müssen vorher filtriert werden. Da eine so starke alkoholische Kalilauge sich in ihrem Werte ziemlich schnell verändert, so hat sich als praktisch die Herstellung einer halbnormalen Lauge erwiesen; wendet man 5 g Öl zur Titrierung an, so ergibt die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge mit 10 multipliziert die Anzahl der BURSTYNSchen Säuregrade. Man bezeichnet also mit BURSTYNSchen Säuregraden diejenige Menge Alkali, welche zur Neutralisation von 100 g Öl notwendig ist, dagegen ergibt die Titrierung nicht die Menge freier Fettsäuren in dem betreffenden Öle.

Die HEHNER'sche Zahl gibt die Menge der unlöslichen Fettsäuren an, welche 100 Tle. Fett oder Öl liefern. Die Methode ist eine gewichtsanalytische. 3—4 g Fett werden mit etwa 1,5—2 g Ätzkali und 50 ccm Alkohol im Wasserbade verseift, der Alkohol wird verjagt, die Seife in etwa 150 ccm heißem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Vorher hat man ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter zurecht gestellt. Man füllt dieses halb mit heißem Wasser und gießt jetzt von der sauren Lösung, welche man bis zum Schmelzen der Fettsäuren erhitzt hat, nach. Darauf wäscht man mit heißem Wasser nach, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert; es ist die Anwendung eines ziemlich dichten Filtrierpapiers nötig, weil sonst ein trübes Filtrat erhalten wird. Die auf dem Filter befindlichen Fettsäuren werden mit dem Filter in einem tarierten Bechergläschen bei 110° getrocknet. Die HEHNER'sche Zahl beträgt für die meisten Öle 95 bis 97, für Butter dagegen 87,5 (Prozent feste, nicht flüchtige Fettsäuren).

Die REICHERT'sche Zahl bezeichnet diejenige Anzahl Kubikzentimeter Zehntelnormallauge, welche nötig sind, um die flüchtigen Fettsäuren aus 5 g Fett oder Öl zu sättigen. — Man verfährt jetzt allgemein nach REICHERT-MEISSL. 5 g des

geschmolzenen, vom Bodensatz abgegossenen und klar filtrierten Butterfettes werden in einem Kölbchen von 300–350 ccm Rauminhalt mit 10 ccm einer Auflösung von reinem Ätzkali in 70%igem Alkohol (20 g Kalihydrat zu 100 ccm Alkohol) versetzt und zur Verseifung auf das kochende Wasserbad gebracht. Ist klare Lösung des Fettes erfolgt, so verjagt man den Alkohol unter öfterem Einblasen von Luft. Nachdem die Seife in 100 ccm Wasser (pipettiert) gelöst worden, zersetzt man die Lösung mit 40 ccm verdünnter (1:10) Schwefelsäure und destilliert unter Zugabe von Bimssteinstückchen genau 110 ccm ab. Davon werden 100 ccm abfiltriert und mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge titriert, wobei Rosolsäure oder Phenolphthaleïn als Indikatoren dienen. Die Anzahl der verbrauchten ccm wird der Gesamtmenge des Destillats entsprechend um  $\frac{1}{10}$  vermehrt.

Die KÖTTSTORFERSche oder Verseifungszahl gibt die Anzahl der Milligramme Kaliumhydrat an, welche notwendig sind, um 1 g Fett vollkommen zu verseifen. Die Bestimmung dieser Zahl geschieht, indem man 1–2 g des Fettes in einem weithalsigen Kolben mit 25 ccm weingeistiger Halbnormallauge übergießt und vollkommen durch Erhitzen im Wasserbade verseift und das überschüssige Ätzkali mit auf die Kalilauge eingestellter Halbnormalsalzsäure zurücktitriert. Die zur Verseifung verbrauchte Menge Kaliumhydrat, d. i. die Differenz zwischen der angewandten und der zurücktitrierten Anzahl Milligramme Kaliumhydrat ergibt, auf 1 g Fett berechnet, die KÖTTSTORFERSche Zahl.

Die HÜBLSche Jodzahl gibt diejenige Menge Jod an, welche 100 g eines Fettes bindet. Durch die Ermittlung dieser Zahl kann festgestellt werden, ob Öle, resp. die aus denselben isolierten Fettsäuren, der Ölsäurereihe ( $C_nH_{2n}-2O_2$ ) oder der Leinölsäurereihe ( $C_nH_{2n}-4O_2$ ) angehören; außerdem gibt diese Zahl in vielen Fällen für die Abstammung eines Öles und für die Zusammensetzung von Ölgemischen wertvolle Anhaltspunkte. Die Ausführung der HÜBLSchen Methode kann nicht mit der gewöhnlichen Jodlösung erfolgen, sondern man bedarf dazu einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Jodlösung, welche auf Natriumhyposulfitlösung eingestellt ist, ferner reinen Chloroforms, Jodkaliumlösung und Stärkelösung.

Jodlösung. Man löst 25 g Jod für sich in 500 ccm 95%igem Alkohol, ebenso 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm Alkohol, mischt beide Flüssigkeiten und stellt einen Tag bei seite. Der Titer dieser Lösung ändert sich in den ersten Stunden sehr schnell, später langsam, er muß also vor jeder neuen Versuchsreihe neu eingestellt werden.

Natriumhyposulfitlösung. Man kann hierzu die Zehntelnormallösung, welche im Liter 24,8 g Natriumhyposulfit enthält, anwenden, doch darf man nicht vergessen, daß die alkoholische

Jodlösung von etwa doppelter Stärke ist, wie die gewöhnliche zehntelnormale.

Die Stellung der Natriumhyposulfitlösung geschieht nun mit chemisch reinem Jod. 0,2 g Jod wägt man aus einem kleinen Wäagegläschen in ein Becherglas, welches etwa 1 g Jodkalium und 10 g Wasser enthält. Nach der Lösung läßt man aus einer Bürette sofort von der zu stellenden Natriumhyposulfitlösung hinzufliessen bis zur schwachen Gelbfärbung, setzt dann etwas Stärkelösung hinzu und titriert weiter bis zur vollständigen Entfärbung; man nimmt das Mittel aus 2 oder 3 Versuchen. Mit dieser Hyposulfitlösung wird nun der Wert der Jodlösung bestimmt. Man verbraucht auf 10 ccm Jodlösung annähernd 20 ccm Natriumhyposulfitlösung.

Chloroform; dasselbe muß absolut rein sein. Es wird geprüft, indem 10 ccm mit 10 ccm Jodlösung versetzt werden, worauf nach 2—3 Stunden die Jodmenge sowohl in dieser Mischung, als auch in 10 ccm der verwendeten Jodlösung selbst bestimmt wird. Brauchbar ist das Chloroform, wenn in beiden Fällen dasselbe Resultat erreicht wird.

Jodkaliumlösung, wässrige (10 %).

Stärkekleister (1 % Stärke).

Das Verfahren selbst ist folgendes: Man wiegt von trocknenden Ölen 0,2—0,3 g, von nicht trocknenden Ölen 0,3—0,4 g, von festen Fetten 0,8—1,0 g ab, löst in (ca. 10 ccm) Chloroform und setzt 20 ccm oder soviel Jodlösung zu, daß die Flüssigkeit auch noch nach 2 Stunden stark gebräunt erscheint. Alsdann wird die Menge des überschüssig zugesetzten Jodes zurücktitriert, indem man erst 10—15 ccm Jodkaliumlösung und dann 150 ccm Wasser zusetzt, mit Hyposulfit zunächst bis zur schwach gelblichen Färbung und sodann, nach Zusatz von Stärkelösung, fertig titriert. Die gefundene Zahl wird in Prozenten des Fettes angegeben und von HÜBL die Jodzahl genannt. Die Zahlen sind durchaus konstant; nur ganz alte, stark zersetzte Öle geben zu niedrige Zahlen.

### Tierische Fette.

Das Fett findet sich bei Säugetieren und Vögeln vorzugsweise unter der Haut, im Zellgewebe, auf den Muskeln und um die Eingeweide abgelagert. Man erhält es rein durch Auslassen der zerschnittenen Ablagerungen bei mäßiger Wärme; für Haushaltungen wird es ausgebraten; den Rückstand, das gargesottene Bindegewebe, bilden die Grieven. Die Fette sind Gemische von Glyceriden. Sie sind um so fester (die Talgarten), je mehr die schwer schmelzbaren Glyceride (Stearin- und Palmitinsäureglycerinäther) vorwalten, und um so weicher (die Schmalzarten), je mehr das leicht schmelzbare Olein

(Oleinsäureglycerinäther) vorherrscht. Die elementare Zusammensetzung der einzelnen Glyceride zeigt nur ganz geringe Abweichungen voneinander. Die Fette werden durch Kochen mit Alkalilösungen verseift; aus Seifenlösungen werden die Fettsäuren durch Zusatz von Mineralsäuren abgeschieden. Hierauf basieren verschiedene Untersuchungsmethoden, die besonders für Butter gut ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt fällt nicht immer mit dem Erstarrungspunkte zusammen; letzterer liegt meist viel tiefer als der erstere.

Reines **Schweinefett** ist weiß, fast geruchlos, von körnig-salbenartiger Beschaffenheit und mildem Geschmacke. Schmalz der ungarischen Schweine ist rötlich und bleibt sehr weich. Amerikanisches Fett, welches aus Speck, unter gleichzeitiger Anwendung von Wasserdämpfen und Pressen, gewonnen wird, ist zwar sehr weiß und fest, aber schmierig. Der Schmelzpunkt des Schweinefettes wird verschieden angegeben, von 32—40°, der Erstarrungspunkt von 26—30°. Die abgeschiedenen Fettsäuren schmelzen bei 15° ist 0,931—0,932, bei 100° (Wasser von 15° = 1) 0,861. (Dasselbe spezifische Gewicht bei 100° hat Pferdefett.) Um das spezifische Gewicht des Fettes bei 100° zu bestimmen, wendet man ein mit drei niedrigen Tuben versehenes Blechgefäß an, welches etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt wird. In zwei Tuben sind Reagenzgläser von 2,5—3 cm Durchmesser mittels Gummiringen oder schwachen Korkstreifen eingefügt; durch den mittleren Tubus geht ein dünnes Rohr zur Ableitung des Dampfes. Die beiden Reagenzgläser, welche bis an die Oberfläche des Wassers hinabreichen, dienen zur Aufnahme des Fettes, welches durch Erhitzen des Wassers auf 100° zu bringen ist. In den Inhalt des einen Reagenzglases wird ein bis zur Mitte reichendes Thermometer, welches von einem seitwärts stehenden Arme gehalten wird, eingesetzt; der Inhalt des andren Reagenzglases hat den Senkkörper einer MOHR-WESTPHALSchen Wage aufzunehmen, welcher von Anfang an mit erwärmt wird. Sobald das Thermometer andauernd 100° zeigt, wird das Gleichgewicht der Wage hergestellt und das spezifische Gewicht notiert. Diese Ermittlung kann vereinfacht werden durch Anwendung kleiner, genau adjustierter Aräometer, welche die Skala von 0,845—0,870 tragen und ebenfalls von Anfang an mit erwärmt werden. Derartige Instrumente sind durch Dr. E. KÖNIGS in Krefeld, welcher sie zuerst konstruiert hat, zu beziehen. Die HEHNERSche Zahl ist 96,15; die Verseifungszahl ist 195,8; die HÜBLSche Jodzahl ist 59.

Aus dem Schweinefett läßt sich durch Abpressen bei 0° ein flüssiges Öl gewinnen, das Schmalzöl (Specköl), spezifisches Gewicht 0,915, welches als Schmieröl Verwendung findet.

Der Pressrückstand (Solarstearin) wird zur Kerzenfabrikation verwendet. — Das Schweinefett vermag unter Zusatz gewisser Bindemittel (Borax, Natronlauge, Kalkmilch) sehr große Mengen Wasser aufzunehmen, und kommt häufig mit diesen verfälscht in den Handel. Um darauf zu prüfen, wird das Fett in ein Reagenzglas gegeben und im Wasserbade erhitzt. Hierdurch wird das Fett von der wässerigen Flüssigkeit geschieden; auch etwaige andre mechanische Beimengungen scheiden sich dabei ab. Läßt man erkalten und durchstößt dann die Fettdecke, so kann man die Flüssigkeit herausgießen, wägen oder weiter untersuchen nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse. Erdige Ausscheidungen (Schwerspat, Gips, Thonerde) werden mit Äther ausgewaschen, um den Rest des anhaftenden Fettes zu entfernen, und dann für sich untersucht. Niemals versäume man, bei derartigen Untersuchungen das Mikroskop mit anzuwenden, es erteilt häufig Fingerzeige, die Zeit und Arbeit ersparen. — Aufser den genannten Körpern werden emulsionsartige Kunstfettkompositionen, in denen besonders das Sonnenblumen- und Baumwollensamenöl hervorragende Rollen spielen, zum Verfälschen des Schweinefettes verwendet. Beim Erhitzen so verfälschten Fettes im Wasserbade tritt der eigentümliche Geruch dieser Öle unverkennbar hervor; außerdem zeigt das sich über der wässerigen Flüssigkeit abscheidende Fett ein erheblich niedrigeres spezifisches Gewicht, als reines Schweinefett.

Ob Gänsefett, welches namentlich in jüdischen Haushaltungen vielfach verbraucht wird, systematisch verfälscht wird, hat bisher nicht festgestellt werden können. Uns lag ein derartiges Fett vor, welches einen höchst unangenehmen, süßlichen und von gewöhnlichem Gänsefett durchaus abweichenden Geruch und Geschmack hatte, welches aber weder ranzig, noch mit wässerigen Flüssigkeiten vermischt war. Wir vermochten für diese Thatsache seiner Zeit einen bestimmten Grund nicht anzugeben, haben uns aber nachträglich davon überzeugt, daß das Fett von kreperten Gänsen diesen eigentümlichen Geschmack annimmt. — Der Schmelzpunkt des Gänsefettes liegt bei 25–26°, der Erstarrungspunkt bei 18°. Im übrigen ist die Konsistenz des Fettes abhängig von der Fütterung. Die HEHNERSche Zahl ist 96, die Verseifungszahl 192,6, die HÜBLSche Jodzahl 71,5.

Importierter (amerikanischer, australischer) Talg wird mit den Steariden des Baumwollensamen- und Palmöles verfälscht gefunden. Reiner sorgfältig ausgelassener Rindertalg schmilzt bei 45° oder dicht darunter und erstarrt wieder bei 35°. Hammeltalg schmilzt bei 47° und fängt bei 36° an, wieder zu erstarren. Das spezifische Gewicht beider bei 100° ist 0,860—0,861. 5 g flüssiger Talg mit 15 Tropfen Salpetersäure vom

spez. Gewicht 1,380 geschüttelt, bleiben nach dem Erkalten völlig weifs. — Beimischungen oben genannter Stearide erhöhen das spezifische Gewicht bei 100°; eine Veränderung des Schmelzpunktes findet nicht immer statt. Schüttelt man aber solche Talgsorten mit Salpetersäure, wie oben angegeben, so werden die mit Baumwollensamenölstearin vermischten rot oder braun, während die mit Palmkernöl vermischten Talgsorten gelb gefärbt erscheinen. Nach Mitteilungen O. WOLCKENHAARS<sup>1</sup> sollen jedoch Talgsorten, welche sehr nachlässig ausgeschmolzen, ungewaschen, mit Blut- und Fleischresten zusammen verpackt werden, ähnliche Salpetersäurereaktionen geben. —

Unter dem Namen **Antwerpener Schlachthaustalg** wird von Belgien aus ein Fett versandt, welchem ein grosser Teil der festen Bestandteile entzogen und durch Kohlenwasserstoffe ersetzt ist. Nach einer Mitteilung L. KRAUSES<sup>2</sup> arbeiteten die Talgschmelzer in Antwerpen ohne jede Aufsicht; ein Teil derselben besäße Kunstbutterfabriken und verwendete dazu das Margarin des Talges. Der von ihnen hergestellte Kunstalg ist für die Industrie wertlos, da als Maschinentalg der Schmelzpunkt zu niedrig liegt, in der Seifenfabrikation aber zu geringe Ausbeute erhalten wird; ausserdem wird er, als Fettgemisch erkannt, an der Grenze viermal so hoch besteuert, wie reiner Talg. Den Unterschied zeigen die beiden folgenden Beobachtungsergebnisse:

	Antwerpener Schlachthaustalg.	Reiner Talg.
Schmelzpunkt	34° C.	42° C.
Erstarrungspunkt	29° C.	37° C.
Löslichkeit in Äther	klare Lösung	trübe, z. Teil unlöslich.

Der *Kunstalg* ist nicht völlig zu verseifen; aus der bei der Verseifung erhaltenen Schmiere liess sich in einem Falle mittels Petroleumbenzin eine Menge Paraffin ausziehen, die 30% des Talges entsprach.

Das in den meisten Apotheken und Drogenrien übliche Unterschieben von Hammeltalg für Hirschtalg ist vor dem Strafrichter absolut nicht zu rechtfertigen, trotzdem die chemische Zusammensetzung eine gleiche ist. (Dasselbe gilt natürlich von allen andern tierischen Fetten, anstatt welcher Schweinefett verkauft wird, und ebenso vom künstlichen Eieröl.)

<sup>1</sup> *Repert. anal. Chem.* Bd. III. S. 104.

<sup>2</sup> *Chem. Zeity.* 1883. S. 628.

### Milch.

Die Milch ist ein Abscheidungs- resp. Zersetzungsprodukt der Milchdrüsen. Durch die Abstammung wird dieselbe nicht modifiziert, da die Milch von allen Säugetierarten fast gleiche Zusammensetzung zeigt. Futter, Pflege, Rasse, Alter vermögen auf die quantitative Prävalenz einzelner Stoffe Einfluß auszuüben, Krankheit des Viehes vermag die Qualität herabzusetzen, abnorme Verhältnisse, z. B. Zustand der Tragbarkeit, vermögen erhebliche Abweichungen von der Durchschnittsbeschaffenheit der Milch zu bedingen. Wenn hier zunächst nur von der Kuhmilch die Rede sein soll, so muß ein strenger Unterschied gemacht werden zwischen Milch als physiologischem Objekt und zwischen Marktmilch als Handelsware. Denn, wenn tatsächlich Milch erzeugt werden sollte, deren spezifisches Gewicht demjenigen des Wassers nahe käme, welche 5—6% Trockensubstanz oder 1% Fett enthielte, so würde ein solches Sekretionsprodukt vom physiologischen Standpunkte immer als Milch betrachtet werden können, als Handelsware würde sie jedoch zurückzuweisen sein. Wenn das Publikum für irgend einen Gegenstand einen orts- und zeitüblichen Preis (den sogenannten Marktpreis zahlt), so muß es dafür auch ein gewisses Äquivalent von Nährstoffen erhalten, und da die Erfahrung aller Orten lehrt, daß sich die Summe der nährenden Bestandteile normaler Milch innerhalb ziemlich enger Grenzen bewegt, so hat man mit Recht verlangt, daß nur Milch verkauft werden dürfe, welche dieser Thatsache volle Rechnung trägt. Da jedoch eine natürliche Herabminderung der Nährbestandteile nur selten vorkommt, dann aber ausgeglichen zu werden pflegt durch das Zusammengießen der gesamten Stallmilch, dagegen eine künstliche Entwertung der Milch durch Entnahme wertvoller Bestandteile (Fett, Sahne) oder durch Zusatz wertloser Bestandteile (Wasser) viel häufiger vorkommt, so kann man die erstere Eventualität völlig aus den Augen lassen, um so mehr, als Produzenten und Händler die Anforderungen kennen, welche die Behörden an ihre Ware stellen, und im stande sind, letztere mittels ortsüblicher Instrumente vor dem Verkaufe selbst zu prüfen. Aus diesen Gründen ergibt sich auch die Notwendigkeit, das Kapitel „Milch“ nicht bloß vom chemischen, sondern auch vom administrativen Standpunkte aus zu behandeln. Hinsichtlich des letzteren ist der Marktkontrolle eine hervorragende Beachtung zu schenken. Es wird sich, wo eine solche eingeführt werden soll, in erster Linie darum handeln, bestimmte Zahlen zu ermitteln, innerhalb derer sich die Einzelbestandteile der Milch zu befinden haben. Mit dieser Aufgabe

dürfte derjenige Chemiker zu betrauen sein, dem später die wissenschaftliche Kontrolle des Milchverkehrs übertragen werden soll, und dessen Aufgabe es auch sein würde, die unteren Organe der Marktpolizei zur praktischen Milchkontrolle (Vorprüfung) heranzubilden.

Das spezifische Gewicht normaler Kuhmilch schwankt zwischen 1,029 und 1,034. Sie enthält durchschnittlich 12—15% Trockensubstanz, wovon 3—5% Fett sind, und 85—88% Wasser. Die mittlere Zusammensetzung normaler Kuhmilch (Durchschnittszahl von vielen Analysen) ist in abgerundeten Zahlen folgende:

Fett	3,5 %
Zucker	5,0
Kasein	} 4,0
Albumin	
Asche	0,7
Wasser	86,8
	100,0

Diese Zahlen können jedoch durch besondere Umstände herabgedrückt werden. Magere Weiden, Futtermangel, Schlempefütterung machen die Milch fettarm und wasserreich. Es müssen daher, bevor ein Milchreglement erlassen wird, die Grenzwerte gesucht und fixiert werden, die als maßgebend später angesehen werden sollen. Diese wird der Chemiker durch andauernde Untersuchung von Stallproben größerer Güter, insbesondere aber durch Untersuchung derjenigen Mischmilch, welche die Milchhändler zahlreichen kleinen Milchwirtschaften entnehmen und auf den Markt bringen, finden. Sind diese Vorarbeiten gemacht und die darauf basierenden Verordnungen erlassen, so kann die Marktkontrolle beginnen. Dieselbe beschränkt sich darauf, Trockensubstanz und Fett in der Milch zu ermitteln, und wird zunächst von den Beamten der Marktpolizei ausgeübt.

Die Methoden, welcher man sich zu diesem Zweck zu bedienen pflegt, müssen leicht und schnell auszuführen sein und dürfen dabei eines gewissen Grades der Genauigkeit nicht entbehren. Weil aber eben mit Hilfe der Marktkontrollmethoden nur eine annähernde Schätzung zu erreichen ist, muß jeder Widerspruch beachtet, und die Entscheidung mittels chemischer Analyse dem Chemiker vorbehalten bleiben. Eine solche wird aber meist nur dann verlangt werden, wenn sich der Verkäufer wirklich unschuldig fühlt, wohl wissend, daß er außer dem Blam und der Strafe vermehrte Kosten zu tragen haben würde.

Man unterscheidet im Marktverkehr *ganze* oder *volle*, *halb-abgerahmte* (Mischung entrahmter Abendmilch mit voller Morgen-

Korrektionstabelle für abgerahmte (blaue) Milch.

Wärmegrade der Milch.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30			
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7					
19	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7		
20	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7		
21	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7		
22	21,2	21,2	21,2	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7		
23	22,2	22,2	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7		
24	22,9	22,9	22,9	23,0	23,0	23,0	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	
25	23,8	23,8	23,8	23,9	23,9	23,9	24,0	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	
26	24,8	24,8	24,8	24,9	24,9	24,9	25,0	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26,1	26,2	26,4	26,6	26,8	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	
27	25,8	25,8	25,8	25,9	25,9	25,9	26,0	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	
28	26,8	26,8	26,8	26,9	26,9	26,9	27,0	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	
29	27,8	27,8	27,8	27,9	27,9	27,9	28,0	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29,1	29,2	29,4	29,6	29,8	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	
30	28,7	28,7	28,7	28,8	28,8	28,8	28,9	29,0	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30,1	30,2	30,4	30,6	30,8	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	
31	29,7	29,7	29,7	29,8	29,8	29,8	29,9	30,0	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,1	31,2	31,4	31,6	31,8	32,1	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,7	33,9	34,1	34,3	34,5	
32	30,7	30,7	30,7	30,8	30,8	30,8	30,9	31,0	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32,1	32,2	32,4	32,6	32,8	33,1	33,3	33,5	33,7	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	34,9	35,1	35,3	35,5	
33	31,7	31,7	31,7	31,8	31,8	31,8	31,9	32,0	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34,1	34,3	34,5	34,7	34,9	35,1	35,3	35,5	35,7	35,9	36,1	36,3	36,5	
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,7	32,7	32,8	32,9	33,0	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8	34,1	34,2	34,4	34,6	34,8	35,1	35,3	35,5	35,7	35,9	36,1	36,3	36,5	36,7	36,9	37,1	37,3	37,5
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,6	33,6	33,7	33,8	33,9	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	35,1	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3	36,5	36,7	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	37,9	38,1	38,3	38,5	
36	34,4	34,4	34,4	34,5	34,5	34,5	34,6	34,7	34,8	34,9	35,0	35,1	35,2	35,3	35,5	36,1	36,2	36,4	36,6	36,8	37,1	37,3	37,5	37,7	37,9	38,1	38,3	38,5	38,7	38,9	39,1	39,3	39,5	
37	35,3	35,3	35,3	35,4	35,4	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,9	36,0	36,1	36,2	36,4	37,1	37,2	37,4	37,6	37,8	38,1	38,3	38,5	38,7	38,9	39,1	39,3	39,5	39,7	39,9	40,1	40,3	40,5	
38	36,2	36,2	36,2	36,3	36,3	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37,0	37,1	37,3	38,1	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,3	39,5	39,7	39,9	40,1	40,3	40,5	40,7	40,9	41,1	41,3	41,5	
39	37,1	37,1	37,1	37,2	37,2	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38,0	38,2	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8	40,1	40,3	40,5	40,7	40,9	41,1	41,3	41,5	41,7	41,9	42,1	42,3	42,5	
40	38,1	38,1	38,1	38,2	38,2	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,0	39,2	40,1	40,2	40,4	40,6	40,8	41,1	41,3	41,5	41,7	41,9	42,1	42,3	42,5	42,7	42,9	43,1	43,3	43,5	

Grade des Milchprobers (Laktodensimeter).

Korrektionstabelle für ganze (nicht abgerahmte) Milch.

Wärmegrade der Milch.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
14	12,9	12,9	12,9	13	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8	14	14,1	14,2	14,4	14,4	14,4	14,5	14,8	15	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8
15	13,9	13,9	13,9	14	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8	15	15,1	15,2	15,4	15,4	15,4	15,5	15,8	16	16,2	16,4	16,7	16,8	17	17,2	17,4	17,6	17,8	
16	14,9	14,9	14,9	15	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8	16	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,5	18,8	19,1	19,3	19,5	19,7	20
17	15,9	15,9	15,9	16	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8	17	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,5	19,8	20,1	20,3	20,5	20,7	21
18	16,9	16,9	16,9	17	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	18	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,5	20,8	21,1	21,3	21,5	21,7	22
19	17,8	17,8	17,8	18	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	19	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,5	21,8	22,1	22,3	22,5	22,7	23
20	18,7	18,7	18,7	19	19,1	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	20	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,5	22,8	23,1	23,3	23,5	23,7	24
21	19,6	19,6	19,6	20	20,1	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	21	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,5	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	25
22	20,6	20,6	20,6	21	21,1	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	22	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,5	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26
23	21,5	21,5	21,5	22	22,1	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	23	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,5	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27
24	22,4	22,4	22,4	23	23,1	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	24	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,5	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28
25	23,3	23,3	23,3	24	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	25	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,5	27,8	28,1	28,3	28,5	28,7	29
26	24,3	24,3	24,3	25	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,5	28,8	29,1	29,3	29,5	29,7	30
27	25,2	25,2	25,2	26	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,5	29,8	30,1	30,3	30,5	30,7	31
28	26,1	26,1	26,1	27	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,5	30,8	31,1	31,3	31,5	31,7	32
29	27,1	27,1	27,1	28	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,5	31,8	32,1	32,3	32,5	32,7	33
30	27,9	27,9	27,9	29	29,1	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,7	29,8	30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,5	32,8	33,1	33,3	33,5	33,7	34
31	28,8	28,8	28,8	30	30,1	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,7	30,8	31	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,5	33,8	34,1	34,3	34,5	34,7	35
32	29,7	29,7	29,7	31	31,1	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,7	31,8	32	32,1	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,7	33,9	34,1	34,5	34,8	35,1	35,3	35,5	35,7	36
33	30,6	30,6	30,6	32	32,1	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33	33,1	33,3	33,5	33,7	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	34,9	35,1	35,5	35,8	36,1	36,3	36,5	36,7	37
34	31,5	31,5	31,5	33	33,1	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,7	33,8	34	34,1	34,3	34,5	34,7	34,9	35,1	35,3	35,5	35,7	35,9	36,1	36,5	36,8	37,1	37,3	37,5	37,7	38
35	32,4	32,4	32,4	34	34,1	34,1	34,2	34,3	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	35	35,1	35,3	35,5	35,7	35,9	36,1	36,3	36,5	36,7	36,9	37,1	37,5	37,8	38,1	38,3	38,5	38,7	39

Grade des Milchprobers (Laktodensimeter).

milch) und ganz abgerahmte (zentrifugierte) Milch. Natürlich müssen für jede Sorte bestimmte Grenzzahlen fixiert sein. Der Verkauf ganz abgerahmter Milch ist an manchen Orten verboten (zum Nachteil der Armen).

Man wird zunächst die äußern Eigenschaften der Milch prüfen. Volle Milch ist gelblich weiß, von eigentümlich stallartigem Geruch, süßem, milde-fettem Geschmack, amphoterer Reaktion, so lange sie frisch ist; abgerahmte Milch oder gewässerte Milch zeigt bläuliche Ränder.

An Stelle der Trockensubstanz wird man sich begnügen müssen mit der Ermittlung des spezifischen Gewichtes bei einer bestimmten Temperatur. Man bedient sich hierzu überwiegend des Laktodensimeters von MÜLLER und QUÉVENNE, könnte sich aber natürlich ebensogut eines Pyknometers oder der MOHR-WESTPHALSchen Wage bedienen. Unbedingt notwendig erscheint es, daß nur geaichete Instrumente zur Anwendung kommen.

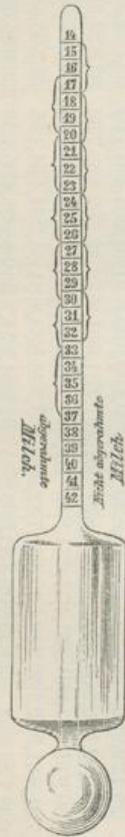


Fig. 11.  
Laktodensimeter.

Das Laktodensimeter (Fig. 11) ist eine Senkspindel mit doppelt bezeichneter Skala. Die eine Seite derselben gibt das spezifische Gewicht voller, die andre das der abgerahmten Milch an (*écremé* und *non écremé*). Von den entsprechenden Zahlen sind nur die letzten beiden Dezimalstellen (von dreien) angegeben und zählen als Grade. Die Graduierung geht von 14—42. Der Teil, welcher für volle Milch den 30.—33. Grad und für die abgerahmte Milch den 33.—37. Grad umfaßt, ist mit pur bezeichnet und bedeutet die Stelle, bis zu welcher das Instrument in die entsprechende Milch eintauchen darf. Darüber hinaus sind beiderseits mehrere Grade zusammengefaßt und diese Spatien fortlaufend mit  $\frac{1}{10}$ — $\frac{5}{10}$  bezeichnet. Diese Bezeichnung drückt den Wassergehalt aus, durch welchen das Einsinken des Instrumentes bis zu der entsprechenden Stelle bewirkt wird, und der als der Milch zugesetzt gilt. Die Wägungen sollen bei einer Milchwärme von 15° vorgenommen werden; für andre Temperaturen, die mittels des Thermometers festzustellen sind, muß eine Rektifizierung mit Hilfe der MÜLLERSchen Korrektortabellen vorgenommen werden. Hat man dieselben nicht zur Hand, so kann man sich damit helfen, daß man für jeden Temperaturgrad über 15° zwei Milchgrade zuzählt, für jeden Temperaturgrad unter 15° zwei Milchgrade abzählt. Neuern Milchwagen ist das Thermometer gleich eingeschmolzen.

Mit dem spezifischen Gewicht allein ist indessen nichts anzufangen, da es ja eine Kleinigkeit ist, durch Entrahmen schwerer gewordene Milch durch Wässern wieder normal leicht zu machen. Ebenso sind die Angaben des Laktodensimeters bei halbabgerahmter Milch nicht zutreffend, da man bei dieser meistens ein spezifisches Gewicht finden wird, welches eigentlich der vollen Milch zukommen sollte. Man muß daher zur Ergänzung die Bestimmung des Fettes mit heranziehen. Leider fehlt es hier ganz an einem zuverlässigen Instrumente, und von allen bekannten wird leider oft noch dem am meisten unpraktischen der Vorzug eingeräumt. Es ist das das Cremometer von CHEVALLIER (Fig. 12). Dies ist ein cylindrisches Gefäß, welches bis zur Marke 100 ccm Milch zu fassen vermag. Kalibrierung ist nur für die oberen 20 ccm nötig. Man gießt bis zur Marke voll, läßt 24 Stunden stehen und liest ab, wieviel Kubikzentimeter Rahm sich abgesetzt haben. Ganze Milch setzt 12—14 ccm, halbe 6—8 ccm Rahm ab. Danach befreit man die Milch vom Rahm, indem man sie entweder mittels eines Hebers unter demselben hervorholt, oder sie durch einen dem Boden eingeschmolzenen Hahn abläßt, und wägt sie nochmals mit dem Laktodensimeter. Ganze Milch wird alsdann  $2,5-3,5^{\circ}$ , halbabgerahmte  $1,5-2^{\circ}$  mehr als vorher mit der Sahne wiegen. Erweist sich hierbei die Milch zu leicht, so hat sie einen Wasserzusatz erfahren, fehlt Rahm, so ist sie mit blauer Milch versetzt worden.

Dies Verfahren leidet aber an folgenden Übelständen. Einmal setzt die Milch keineswegs unter allen Umständen ihren Rahm innerhalb 24 Stunden völlig ab, zumal wenn durch längeren Transport in größern Gefäßen ein gutes Durchschütteln derselben stattgefunden hat; ferner setzt sich der Rahm in engen Gefäßen langsamer ab, als in weiten; einen kleinen Einfluß vermag auch die Größe der Fettkügelchen, die sehr verschieden ist, so wie die umgebende Temperatur auf die Abscheidung des Rahms auszuüben; sodann passiert es sehr häufig, besonders im Sommer, daß die Milch in der gegebenen Zeit sauer wird, und endlich dauert die ganze Prozedur viel zu lange. Man hat daher neuerdings das beschriebene Verfahren vielfach verlassen, nachdem in dem FESERSCHEN Laktoskop (Fig. 13) ein für den Marktgebrauch durchaus geeignetes

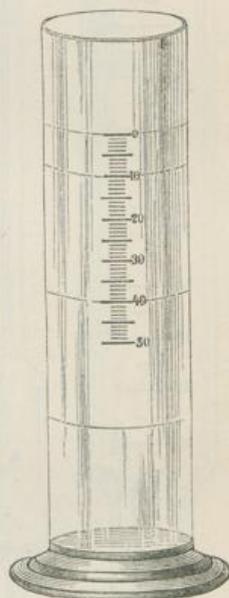


Fig. 12.  
Cremometer.

Instrument zur Bestimmung des Fettes bekannt geworden ist. Dasselbe besteht aus einem cylindrischen Gefäße, in dessen verjüngtem Boden eine Milchglasskala eingeschmolzen ist. Man mißt ein bestimmtes Quantum (4 cem) Milch ab, gießt es in das Instrument und setzt unter fortwährendem, kräftigem Umschütteln tropfenweise so lange Wasser hinzu, bis die auf der Milchglasskala vorhandenen schwarzen Zeichen, welche anfangs verschwinden, wieder sichtbar werden und eben zu unterscheiden sind. Die in gleicher Höhe mit der Flüssigkeitssäule befindliche Zahl am Instrumente entspricht direkt den vorhandenen Fettprozenten.

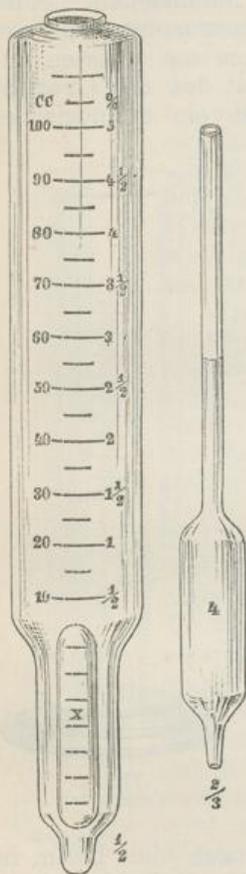


Fig. 13.  
FESERSCHES LAKTOSKOP.<sup>1</sup>

ten Cylinder mit ovalem Ausschnitt, dem gegenüber ein Spiegel im Winkel von  $45^{\circ}$  angebracht ist. Auf dem Cylinder steht

Indes hat auch dieses Instrument bereits vielfache Angriffe erlitten. Man wendet ein, daß die verschiedene Größe der Fettkügelchen, die jedesmalige Beleuchtung und das subjektive Sehvermögen des Ausführenden modifizierend auf das Resultat einwirken können, und das ist zweifellos richtig. Man kann sich aber einen sehr hohen Grad von Sicherheit in dem Gebrauche des Instrumentes aneignen, wenn man vorher eine Reihe von Parallelversuchen ausführt, so daß das Fett gleichzeitig auf chemischem Wege bestimmt wird. Ist man dann mit sich selbst klar, welcher Grad von Deutlichkeit erforderlich ist, um die Striche der Milchglasskala zu erkennen, arbeitet man nur bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung, und liest nur bei auffallendem, nicht bei durchscheinendem Licht ab, so erhält man Resultate, welche von den Ergebnissen der chemischen Expertise oft nur wenig abweichen.

Von andern Instrumenten zur optischen Fettprüfung ist nur noch der Milchprüfer von MITTELSTRASS erwähnenswert (Fig. 14). Derselbe besteht aus einem blechernen, innen geschwärtzten

<sup>1</sup> Dieses Instrument hat später eine Verbesserung erfahren, welche sowohl der Handhabung, als der Reinigung desselben zugute kommt. Der innere Körper steht mit einem metallenen Fusse in Verbindung und kann durch Abschrauben desselben aus dem Instrument entfernt werden.

ein rundes Gefäß mit messingenen Wandungen und flachem Glasboden, welches zur Aufnahme der Milch bestimmt ist. Dies Gefäß wird mit einem Deckel dicht geschlossen und zwar ist dieser Deckel durchbohrt und mit einer Hülse versehen, durch welche sich ein Auszug, — ähnlich wie beim Fernrohr — herein- und herausziehen läßt. Der Auszug ist in seinem untern Ende ebenfalls mit einer Glasplatte dicht geschlossen und an der Seite mit einer Teilung versehen. Zur Untersuchung einer Milch stellt man ca. 0,75 Meter vom Apparat entfernt eine Kerze so auf, daß ihre Flamme von dem Spiegel im Apparat aufgenommen wird und betrachtet nun, nachdem man in das Gefäß die verdünnte Milch gegossen hat, die

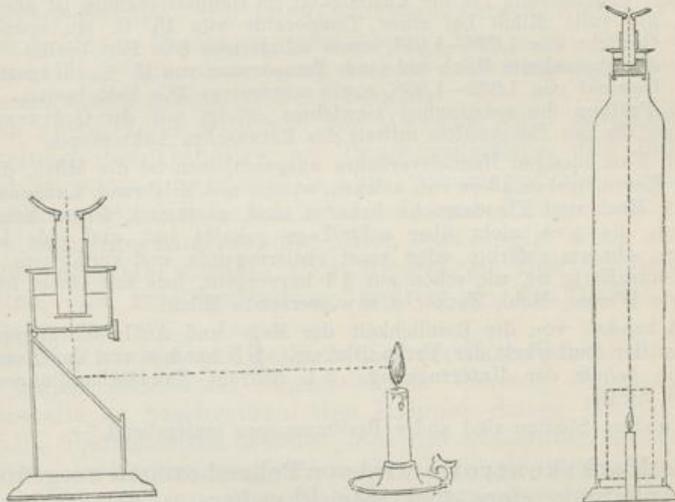


Fig. 14.  
Optischer Milchprüfer von Gebr. MITTELSTRASS.

Fig. 15.

Flamme im Spiegel. Durch Hineinschieben oder Herausziehen des Auszuges sucht man den Punkt einzustellen, wo die Umrisse der Flamme noch eben sichtbar sind. Aus den abgelesenen Teilstrichen am Auszuge erfährt man den Abstand der Glasplatten voneinander und aus einer Tabelle daraus direkt den Fettgehalt der Milch. Für Untersuchungen der Milch im Freien dient die in Fig. 15 angegebene Modifikation. Für abgerahmte Milch ist eine besondere Skala auf dem Auszuge angebracht. Die Milch wird in einer Verdünnung von 2:100 angewendet, und ist hierin allein schon Bedenkliches zu finden. Der Fettgehalt soll bei entsprechendem spezifischem Gewichte mindestens 3%, bei halb entrahmter Milch mindestens die Hälfte betragen.

Wir lassen nunmehr die einschlägigen Paragraphen des Regulativs, den Milchverkauf in Leipzig betreffend, folgen, welches vor mehreren Jahren seitens des Rates der Stadt erlassen wurde und sich bis heute gut bewährt hat.

§ 1. Als Milch im Sinne dieses Regulativs ist nur Kuhmilch zu betrachten, die an sich entweder

a. unverändert als nicht abgerahmte, sogenannte volle oder ganze Milch, oder

b. mit der einzigen Veränderung durch Abrahmung als abgerahmte, sogenannte blaue Milch im Handel zulässig ist.

Die abgerahmte Milch muß dem Käufer als solche bezeichnet werden und ist nur in Gefäßen aufzubewahren, welche die Bezeichnung „Abgerahmte Milch“ in einer in die Augen fallenden Weise, die zugleich die zeitweilige Beseitigung ausschließt, tragen.

§ 2. Voraussetzung für die Zulässigkeit im Handelsverkehre ist aber, daß

a. die volle Milch bei einer Temperatur von 15° C. ein spezifisches Gewicht von 1,028—1,034, sowie mindestens 3% Fett besitzt.

b. die abgerahmte Milch bei einer Temperatur von 15° C. ein spezifisches Gewicht von 1,032—1,038, sowie mindestens 1% Fett besitzt.

Die Prüfung des spezifischen Gewichtes erfolgt mit der QUÉVENNESCHEN Milchwaage, die des Fettgehaltes mittels des FESERSCHEN Laktoskopes.

§ 3. Vom hiesigen Handelsverkehre ausgeschlossen ist die Milch, die von kranken Tieren, insbesondere von solchen, welche mit Milzbrand, Lungenseuche, Perlsucht, Maul- und Klauenseuche behaftet sind, abstammt, ferner Milch von einer Kuh, die noch nicht über acht Tage gekalbt hat, und jede bittere, schleimige, abnorm gefärbte oder sonst ekelerregende und verdorbene Milch. Eben so unzulässig ist, wie schon aus § 1 hervorgeht, jede mit einem fremden Stoffe, wie Wasser, Mehl, Zucker u. s. w. versetzte Milch.

§ 4 handelt von der Reinlichkeit der Mefs- und Aufbewahrungsgefäße, sowie von der Sauberkeit der Verkaufslokale. § 5 handelt von der Entnahme der Milch behufs der Untersuchung. § 6 bedroht Zuwiderhandlungen mit 150 Mark Strafe.

In andern Städten sind andre Bestimmungen maßgebend. —

Die Marktkontrolle wird von Polizeibeamten ausgeübt, die unter Anleitung eines tüchtigen Physikers in dem Gebrauche der betreffenden Instrumente unterrichtet worden sind. Über die Prüfung der Milch wird eine genaue Kontrolle geführt, in welcher Tag und Stunde der Entnahme, Name des Verkäufers resp. dessen Lieferanten, Name des Kontrolleurs und dessen Ermittlungen Angabe finden. Entspricht die Milch den Forderungen des Regulativs nicht, so wird ein Teil in versiegelter Flasche dem Chemiker überbracht, dessen Aufgabe es ist, den Fettgehalt auf analytischem Wege zu ermitteln. Findet Übereinstimmung statt, so tritt Bestrafung ein, andernfalls nicht. Gegen die Strafverfügung kann Einspruch erhoben und richterliche Entscheidung beantragt werden. Der Betreffende hat alsdann die Stallprobe ausführen zu lassen. Es muß dies allerdings innerhalb dreier Tage und unter Zuziehung von einwandfreien Zeugen geschehen. Ergibt die Stallprobe hauptsächlich einen abnormen Fett- und Trockensubstanzgehalt, so kann der Produzent natürlich wegen Betrugs nicht bestraft

werden, seine Milch bleibt aber, bis sie besser wird, vom Marktverkehr ausgeschlossen.

Bei der Stallprobe ist wohl zu beachten, daß das spezifische Gewicht der Milch nicht unmittelbar, sondern erst nach 12 Stunden ermittelt, oder wenigstens dann noch einmal kontrolliert werde. Denn es ist eine von vielen Seiten beobachtete Thatsache, daß in der gemolkene Milch Verdichtungs Vorgänge stattfinden, welche erst am zweiten Tage ihren Abschluß finden und eine Herabminderung des spezifischen Gewichts von 0,8—1,5 Grade und darüber bewirken.

In manchen größern Städten zieht man vor, die Milch direkt zum Chemiker zu schicken, um von diesem ausschließlich die Trockensubstanz ermitteln zu lassen. Es kann dies mit nummerierten Schalen und einem praktisch eingerichteten Wasserbade in großem Umfange geschehen. Man sieht eine Milch als marktfähig an, die einen Gehalt von mindestens 12 % Trockensubstanz inklusive Fett besitzt.

Die chemische Prüfung der Marktmilch kann mit der Ermittlung des Gehaltes an Trockensubstanz und Fett als erledigt angesehen werden. Da aber von mancherlei Anstalten, Produzenten von Kindermilch, Ärzten und Privatinteressenten eine vollständige Analyse der Milch gewünscht wird, so darf es nicht versäumt werden, auch derjenigen Bestimmungen zu gedenken, die zur Beurteilung anderer als Marktmilch nötig werden.

Die Methoden zur Bestimmung der Einzelbestandteile der Milch haben allmählich einen solchen Umfang angenommen, daß, sie alle zu beschreiben, den Rahmen dieses Buches ganz erheblich überschreiten würde. Es sind außerdem Sichtungen derselben bereits von ausgezeichneten Fachgenossen ausgeführt worden. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, teils solche Methoden, die von berufener Seite empfohlen oder allgemein als zweifellos praktisch anerkannt worden sind, teils solche, denen wir persönlich den Vorzug geben, eingehender zu beschreiben.

Für die Bestimmung der Trockensubstanz dienen folgende Methoden. Man mischt ca. 30 g gewaschenen, geglühten Seesand mit 10 g (oder einer sonst gewogenen Menge) Milch und verdampft zuerst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° zur Trockne. Als Gefäß bedient man sich einer Platin- oder Porzellanschale, oder eines halbcylindrischen Blechschiffchens, welches man später mit seinem Inhalt direkt in einen Entfettungsapparat bringen kann. — Statt des Sandes wird von einigen Seiten gebrannter Gips empfohlen; bei halbentfetteter Milch ist derselbe unter allen Umständen vorzuziehen. — Von anderer Seite wird das Eindampfen der Milch ohne jeden Zusatz empfohlen. Wir nehmen stets 5 g Milch, koagulieren mit

einem Tropfen Essigsäure und erhitzen drei Stunden lang in einem flachen Platinschälchen im gut kochenden Wasserbade, dann noch 3 Stunden im Luftbade bei  $100^{\circ}$ , wägen nach dem Erkalten und berechnen auf hundert.

Die Bestimmung des Fettes kann ebenfalls auf verschiedene Weise erfolgen; vielfach verbindet man dieselbe mit der Bestimmung des Trockenrückstandes. Man verwendet in dem Falle die mit Sand oder Glaspulver eingetrocknete, fein zerriebene Substanz, die man in einem Extraktionsapparate (SOXHLET, GERBER, TOLLENS, SCHULTZE, MEDICUS, v. SULKOWSKI, THORN) mit Äther auszieht; die zur völligen Erschöpfung notwendige Zeit beträgt in der Regel nicht unter zwei Stunden. H. VOGEL empfiehlt, als Trockengefäß keine Schale, sondern eine trogartig geformte Metallhülse zu verwenden, die, in

Fließpapier gewickelt, direkt in den Extraktionsapparat gesetzt werden könne.<sup>1</sup>

Von andern Seiten ist das Eintrocknen der Milch mit Gips in HOFMEISTERSCHEN Schälchen empfohlen worden. Dieselben werden mit dem Inhalte verrieben und mittels Apparates extrahiert.

Zum Gebrauche des SOXHLET'SCHEN Apparates hat dieser selbst ein Verfahren angegeben<sup>2</sup>, welches durchaus beachtenswert ist und weit verbreitete Anwendung findet. Der Apparat selbst ist, wie alle oben erwähnten Apparate, kontinuierlich wirkend. Ätherdämpfe, die in einem unterstehenden Kolben entwickelt werden, steigen durch ein seitlich angebrachtes Rohr in die Höhe, verdichten sich im obern Teile des Apparates und durchdringen die in demselben in einer Fließpapierpatrone enthaltene trockene Gipsmilchmasse, heberartig wirkendes Rohr in den unterstehenden Kolben zurück, woselbst das Fett konzentriert wird, während der Äther seine Reise durch den Apparat

von neuem antritt. Bei richtig geleiteter Operation zirkuliert der Äther binnen 30 Minuten 12 bis 15mal im Apparate. Ist die Extraktion vollendet, nimmt man den unterstehenden, vorher tarierten Kolben ab, verdampft den Äther und wägt. Man verwendet nach dem Erfinder 10 ccm Milch, die, mit 20 g gebranntem Gipse gut verrieben, ca. 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt worden ist, packt diese Masse in eine

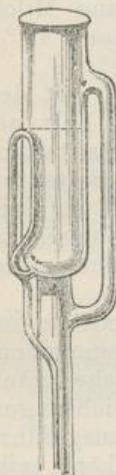


Fig. 16.  
SOXHLET'S  
Extraktions-  
apparat.

<sup>1</sup> Vortrag, gehalten auf der ersten Versammlung bayr. Chemiker zu München.

<sup>2</sup> DINGLERS polytechn. Journal. Bd. 232. S. 461.

Patrone von Fließpapier, die in den Apparat gesteckt wird, gibt in den unterstehenden Kolben ca. 25 g. und in den Apparat über die darin befindliche Patrone soviel Äther, daß er durch das Heberrohr abzufließen beginnt. Danach werden die einzelnen Teile, Kolben, Extraktionsapparat und Rückfluskkühler miteinander verbunden, worauf die Destillation durch Erhitzen des Kolbens auf möglichst konstant 70° im Wasserbade bewirkt wird. Dieser Apparat, zu dessen Ergänzung übrigens ein Rückfluskkühler, welcher oben aufgesetzt wird, gehört, ist außerordentlich empfehlenswert, zumal derselbe auch zur Extraktion von Gewürzen und andern Stoffen benutzt werden kann. — Die auf die eine oder die andre Art erhaltene Fettlösung wird vom Äther befreit, der Rückstand bei 100° getrocknet, gewogen und auf Prozente berechnet.

Eine Methode, die außerordentlich expeditiv erscheint, wird von R. FRÜHLING und JULIUS SCHULZ zur Marktmilchkontrolle in Braunschweig mit Erfolg angewendet.<sup>1</sup>

Es handelt sich hierbei in erster Linie um die Herstellung eines fest kohärierenden, dabei aber doch durchlässigen Trockenrückstandes. FR. und SCH. benutzen hierzu kleine Meißner Porzellanschälchen mit spitzem Ausguß (in Amerika werden flache Platinschalen benutzt). Die Schalen werden mit ca. 20 g gewaschenem, geglühtem, staubfreiem, grobkörnigem Quarzsand und einem Glasstäbchen zum Umrühren versehen und auf 40 g eintariert; sodann werden mittels einer Pipette 5–6 ccm Milch hineingegeben, worauf wiederum gewogen wird. Die Verdampfung geschieht unter öfterem Umrühren auf einem kräftigen Dampfbade. Wenn der Inhalt trocken, gleichmäßig krümelig und ohne Zusammenhang geworden ist, nimmt man die Schale heraus und bespritzt aus feiner Öffnung die sorgfältig geebnete Oberfläche des Sandes mit einigen Tropfen Wasser bis zur gleichmäßigen Überfeuchtung und bringt die Schale noch einmal auf das Wasserbad. Es bildet sich beim Eintrocknen eine völlig zusammenhängende, in sich haltbare, aber durchaus durchlässige Masse, die nunmehr bei 100° vollends ausgetrocknet, gewogen und als Gesamttrockensubstanz in Rechnung gebracht wird. Dieser Rückstand wird ohne weiteres mit 12–15 ccm Petroleumäther übergossen und unter eine Glasglocke oder in ein mit gut schließendem Deckel versehenes Gefäß gebracht. Nach viertelstündigem Stehen wird die ätherische Fettlösung abgegossen. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Nach achtmaliger Erneuerung hat absolute Erschöpfung stattgefunden. Die Auszüge werden eingedampft und gewogen.

<sup>1</sup> *Repertorium anal. Chem.* 1887. S. 517.

Ein andres Verfahren wurde von J. SKALWEIT in seinen letzten Lebensjahren warm empfohlen. Danach werden aus dickfilzigem, porösem Filtrierpapier Streifen von 56 cm Länge und 6,5 cm Breite geschnitten. Dieselben werden mit Äther ausgezogen, auf einem Glasstab spiralförmig aufgerollt, bei 100° getrocknet, gewogen und mit Bleistift numeriert. Die Spiralfächen sollen sich möglichst nicht berühren; die äußere Spirale soll etwa 2,5 cm Durchmesser haben. Man gibt ferner in ein Cylindergläschen von der Größe der Spirale 5 ccm Milch und wägt, läßt alsdann die Milch von einer Spirale aufsaugen, wägt das Gläschen mit dem Milchrest nochmals, um die aufgesogene Milchmenge genau festzustellen. Die befeuchtete Spirale wird auf die unbefeuchtet gebliebene Seite gestellt, im Lufttrockenkasten bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was längstens binnen einer Stunde Zeit geschehen zu sein pflegt. Durch Wägen der im Exsikkator erkalteten Spirale wird die Trockensubstanz der Milch ermittelt. Die Spirale wird sodann in einem Entfettungsapparat (ca. 3 Stunden lang) mit Äther extrahiert, getrocknet und von neuem gewogen (Trockensubstanz ohne Fett). Die ätherische Fettlösung wird abgedampft bzw. zum Teil abdestilliert, der Rückstand (das Fett) getrocknet und gewogen. Das zum Aufsaugen der Milch erforderliche Papier ist in England unter dem Namen „White Demy Blotting Paper, 38 plat, mill 428“ zu haben. WILLIAM S. VIVISH in Maidstone, King Street 28, liefert fertige Streifen, und zwar 3360 Stück für 32 Schilling (Stück 1 Pfennig). SKALWEIT macht darauf aufmerksam, daß die Papierspiralen vor der ersten Wägung mit Äther ausgezogen werden müßten, da das Papier kleine Mengen von Fett und noch nicht näher untersuchte ätherlösliche Substanzen enthalte.

Eine sehr gewichtige Stimme in Milchprüfungsangelegenheiten gebührt unserm verehrten Freunde O. DIETZSCH. In der seiner Leitung unterstellten Fabrik der Anglo-Swifs-Condensed-Milk-Company wurden täglich mehrere hundert Milchanalysen ausgeführt und hierbei die besten Methoden erprobt. DIETZSCH empfiehlt zur Bestimmung des Fettes die Anwendung des MARCHAND-SALLERONSchen Laktobutyrometers. Das Verfahren gründet sich auf die Thatsache, daß das Fett der Milch vom Äther gelöst wird, sich aber bis auf einen gewissen Bruchteil in Verbindung mit Äther wieder abscheidet, wenn das Gemisch mit Weingeist geschüttelt wird. Das Instrument besteht in seiner jetzigen Form (Fig. 17) in einer unten geschlossenen, 30 cm langen und etwa 12 cm weiten, ca. 40 ccm fassenden Glasröhre, auf welcher drei Marken eingätzt sind, welche je 10 ccm abteilen. Man füllt nun bis zum ersten Strich Milch ein (mit der Vorsicht, daß das Quantum nicht durch das nachträglich von den Wänden abfließende

vergr  
zu, se  
vom  
Spiri  
Cylind  
durch  
wird,  
Lakt  
dem  
nun  
welch  
12,5°  
Ober  
den  
Milch

gena  
Appa  
ist v  
von  
in ei  
ca. 2  
tiert)  
54 c  
von  
gesch  
Mass  
Scha  
schra  
absch  
eben  
Kolb  
werd  
nom  
Äthe  
rech  
umzu  
analy

nicht  
hat  
diese

vergrößert wird), setzt 1—3 Tropfen 12,5%ige Natronlauge zu, schüttelt gut um, füllt nun bis zur zweiten Marke Äther vom spezifischen Gewicht 0,725 und bis zur dritten Marke Spiritus (90%) ein, jedesmal gut umschüttelnd, und stellt den Cylinder in ein hohes mit Deckel versehenes Wasserbad, welches durch eine kleine Lampe konstant auf 38° erhalten wird, bis durch Anklopfen mit dem Finger an den Laktobutyrometer keine einzelnen Fetttröpfchen aus dem Serum mehr in die Röhre steigen. Man stellt nun den Schieber so ein, daß der erste Teilstrich, welcher statt mit 0 mit 12,5 bezeichnet ist (weil 12,5‰ immer in der Milch gelöst bleiben), an der Oberfläche der Fettschicht einsteht und kann nun den Fettgehalt pro Liter direkt ablesen. Eine reelle Milch pflegt unter 30‰ nicht zu haben.

Wir haben bisher folgende sehr einfache und genaue Methode, die ohne großen Aufwand von Apparaten und Zeit auszuführen ist, angewandt. Sie ist von L. LIEBERMANN zuerst veröffentlicht, dann von C. H. WOLFF<sup>1</sup> modifiziert worden. Es werden in einem gut verschließbaren, ca. 3—3,5 cm weiten, ca. 26 cm hohen Glaszylinder 50 ccm Milch (pipettiert) mit 3 ccm Kalilauge (spez. Gewicht 1,27) und 54 ccm wasserhaltigem Äther bei einer Temperatur von 18—20° ein bis zwei Minuten lang mäßig durchgeschüttelt, bis die Milch eine gelblich homogene Masse bildet und an der Oberfläche ein leichter Schaum entsteht, dann wird der Cylinder etwas schräg gelegt, damit sich die Ätherfettlösung besser abscheide. Von der letztern werden 20 ccm (entsprechend ebensoviel Milch) abpipettiert und in einem weithalsigen Kolben zur Trockne gebracht. 54, und nicht 50 ccm Äther werden mit Rücksicht auf die stattfindende Kontraktion genommen. Wasserhaltiger Äther wird durch Schütteln von Äther mit etwas Wasser und Abpipettieren erhalten. Die berechneten Volumenprocente sind eventuell in Gewichtsprocente umzurechnen, insbesondere dann, wenn Vergleiche mit gewichtsanalytischen Methoden gezogen werden müssen.

Endlich darf die SOXHLETSche aräometrische Methode nicht unerwähnt bleiben, da dieselbe viele Anhänger erworben hat und von allen gleich sehr gelobt wird. SOXHLET beschreibt dieselbe<sup>2</sup> folgendermaßen.

Das Prinzip dieser Methode besteht in folgendem: Schüttelt



Fig. 17.  
MARCHANDS  
Lakto-  
butyrometer.

<sup>1</sup> Pharm. Centrall. XIV. S. 435.

<sup>2</sup> Zeitschr. d. landw. Vereins in Bayern. 1880.

man gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Äther zusammen, so löst sich, wie schon bekannt, das Fett vollständig im Äther und sammelt sich nach kurzem Stehen als klare Ätherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Teil des Äthers bleibt hierbei in der unterstehenden Flüssigkeit gelöst, ohne jedoch Fett in Auflösung zu halten. Die gelöst bleibende Äthermenge ist unter Einhaltung einer Mafsregel ganz konstant. Die übrige Menge bildet mit dem Milchfett eine Lösung, die um so konzentrierter ist, je mehr Fett in der Milch anwesend war. Die Konzentration dieser Ätherfettlösung, resp. deren Fettgehalt, läfst sich durch die Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben ermitteln und zwar ebenso genau und sicher, wie der Alkoholgehalt wässerigen Weingeistes durch das Alkoholometer, da die Differenzen zwischen dem spezifischen Gewicht von Fett und Äther ebenso grofs sind wie die von Wasser und Alkohol.

Ich gehe sogleich zur Beschreibung des Verfahrens über und werde die Begründung und Erklärung der einzelnen Manipulationen später folgen lassen.

Erfordernisse: 1. Der Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung mit den beigegebenen drei Mefsrohren zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Äther und mehrere Schüttelflaschen. 2. Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26 bis 1,27; man bereitet dieselbe, indem man 400 g festes Ätzkali in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser löst und nach dem Erkalten zu einem Liter Wasser auffüllt, oder indem man 400 g Ätzkali mit 870 g Wasser zusammen bringt. 3. Wasserhaltiger (wassergesättigter) Äther. Man schüttet käuflichen Äther mit etwa  $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10}$  Raumteilen Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mehrere mal kräftig durch und giefst oder hebt den Äther ab. 4. Gewöhnlicher Äther. 5. Ein Gefäfs (Topf) von mindestens 4 l Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17—18° C. zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche mufs das Gefäfs entsprechend gröfser sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühlerer 18° C. als Anfangstemperatur.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf 17 $\frac{1}{2}$ ° C. (17—18°) abgekühlt, beziehungsweise erwärmt hat, mifst man 200 ccm ab, indem man die grofse Pipette bis zur Marke vollsaugt; man läfst den Inhalt der Mefsröhre in eine der Schüttelflaschen von 300 ccm Inhalt auslaufen und entleert die Mefsröhre schliefslich durch Einblasen.

Auf gleiche Weise mifst man 10 ccm Kalilauge mit der kleinen Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 ccm wasserhaltigen Äther zu, welchen man mit der entsprechenden Mefsröhre abgemessen hat. Der Äther soll beim Einmessen eine Temperatur von 16,5—18,5° C. haben

( $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. normal). Nachdem die Flasche gut mittels eines Korkes oder besser Gummistöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe eine halbe Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäß mit Wasser von  $17-18^{\circ}$  C. und schüttelt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stöße in senkrechter Richtung macht. Nach weiterm viertelstündigen ruhigen Stehen hat sich im obern verjüngten Teile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalt der Flasche eine schwach drehende Bewegung verleiht. Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Teil, wenn dieser nur genügend groß ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muß vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch ( $4\frac{1}{2}-5$  p. z.) dauert die Abscheidung länger als die angegebene Zeit, manchmal, aber ausnahmsweise, 1—2 Stunden. In solchen Fällen, wie überhaupt wenn man ein genügend großes Wassergefäß hat, ist es zweckmäßig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen; der Weg wird den aufsteigenden Tröpfchen dadurch bedeutend abgekürzt und die Ansammlung einer Schicht begünstigt. Nach der Aufwärtsstellung der Flaschen empfiehlt sich auch hier, die Klärung durch die angeführte drehende Bewegung zu unterstützen.

Für das Verständnis der folgenden Manipulationen sei nun der in Fig. 18 (S. 46) abgebildete Apparat, welcher zur Dichtebestimmung der Fettlösung dient, beschrieben.

Das Stativ trägt mittels verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr *A*, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschuckschläuche befinden. Der Träger des Kühlrohres ist um die wagerechte Achse drehbar, so daß das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Zentrisch in dem Kühlrohr befestigt ist ein Glasrohr *B*, welches um 2 mm weiter ist als der Schwimmgürtel des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschließen des untern Teiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen des letztern zu verhindern, sind an dem untern Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittels eines Korkes zu verschließen.

Das Aräometer *C* trägt auf der Skala des Stengels die Grade 66—43, welche Grade den spezifischen Gewichten 0,766—0,743 bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. entsprechen; die ganzen Grade sind durch einen feinem und kleineren Strich in halbe geteilt.

Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in Fünftelgrade nach CELSIUS geteiltes Thermometer, welches noch  $\frac{1}{10}^{\circ}$  abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres *B*, welche aus dem untern Ende des Kühlrohres *A*

herausragt, ist mittels eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr *D* befestigt, welches durch die eine Bohrung eines konischen Korkstöpsels *E* geht; durch die andre Bohrung des letztern geht gleichfalls ein Knierohr *F* mit kürzerm senkrechten Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden.

Das Stativ trägt gleichzeitig die drei Meßröhren für Milch, Lauge und Äther.

Der Apparat wird nun wie folgt benutzt. Man taucht den

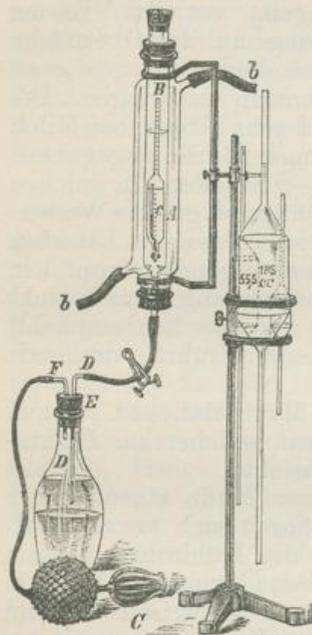


Fig. 18.

Kautschukschlauch des untern seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäß mit Wasser, saugt am obern Schlauch, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat, und verschließt, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork *E* in die Mündung und schiebt das langschenkelige Knierohr so weit herunter, daß das Ende bis nahe an die untere Grenze der Ätherfettsschicht eintaucht, wie es durch die Zeichnung versinnlicht ist. Nachdem man den kleinen Gummibalseg an das kurze Knierohr *F* gesteckt und den Kork in der Röhre *C* gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft die Kautschukkugel *G*; die klare Fettlösung steigt nun in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schließt man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Aräometerrohr,

um Verdunstung des Äthers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperatenausgleichung stattgefunden hat, und liest den Stand der Skala ab, nicht ohne vorher die Spindel möglichst in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Kühlrohres am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfußes sehr leicht gelingt. Es wird jene Stelle der Skala abgelesen, welche mit dem mittlern Teil der vertieft gekrümmten untern Linie der Flüssigkeitsoberfläche (Meniscus) zusammenfällt. Auf diese Weise lassen sich leicht Fünftel der halben Grade, also Zehntelgrade, d. i. Einheiten der vierten Dezimalstelle ablesen. Da das spezifische Gewicht durch höhere Temperatur verringert, durch

niedrige erhöht wird, so muß die Temperatur bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Ätherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der

## Tabelle,

angebend den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprozenten nach dem spez. Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5 C.\*

Spez. Gew.	Fett p. z.										
43	2,07	47	2,52	51	3,00	55	3,49	59	4,03	63	4,63
43,1	2,08	47,1	2,54	51,1	3,01	55,1	3,51	59,1	4,04	63,1	4,64
43,2	2,09	47,2	2,55	51,2	3,03	55,2	3,52	59,2	4,06	63,2	4,66
43,3	2,10	47,3	2,56	51,3	3,04	55,3	3,53	59,3	4,07	63,3	4,67
43,4	2,11	47,4	2,57	51,4	3,05	55,4	3,55	59,4	4,09	63,4	4,69
43,5	2,12	47,5	2,58	51,5	3,06	55,5	3,56	59,5	4,11	63,5	4,70
43,6	2,13	47,6	2,60	51,6	3,08	55,6	3,57	59,6	4,12	63,6	4,71
43,7	2,14	47,7	2,61	51,7	3,09	55,7	3,59	59,7	4,14	63,7	4,73
43,8	2,16	47,8	2,62	51,8	3,10	55,8	3,60	59,8	4,15	63,8	4,75
43,9	2,17	47,9	2,63	51,9	3,11	55,9	3,61	59,9	4,16	63,9	4,77
44	2,18	48	2,64	52	3,12	56	3,63	60	4,18	64	4,79
44,1	2,19	48,1	2,66	52,1	3,14	56,1	3,64	60,1	4,19	64,1	4,80
44,2	2,20	48,2	2,67	52,2	3,15	56,2	3,65	60,2	4,20	64,2	4,82
44,3	2,22	48,3	2,68	52,3	3,16	56,3	3,67	60,3	4,21	64,3	4,84
44,4	2,23	48,4	2,70	52,4	3,17	56,4	3,68	60,4	4,23	64,4	4,85
44,5	2,24	48,5	2,71	52,5	3,18	56,5	3,69	60,5	4,24	64,5	4,87
44,6	2,25	48,6	2,72	52,6	3,20	56,6	3,71	60,6	4,26	64,6	4,88
44,7	2,26	48,7	2,73	52,7	3,21	56,7	3,72	60,7	4,27	64,7	4,90
44,8	2,27	48,8	2,74	52,8	3,22	56,8	3,73	60,8	4,29	64,8	4,92
44,9	2,28	48,9	2,75	52,9	3,23	56,9	3,74	60,9	4,30	64,9	4,93
45	2,30	49	2,76	53	3,25	57	3,75	61	4,32	65	4,95
45,1	2,31	49,1	2,77	53,1	3,26	57,1	3,76	61,1	4,33	65,1	4,97
45,2	2,32	49,2	2,78	53,2	3,27	57,2	3,78	61,2	4,35	65,2	4,98
45,3	2,33	49,3	2,79	53,3	3,28	57,3	3,80	61,3	4,36	65,3	5,00
45,4	2,34	49,4	2,80	53,4	3,29	57,4	3,81	61,4	4,37	65,4	5,02
45,5	2,35	49,5	2,81	53,5	3,30	57,5	3,82	61,5	4,39	65,5	5,04
45,6	2,36	49,6	2,83	53,6	3,31	57,6	3,84	61,6	4,40	65,6	5,05
45,7	2,37	49,7	2,84	53,7	3,33	57,7	3,85	61,7	4,42	65,7	5,07
45,8	2,38	49,8	2,86	53,8	3,34	57,8	3,87	61,8	4,44	65,8	5,09
45,9	2,39	49,9	2,87	53,9	3,35	57,9	3,88	61,9	4,46	65,9	5,11
46	2,40	50	2,88	54	3,37	58	3,90	62	4,47	66	5,12
46,1	2,42	50,1	2,90	54,1	3,38	58,1	3,91	62,1	4,48		
46,2	2,43	50,2	2,91	54,2	3,39	58,2	3,92	62,2	4,50		
46,3	2,44	50,3	2,92	54,3	3,40	58,3	3,93	62,3	4,52		
46,4	2,45	50,4	2,93	54,4	3,41	58,4	3,95	62,4	4,53		
46,5	2,46	50,5	2,94	54,5	3,43	58,5	3,96	62,5	4,55		
46,6	2,47	50,6	2,96	54,6	3,45	58,6	3,98	62,6	4,56		
46,7	2,49	50,7	2,97	54,7	3,46	58,7	3,99	62,7	4,58		
46,8	2,50	50,8	2,98	54,8	3,47	58,8	4,01	62,8	4,59		
46,9	2,51	50,9	2,99	54,9	3,48	58,9	4,02	62,9	4,61		

\* Anstatt der vollständigen Zahlen für das spez. Gewicht sind entsprechend den Angaben der Spindel-Skala nur die 2., 3. und 4. Dezimalstelle hier angeführt, und entspricht z. B. die Zahl 43,0 dem spez. Gewicht 0,7430.

Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf  $\frac{1}{10}^{\circ}$  C. ab. War die Temperatur genau  $17,5^{\circ}$  C., so ist die Aufgabe des Aräometers ohne weiteres richtig; im andern Falle hat man das abgelesene spezifische Gewicht auf das richtige bei  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. zu reduzieren, was sehr einfach ist: man zählt für jeden Grad CELSIUS, den das Thermometer mehr zeigt als  $17,5^{\circ}$  C., einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad CELSIUS, den es weniger als  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  zeigt, einen Grad von der Aräometerangabe ab; z. B. abgelesen  $58,9$  Grade bei  $16,8^{\circ}$  C., wirkliche Grade  $58,2$ ; abgelesen  $47,6^{\circ}$  bei  $18,4^{\circ}$  C., korrigiert auf die Normaltemperatur —  $48,5$ . Die Temperatur des Kühlwassers darf zwischen  $16,5$  und  $18,5^{\circ}$  C. schwanken. Aus dem für  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C. gefundenen spezifischen Gewicht ergibt sich direkt der Fettgehalt in Gewichtsprozenten aus der Tabelle (s. vor. Seite).

Um nun nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung instand zu setzen, lüftet man den Kork der Schüttelflasche und läßt die Fettlösung in dieselbe zurückfließen. Hierauf gießt man das Aräometerrohr *C* voll mit gewöhnlichem Äther, zweckmäÙig mittels der dem Apparate beigegebenen Spritzflasche, und läßt auch diesen abfließen. Knierohr, Schlauch, Aräometerrohr und Aräometer werden nun vollständig ausgetrocknet dadurch, daß man mittels des Gummiblasebalges, welchen man nun an das untere Ende des langschenkeligen Knierohres (*D*) befestigt hat, einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat treibt. Dabei neigt man, um ein Anlegen des Schwimmkörpers an das Innenrohr unschädlich zu machen, das Kühlrohr mit dem drehbaren Träger vor- und rückwärts, dreht auch einmal das Kühlrohr in den Ringen um seine Längsachse und bekommt so den Apparat rasch rein und trocken.

Die ganze Bestimmung des spezifischen Gewichtes, eingeschlossen die Reinigung des Apparates für die Benutzung zur folgenden Untersuchung, dauert kaum 5 Minuten. Durch die beschriebene Art der Reinigung fällt auch das Bedenken gegen die Zerbrechlichkeit des Aräometers weg; man hat das Instrument nie aus dem Rohre herauszunehmen. Um bei der Zusammenstellung des Apparates das Aräometer in das Rohr bequem einzuführen, gießt man das Rohr *C*  $\frac{3}{4}$  voll mit gewöhnlichem Äther, senkt die Spindel ein und verfährt weiter wie bei der Reinigung des Apparates. Der  $\frac{1}{2}$ stündigen Absetzungszeit wegen kann eine Fettbestimmung erst nach 40—45 Minuten beendet sein, man kann aber ebenso leicht 5 Fettbestimmungen in der Stunde ausführen, wenn man sie gleichzeitig in Arbeit nimmt. Da es in den meisten Fällen, für welche die beschriebene Methode bestimmt ist, darauf ankommt, mehrere Fettbe-

stimmungen auszuführen, so kann dieselbe immerhin als eine sehr expeditiv bezeichnet werden.

Bis vor kurzem gestattete die aräometrische Methode nur

Tabelle,

angehend den Fettgehalt der Magermilch in Gewichtsprozenten nach dem spezifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,0° C. nach SOXHLET.

Spez. Gew.	Fett p. z.								
21,1	0,00	25,5	0,41	29,9	0,82	34,3	1,22	38,7	1,64
21,2	0,01	25,6	0,42	30	0,83	34,4	1,23	38,8	1,65
21,3	0,02	25,7	0,43	30,1	0,84	34,5	1,24	38,9	1,66
21,4	0,03	25,8	0,44	30,2	0,85	34,6	1,24	39	1,67
21,5	0,04	25,9	0,45	30,3	0,86	34,7	1,25	39,1	1,68
21,6	0,05	26	0,46	30,4	0,87	34,8	1,26	39,2	1,69
21,7	0,06	26,1	0,47	30,5	0,88	34,9	1,27	39,3	1,70
21,8	0,07	26,2	0,48	30,6	0,88	35	1,28	39,4	1,71
21,9	0,08	26,3	0,49	30,7	0,89	35,1	1,29	39,5	1,72
22	0,09	26,4	0,50	30,8	0,90	35,2	1,30	39,6	1,73
22,1	0,10	26,5	0,50	30,9	0,91	35,3	1,31	39,7	1,74
22,2	0,11	26,6	0,51	31	0,92	35,4	1,32	39,8	1,75
22,3	0,12	26,7	0,52	31,1	0,93	35,5	1,33	39,9	1,76
22,4	0,13	26,8	0,53	31,2	0,98	35,6	1,33	40	1,77
22,5	0,14	26,9	0,54	31,3	0,95	35,7	1,34	40,1	1,78
22,6	0,15	27	0,55	31,4	0,95	35,8	1,35	40,2	1,79
22,7	0,16	27,1	0,56	31,5	0,96	35,9	1,36	40,3	1,80
22,8	0,17	27,2	0,57	31,6	0,97	36	1,37	40,4	1,81
22,9	0,18	27,3	0,58	31,7	0,98	36,1	1,38	40,5	1,82
23	0,19	27,4	0,59	31,8	0,99	36,2	1,39	40,6	1,83
23,1	0,20	27,5	0,60	31,9	1,00	36,3	1,40	40,7	1,84
23,2	0,21	27,6	0,60	32	1,01	36,4	1,41	40,8	1,85
23,3	0,22	27,7	0,61	32,1	1,02	36,5	1,42	40,9	1,86
23,4	0,23	27,8	0,62	32,2	1,03	36,6	1,43	41	1,87
23,5	0,24	27,9	0,63	32,3	1,04	36,7	1,44	41,1	1,88
23,6	0,25	28	0,64	32,4	1,05	36,8	1,45	41,2	1,89
23,7	0,25	28,1	0,65	32,5	1,05	36,9	1,46	41,3	1,90
23,8	0,26	28,2	0,66	32,6	1,06	37	1,47	41,4	1,91
23,9	0,27	28,3	0,67	32,7	1,07	37,1	1,48	41,5	1,92
24	0,28	28,4	0,68	32,8	1,08	37,2	1,49	41,6	1,93
24,1	0,29	28,5	0,69	32,9	1,09	37,3	1,50	41,7	1,94
24,2	0,30	28,6	0,70	33	1,10	37,4	1,51	41,8	1,95
24,3	0,30	28,7	0,71	33,1	1,11	37,5	1,52	41,9	1,96
24,4	0,31	28,8	0,72	33,2	1,12	37,6	1,53	42	1,97
24,5	0,32	28,9	0,73	33,3	1,13	37,7	1,54	42,1	1,98
24,6	0,33	29	0,74	33,4	1,14	37,8	1,55	42,2	1,99
24,7	0,34	29,1	0,75	33,5	1,15	37,9	1,56	42,3	2,00
24,8	0,35	29,2	0,76	33,6	1,15	38	1,57	42,4	2,01
24,9	0,36	29,3	0,77	33,7	1,16	38,1	1,58	42,5	2,02
25	0,37	29,4	0,78	33,8	1,17	38,2	1,59	42,6	2,03
25,1	0,38	29,5	0,79	33,9	1,18	38,3	1,60	42,7	2,04
25,2	0,39	29,6	0,80	34	1,19	38,4	1,61	42,7	2,05
25,3	0,40	29,7	0,80	34,1	1,20	38,5	1,62	42,9	2,06
25,4	0,40	29,8	0,81	34,2	1,21	38,6	1,63	43	2,07

den Fettgehalt einer Milch zu bestimmen, wenn derselbe mindestens 2,1% betrug. SOXHLET hat nun ein Verfahren angegeben, nach welchem auch in der Magermilch nach eben genannter Methode der Fettgehalt mit Sicherheit bestimmt werden kann. Beim Schütteln der Magermilch von 1% Fettgehalt mit der vorgeschriebenen Menge Kalilauge und Äther bildet sich eine dicke gallertartige Masse. Nach tagelangem Stehen scheidet sich keine Spur einer Ätherfettschicht ab. Ein Zusatz einer geringen Menge Seifenlösung hob dieses Verhältnis auf, und die Ätherfettlösung sammelte sich an der Oberfläche. SOXHLET verfährt nun wie folgt:

Von einer Seifenlösung, am besten stearinsäures Kali — dasselbe wird bereitet, indem man 15 g von der Masse einer Stearinkerze mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm der für die Ausführung der Bestimmung vorrätigen Kalilauge von 1,27 spez. Gewicht einige Minuten im Wasserbade erhitzt, bis alles klar

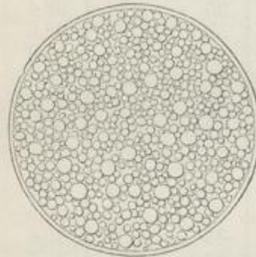


Fig. 19.  
Volle Milch.

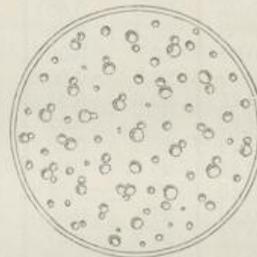


Fig. 20.  
Entrahmte Milch.

gelöst, und auf 100 ccm auffüllt — setzt man der in der Schüttelflasche eingemessenen Milch 0,4—0,5 ccm = 20—25 Tropfen zu, schüttelt gut durch und verfährt sonst genau wie für ganze Milch vorgeschrieben.

Es ist natürlich für Magermilch ein besonderes Aräometer für niedrige spez. Gewichte erforderlich. Die Korrekturen für Temperaturen über oder unter 17,5° sind gleich wie bei der ganzen Milch.

Oftmals gibt auch das Mikroskop Aufschluss, ob eine Milch entrahmt ist oder nicht. In der vollen Milch erscheinen die Fettkügelchen dicht gedrängt nebeneinander, während sie bei entrahmter Milch weit auseinander liegen.

Einzelne Autoren haben versucht, den Fettgehalt aus dem spezifischen Gewicht und dem Gehalt an Trockensubstanz rechnerisch zu ermitteln und dafür folgende Formeln aufgestellt:

$$1. F = 0,8 t - \frac{sp - 1}{0,005} \quad (\text{HALENKE u. MÖSSLINGER}).$$

$$2. F = 0,833 t - 2,22 \cdot \frac{100 sp - 100}{sp} \quad (\text{FLEISCHMANN}).$$

Beide geben annähernd übereinstimmende Werte.

Es würde sich nun noch darum handeln, festzustellen, mit wieviel Wasser eine Milch verschnitten sei, auch dann, wenn daneben eine Entrahmung stattgefunden hat. Wir folgen hier den Mitteilungen H. VOGELS.<sup>1</sup> Derselbe gibt für einfache Wässerung folgende Formel.

$$G = \frac{g \cdot Sp(sp - \sigma\pi)}{sp(Sp - \sigma\pi)},$$

in welcher bedeutet:

$G$  = Gewicht der verdünnten Milch  
 $g$  = Gewicht der Stallprobenmilch (1 l)  
 $Sp$  = spez. Gewicht der verdünnten Milch  
 $sp$  = " " der Stallprobenmilch  
 $\sigma\pi$  = " " des Wassers = 1.

Beispiel:

Beanstandete Milch 1,0285 spez. Gewicht, Stallprobenmilch 1,0318 spez. Gew.

$$G = \frac{1031,8 \cdot 1,0285 (1,0318 - 1)}{1,0318 (1,0285 - 1)} = 1147,6$$

$$1147,6 - 1031,8 = 115,8 \text{ g}$$

d. h. je 1 l Stallmilch sind 115,8 ccm Wasser oder 100 ccm Milch 11,58 ccm Wasser zugesetzt worden, was rund 10% entsprechen würde.

Wie aus dem spezifischen Gewicht, so ist auch der Wasserzusatz aus dem Fettgehalt, und zwar nach folgender Formel zu berechnen:

$$W = \frac{100 \cdot F}{f} - 100,$$

in welcher  $W$  den Wasserzusatz,  $F$  die Fettmenge der Stallmilch,  $f$  die Fettmenge der verdächtigen Milch bedeutet.

Beispiel:

Dieselbe Milch, wie oben, hatte 3,09% Fett, die Stallmilch 3,47% Fett.

$$W = \frac{100 \cdot 3,47}{3,09} - 100 = 12,3.$$

Diese Zahl ist der aus dem spezifischen Gewicht berechneten entsprechend. — In diesem Falle hat eine einfache Wässerung stattgefunden. Würden sich bei einer derartigen Berechnung erhebliche Differenzen herausstellen, so würde man berechtigt sein, anzunehmen, daß außer der Wässerung eine Entrahmung stattgefunden habe.

Beispiel:

Die beanstandete Milch hatte bei einem spez. Gewicht von 1,0325 einen Fettgehalt von 2,86%, die Stallmilch bei einem spez. Gewicht von 1,034 einen Fettgehalt von 4,04% gehabt, so würden sich folgende Differenzen zeigen:

$$1. \quad G = \frac{1034 \cdot 1,0325 (1,034 - 1)}{1,034 (1,0325 - 1)} = 1080,15$$

Wasserzusatz zu 1 l Stallmilch  $1080,15 - 1034 = 46,15 \text{ ccm} = 4,6\%$ .

$$2. \quad W = \frac{100 \cdot 4,04}{2,86} = 41.$$

<sup>1</sup> Vereinbarungen Bayr. Chemiker 1885.

Die Zahlen 4,6 und 41 liegen jedoch soweit auseinander, daß die Differenz nur auf die gemeinsamen Operationen des Wässerns und Entrahmens zurückzuführen ist.

Was die Untersuchung bereits *geronnener Milch* anbetrifft, so haben viele Chemiker vereinbart, eine solche überhaupt abzulehnen. Das ist indessen der richtige Standpunkt nicht, da sich aus der Beschaffenheit des Serums ganz gute Anhaltspunkte zur Beurteilung der Milch ergeben. Man versetzt zu diesem Zweck die Milch mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt schnell bis zum einmaligen Aufkochen, quirlt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter. Das Filtrat wird auf 15° abgekühlt und dann mittels des MÜLLERSCHEN Laktodensimeters gewogen. Das Serum reiner Milch hat ein spez. Gewicht von nicht unter 1,027. — 24—25° würden einem ungefähren Zusatz von 10%, 21—22° einem Zusatz von 20% und 18—19° einem Zusatz von 50% Wasser entsprechen.<sup>1</sup>

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der Methoden zur Bestimmung der übrigen Milchbestandteile über.

Kasein und Albumin bilden die Stickstoffsubstanzen der Milch. Man wird in den meisten Fällen recht thun, wenn man alle übrigen Bestandteile der Milch direkt bestimmt, die Gewichtssumme derselben vom Gewichte des Trockenrückstandes abzieht und die Differenz als Stickstoffsubstanz in Rechnung stellt. Wo jedoch eine gesonderte Bestimmung gewünscht wird, kann folgendermaßen verfahren werden. Man setzt 20 ccm mit Wasser auf 400 ccm verdünnter Milch sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise zu, bis ein ziemlich voluminöser Niederschlag zu entstehen anfängt, leitet darauf Kohlensäure in die Mischung und läßt sie nunmehr 24 Stunden lang stehen. Das aus Kasein und Fett bestehende Coagulum wird nun entweder auf einem gewogenen Filter gesammelt und bis zur völligen Entfettung mit Äther ausgewaschen (was sehr schwer hält), getrocknet und gewogen, oder es wird direkt bis 110° ausgetrocknet, gewogen, und der auf andre Weise ermittelte Fettgehalt in Abzug gebracht. Die vom Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit wird aufgeköcht; das nunmehr sich ausscheidende Albumin wird auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Diese bisher am meisten geübte HOPPE-SEYLER-BRUNNERSCHE Methode ist neuerdings deshalb mehrfach angegriffen worden, weil ein Zuviel der zugesetzten Essigsäure erhebliche Mengen des Coagulums wieder auflöse, ein Zuwenig jedoch die Abscheidung nicht vollständig bewirke, und daher richtige Resul-

<sup>1</sup> SAMBUC, *Chem. Zeitg.* 1884. S. 267.

tate mittels derselben nicht zu gewinnen seien. Statt ihrer ist eine genauere und sehr empfehlenswerte Methode von RATTHAUSEN<sup>1</sup> bekannt geworden, welche allerdings die Albuminate nur gemeinschaftlich bestimmen läßt. Derselbe wendet eine Lösung von 63,5 g Kupfersulfat zu 1 l an, von welcher 10 ccm 0,2 Kupferoxyd entsprechen. Außerdem kommt eine Ätzkalilösung zur Verwendung, von welcher 10 ccm hinreichen, um 10 ccm jener Kupferlösung zu zersetzen (14,2 g KOH oder 10,2 g NaOH pro Liter). Das Kupfersalz fällt die Albuminate nebst Fett, die Kalilösung dient zur Zersetzung des überschüssigen Kupfersulfates. Man verdünnt 20 ccm Milch mit Wasser zu 400 ccm, setzt allmählich und unter Umrühren 10 ccm Kupferlösung hinzu, bis das Coagulum sich absetzt und die überstehende Flüssigkeit völlig klar wird. Sodann wird sofort mit annähernd ebensoviel, oder etwas weniger Kalilösung zurück titriert, bis die Flüssigkeit neutral reagiert (durchaus aber nicht alkalisch!). Die Flüssigkeit wird durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, der Niederschlag sorgfältig auf das Filter gebracht, erst andauernd mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen (entwässert), sodann mit einem Platinspatel vorsichtig abgelöst und auf dem Filter etwas zerteilt. So wird er mit Äther ausgewaschen, solange dieser Fett löst, was ziemlich schnell geschieht. Die rückständige Masse wird nochmals mit absolutem Alkohol gewaschen, 1—2 Stunden bei 125° getrocknet und gewogen. Die so erhaltene bläuliche, leicht zerreibliche Substanz wird gegläht und der Glühverlust als Albuminsubstanz verrechnet. Nachdem durch Verdampfen der ätherischen Lösung der Fettgehalt, durch FEHLINGSche Lösung im wässerigen Filtrat der Zuckergehalt, durch das eben beschriebene Verfahren der Gehalt an Stickstoffsubstanzen ermittelt worden ist, zieht man die Summe der gefundenen Zahlen von der besonders bestimmten Zahl für die Trockensubstanz ab und kann so die vorhandene Menge der Aschebestandteile ermitteln.

Übrigens lassen sich die Eiweißstoffe gemeinschaftlich nach PALM<sup>2</sup> durch Fällen mit Gerbsäure bestimmen. Das Proteintannat wird getrocknet und so lange mit einer Mischung von 3 Th. Äther und 1 Th. Alkohol geschüttelt, als im Filtrat noch Gerbsäure nachweisbar ist. Sodann wird getrocknet. Hierbei muß Sorge getragen werden, daß die Milch resp. die Proteidlösung nicht alkalisch sei.

Normale Milch enthält durchschnittlich 3% Kasein und 0,6% Albumin.

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chemie. Bd. 15. S. 328.

<sup>2</sup> Zeitschr. anal. Chemie. Bd 26. S. 319.

Der Zucker wird entweder gewichts-, maßanalytisch oder durch Polarisation bestimmt.

Gewichtsanalytisch, nach SOXHLET. 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, aufgeköcht, nach dem Erkalten auf 500 ccm gebracht und in ein trockenes Gefäß hinein abfiltriert. Vom Filtrat werden 100 ccm (= 5 ccm Milch) mit 50 ccm FEHLINGScher Lösung vermischt und 6 Minuten lang gekocht. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird in einem ALLIANSchen Filterröhrchen gesammelt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und im Wasserstoffstrom reduziert. Es entsprechen

0,3927 g	gewogenes Kupfer	0,300 g	Milchzucker
0,3636 "	"	0,275 "	"
0,3330 "	"	0,250 "	"
0,3008 "	"	0,225 "	"
0,2696 "	"	0,200 "	"
0,2375 "	"	0,175 "	"
0,2040 "	"	0,150 "	"
0,1714 "	"	0,125 "	"
0,1383 "	"	0,100 "	"

Maßanalytisch, nach E. SCHMIDT. 50 ccm Milch werden mit 150 ccm Wasser und einigen Tropfen Essigsäure vermischt, aufgeköcht, nach dem Erkalten auf 250 ccm gebracht und filtriert. 5 ccm Filtrat = 1 ccm Milch. Sodann werden in fünf Reagenzgläschen je 5 ccm FEHLINGScher Lösung und 5 ccm Wasser gethan. Zur FEHLINGSchen Lösung wird in die I—V signierten Gläschen je 3—3,5—4—4,5 und 5 ccm des Filtrates gegeben. Die so beschickten Gläser werden in ein Sandbad gestellt und 6 Minuten im Kochen erhalten. Man sieht jetzt nach, wo vollständige Reduktion eingetreten ist. War dieselbe z. B. in V vorhanden, in IV aber noch nicht, so wiederholt man die Operation noch einmal, setzt aber der FEHLINGSchen Lösung anstatt der vorgenannten Mengen jetzt 4,6—4,7—4,8—4,9 und 5 ccm des Filtrates hinzu. Würde nunmehr in III Reduktion eintreten, in II aber nur unvollkommen, so würde dies dem Mittel von 4,8 und 4,7, mithin 4,75 entsprechen, und es würde nun, da 1 ccm FEHLING 0,00675 Milchzucker entspricht, in 4,75 ccm des Filtrates 5 · 0,00675 = 0,03375 Milchzucker enthalten sein; somit in 100 ccm Milch:

$$4,75 : 0,03375 = 500 : (x \text{ 3,55 } \%)$$

Will man die Volumenzahlen auf Gewichtszahlen umrechnen, so rechnet man im Durchschnitt 100 ccm = 103 g Milch:

$$103 : 100 = 3,55 : (x = 3,45 \%)$$

Durch Polarisation. Man kocht 50 ccm Milch von 17,5° in einem 100 g-Kölbchen einmal auf, setzt nach dem Erkalten 10 ccm Bleiessig (spez. Gew. 1,2) zu, füllt bis zur Marke auf und filtriert. Die gefundene Drehungszahl ist bei Anwendung

des Apparates von SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER in 200 mm-Rohr mit 0,3268 zu multiplizieren, mit Rücksicht auf die stattgehabte Verdünnung zu verdoppeln und event. auf Gewichtsprocente umzurechnen. — Anstatt der größeren Apparate kann man sich auch des kleinen Apparates von WASSERLEIN, welcher vielfach für Harnuntersuchungen im Gebrauch ist, bedienen. (Fig. 21.) Indessen ist es nötig, daß man die Wirksamkeit dieses Apparates an Lösungen chemisch reinen, trockenen Milchzuckers von bekanntem Gehalt und bei einer Temperatur von  $17,5^{\circ}$  empirisch ausprobiert und die gefundenen Zahlen in eine Tabelle zusammenfaßt. Allzugroße Genauigkeit darf man sich jedoch nicht versprechen. Die Herrichtung der Flüssigkeit ist genau, wie oben angegeben. — Der Apparat ist zum Einsetzen in das Stativ eines Mikroskops bestimmt und besteht aus einem Messingtubus, welcher unten durch eine geteilte Glasscheibe verschlossen ist und oben seitwärts eine Gradscheibe trägt. Der als Polarisator wirkende Nikol ist in einen Ausschnitt des Objektisches eingelassen, der als Analysator wirkende Nikol ist in eine Messingkappe eingelassen, welche oben über den Tubus gestürzt wird; an der Kappe ist ein Nonius angebracht, welcher die Teilscheibe bestreicht. Die letztere ist in der Mitte mit  $0^{\circ}$  bezeichnet und nach rechts und links je in  $25^{\circ}$  geteilt; mittels des Nonius werden die Zehntel abgelesen. Man stellt so ein, daß bei rechtsdrehenden Zuckerarten der äußerste Linksstrich, bei linksdrehenden Zuckerarten der äußerste Rechtsstrich des Nonius mit dem Nullstrich des Gradbogens in eine Linie fällt, und sucht nun, möglichst bei Petroleumlicht, durch Drehung des Polarisators neutrales, d. h. einfarbiges, am besten blaues Licht zu bekommen. Nun

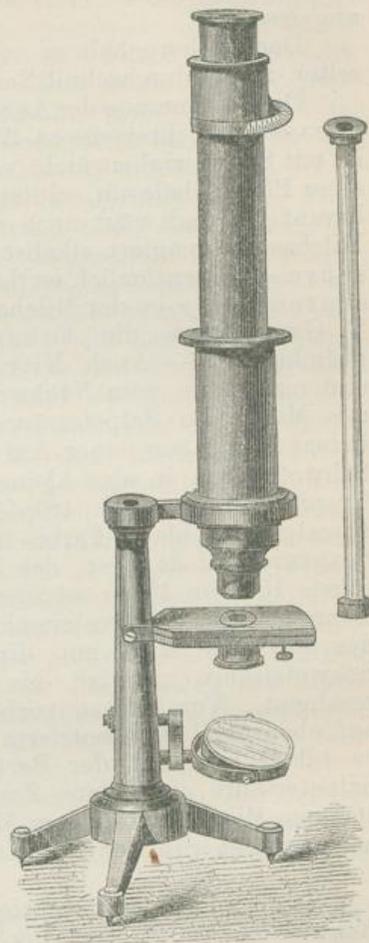


Fig. 21.

WASSERLEINSCHES POLARISATIONSTRUMENT.

mehr wird zwischen Analysator und Polarisator ein 22 cm langes, mit vollständig klarer Zuckerlösung gefülltes Rohr, welches durch aufgeschraubte Glasplatten verschlossen ist, eingeschaltet, die Kappe mit dem Analysator aber langsam so weit herumgedreht, bis man wieder neutrales Licht hat, und abgelesen.

Der Zuckergehalt in normaler Kuhmilch beträgt 3 bis 5%, selten mehr, durchschnittlich ca. 4%.

Die Bestimmung der Aschebestandteile, welche 0,6–0,8% betragen und ihrerseits ca. 25–30% Phosphorsäure enthalten, ist mit Schwierigkeit nicht verknüpft. Man dampft 10 g Milch in einer Platinschale ein, erhitzt schliesslich, bis die Asche weiss gebrannt ist, und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Jede Milchasche reagiert alkalisch und enthält 1,2–2% Kohlensäure.— Eigentümlich ist das angebliche Fehlen der schwefelsauren Salze in der Milchasche, eine Erscheinung, auf welche V. GRIESSMAYER die Erkennung von Wasserzusatz gegründet hat. — Auch Nitrate enthält die Milchasche nicht, und man kann zum Nachweise von nitrathaltigem Wasser in der Milch die Salpetersäure-Diphenylaminreaktion benutzen, indem man 1 ccm einer Auflösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure in eine kleine Porzellanschale gießt und einige Tropfen Milch dazu tröpfelt, worauf bei Anwesenheit von Nitraten die blaue Farbe in einigen Minuten eintritt. Nach SOXHLET wird dagegen das Verfahren folgendermassen ausgeführt: 100 ccm Milch werden unter Zusatz von 1,5 ccm einer 20 prozentigen Chlorcalciumlösung aufgeköcht; ein kleiner Teil des Filtrates wird mit diphenylaminhaltiger (2 prozentiger) Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit milchig getrübt erscheint. Von der so vorbereiteten Mischung werden 2 ccm auf ebensoviel konzentrierte Schwefelsäure geschichtet, und es bildet sich auf der Berührungsfläche bei Gegenwart von Salpetersäure eine blaue Zone, welche bei 0,0005 g  $\text{NHO}_3$  in 100 ccm Milch nach einigen Minuten, bei weniger (etwa 0,1 mg) nach einigen Stunden eintritt.

Somit bliebe noch übrig, auf *Verfälschungen, Zusätze und Konservierungsmittel der Milch* näher einzugehen. Wenn die Hausfrau sich ihre Milch mit Natron (Bikarbonat), Borax oder Salicylsäure zu konservieren versucht, so wird ebensowenig etwas dagegen einzuwenden sein, als wenn sie sich ihre Bratwurst mit Mehl- oder Semmelzusatz bestellt. In der Milch die man aber vom Markte oder vom Händler kauft, sollen Zusätze von Chemikalien fehlen. Zugesezte Salze (Soda, Kreide, Kalk etc.) vermehren den Aschegehalt der Milch; die Gegenwart von Soda — es pflegt meist Bikarbonat verwendet zu werden — ist durch Titrieren des Kohlensäuregehaltes der

Asche zu ermitteln; Milchasche enthält nur 1,5—2%, Soda aber 41,2% Kohlensäure. — Die wässrige Lösung einer sodahaltigen Milchasche färbt rotes Lackmuspapier dauernd blau. — E. SCHMIDT empfiehlt folgende Probe: „10 ccm der zu prüfenden Milch werden mit 10 ccm Alkohol und mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) gemischt. Reine Milch nimmt hierdurch nur eine bräunlich gelbe Farbe an, wogegen  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthaltende Milch mehr oder minder rosarot gefärbt erscheint. Ein Zusatz von 0,1%  $\text{NaHCO}_3$  läßt sich durch diese Reaktion namentlich dann noch mit großer Schärfe erkennen, wenn gleichzeitig die nämliche Probe zum Vergleich mit normaler Milch ausgeführt wird. Phenolphthaleinlösung ist zu diesen Zwecken nicht verwendbar.“ —

Borsäure wird nach MEISSEL<sup>1</sup> folgendermaßen nachgewiesen: 100 g Milch werden mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche löst man in möglichst wenig konz. Salzsäure, filtriert von der Kohle ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein, um die überschüssige Salzsäure völlig zu verjagen. Hierauf befeuchtet man mit wenig stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Kristallbrei mit Curcumatinktur (bereitet nach FRESSENIUS. *Qual. Anal.* 14. Aufl. S. 90) und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart der geringsten Spur Borsäure erscheint der trockene Rückstand deutlich zinnober- bis kirschrot. Konz. Salzsäure gibt mit Curcumatinktur zwar auch eine kirschrote Farbe, die aber auf Wasserzusatz sofort verschwindet oder beim Eintrocknen in braun übergeht. Die Borsäurefärbung dagegen tritt erst beim Eintrocknen auf und wird nachher nur durch viel oder kochendes Wasser aufgehoben. Im übrigen kann die mit Curcuma geprüfte Asche immer noch zur Flammenreaktion verwendet werden. Die quantitative Bestimmung der Borsäure gelingt nur, wenn die zugesetzte Menge sehr groß ist.

Salicylsäure ist in den Molken nachzuweisen, die mittels verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden sind; man konzentriert, schüttelt mit Äther oder Chloroform und schichtet die ätherische Lösung auf Eisenchloridlösung.

Von organischen Substanzen, die als Fälschungsmittel dienen, deren Anwesenheit meist aber schon aus der physikalischen Beschaffenheit der Milch hervorgeht, seien Zucker, Stärke resp. Mehl, Dextrin und Gummi angeführt. Der natürliche Zuckergehalt der Milch schwankt, wie bereits vorhin angegeben, zwischen 3 und 5%. Sind mehr als 6% vorhanden, so ist ein Zusatz erfolgt. Stärkemehl ist durch Zusatz von Jodtinktur zur aufgekochten Milch zu erkennen; man beachte, daß ein kleiner Teil der Jodtinktur

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chemie.* 1882. S. 53.

nicht zur Wirksamkeit gelangt, weil derselbe zur Bildung farbloser Albuminate verbraucht wird und verwen- de deshalb auf 10 ccm Milch 12—13 ccm einer  $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung. (E. VOGEL). Dextrin und Gummi können aus den von den Stickstoffsubstanzen befreiten, stark konzentrierten Molken durch Alkohol ausgefällt werden, würden aber ebenso, wie Zucker, ziemlich kostbare und deshalb unlohnende Zusätze sein.

Anhang zum Abschnitt Milch, den Verkehr mit Milch betreffend.

Von seiten des Reichskanzlers war die Frage, ob und event. inwiefern der Verkehr mit Milch zum Gegenstand einer einheitlichen, für das Reich auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes zu machen sei, einer Sachverständigen-Kommission unterbreitet werden. Die Prüfung der von derselben gemachten Vorschläge hat dargethan, daß die Anforderungen an die Marktmilch für das ganze Reich einheitlich nicht festgestellt werden können. Ebenso wenig ist dies, nach einem Erlaß des preussischen Ressortministers, für Preußen möglich. Es müssen die nötigen Verordnungen den Bezirksregierungen bezw. den Polizeibehörden überlassen werden. Doch hält der Minister für angezeigt, um für solche Verordnungen eine Richtschnur zu geben, mitzuteilen, welche allgemein verwertbaren Gesichtspunkte durch die seitherigen Erfahrungen bei dem Verkehr mit Milch gemacht worden sind.

*A. Behandlung der Milch seitens der Produzenten und Verkäufer.*

1. Durch passende Kühlung und Kühlvorrichtung ist thunlichst darauf hinzuwirken, daß die Milch weder bis zur Abfuhr nach dem Markte, noch auf dem Transport säuert.

2. Das Aufbewahren der Milch in Gefäßen, aus welchen dieselbe fremdartige Stoffe aufnehmen könnte (Gefäße aus Kupfer, Messing, Zink, Thongefäße mit schlechter Glasur, gußeiserne Gefäße mit bleihaltigem Email) ist zu verbieten.

3. Sollten im Hause der Milchproduzenten oder Milchverkäufer oder auch in deren Nachbarschaft ansteckende Krankheiten herrschen, so ist zu berücksichtigen, daß eine Verschleppung der Ansteckungsstoffe mittels der Milch möglich ist. Personen, welche mit den ansteckenden Kranken in Berührung kommen, dürfen sich daher mit der Milch gar nicht näher beschäftigen. Überhaupt sind alle Räume, welche für die Aufbewahrung der Milch bestimmt sind, stets sorgfältig rein zu halten und zu lüften; auch dürfen sie nur in einer angemessenen Entfernung von Schlaf- und Krankenzimmern liegen.

Dieselben Vorsichtsmaßregeln sind bei den Verkaufsläden maßgebend, wo es sich außerdem empfiehlt, die Milchgefäße nicht offen, sondern verschlossen aufzustellen.

4. Auch beim Reinigen der Milchgefäße können Ansteckungsstoffe in die Milch gelangen. Am sichersten ist dasselbe durch Ausdämpfen, d. h. durch heiße Wasserdämpfe und nachheriges Abtrocknen mit einem reinen Handtuche auszuführen.

5. Damit der Inhalt der einzelnen Milchgefäße von derselben Beschaffenheit ist, muß eine gründliche Durchmischung des zum Verkauf bestimmten Milchquantums vor dem Einfüllen in die Transportgefäße stattfinden. Als Transportgefäße dürfen nur gut gearbeitete hölzerne oder Weißblechgefäße zur Verwendung kommen. Die auf geschlossenen Milchwagen nach außen geleiteten Krane müssen aus gut verzinnem Kupfer oder Messing bestehen.

*B. Kontrolle der Milch seitens der Polizeibehörde.*

6. Die Milch ist vor der Probeentnahme gut zu mischen, auf äußeres Ansehen, Farbe, Geruch und Geschmack zu prüfen. Dann ermittelt man das spezifische Gewicht, zu dessen Bestimmung die Skalen-Aräometer (Laktodensimeter) zu benutzen sind.

Für die Beurteilung der Milch ist dasjenige spezifische Gewicht maßgebend, welches dieselbe bei 15° C. besitzt; es ist demnach für die Feststellung des spezifischen Gewichts die Beobachtung der Milchttemperatur nach CELSIUS und die Reduktion der bei der gefundenen Temperatur abgelesenen Gradzahl des Aräometers auf 15° C. mittels einer für das benutzte Instrument gültigen Reduktionstabelle erforderlich.

Die Resultate der Bestimmung des spezifischen Gewichts sind um so genauer, je weniger sich die Prüfung von dem Temperaturgrade, bei dem das Aräometer normiert ist, entfernt. Um auch die Ablesung möglichst genau vorzunehmen, muß das Aräometer mindestens 2 Minuten lang in der Milch schwimmend bleiben.

Ebenso ist nicht außer acht zu lassen, daß frisch gemolkene Milch bei Bestimmung des spezifischen Gewichts Zahlen liefert, welche um 0,5 bis 1,0 kleiner sind als diejenigen, welche in derselben Milch nach längerem Stehen (zuweilen schon nach 3 Stunden) beobachtet werden.

Alle Aräometer sind seitens der Polizeibehörde durch Sachverständige auf ihre Richtigkeit prüfen zu lassen. Desgleichen ist eine periodische Revision der Richtigkeit der geprüften Instrumente anzuordnen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts gewinnt an Wert, wenn bei einer vollen, nicht abgerahmten Milch die Durchschnittsgrade desselben für die betreffende Gegend vorher festgestellt worden sind und zugleich die aus dem äußeren Ansehen gewonnenen Kriterien einer normalen Milch Berücksichtigung finden. So könnte z. B. eine sehr fette Milch ein unter die äußerste Grenze fallendes spezifisches Gewicht zeigen, aber trotzdem nicht zu beanstanden sein, wenn deren sonstige Eigenschaften für ihre gute Qualität sprächen. Umgekehrt kann eine Milch von dünner, wässriger Beschaffenheit bei einem sich der obersten Grenze nähernden spezifischen Gewicht sofort den Verdacht eines Wasserzusatzes erregen.

7. Verfälschungen der Milch mit Stärke, Mehl, Dextrin, Zucker etc. kommen kaum noch vor. Zusätze von Konservierungsmitteln — Natron carbon., Salicylsäure, Borsäure oder deren Salze — sind insofern bedenklich, als sie namentlich bei Kindern auf die Dauer gesundheitsschädlich einwirken können und eine mißbräuchliche Verwendung leicht erfolgen kann. Am häufigsten ist die Verfälschung mit Wasser, welches der vollen ganzen, oder auch der halbabgerahmten Milch, d. h. der Mischmilch von abgerahmter Abend- mit voller Morgenmilch, seltener der Magermilch zugesetzt wird.

8. Bei der vollen ganzen Milch schwankt das spezifische Gewicht je nach dem Rahmgehalt zwischen 1,029 bis 1,034. Bei der halbabgerahmten Milch ist es durchschnittlich um 0,002 Grad höher und schwankt demnach zwischen 1,031 und 1,036. Die Magermilch, ganz abgerahmte oder zentrifugierte Milch, hat ein mehr oder weniger ins schwach bläuliche spielendes Ansehen und zeigt nach dem Grade der erfolgten Entrahmung ein um 0,003, sogar bisweilen um 0,005 Grad höheres Gewicht als die volle Milch; es schwankt zwischen 0,032 und 1,037 und beträgt im Mittel 1,0345.

Hiernach läßt sich durch das spezifische Gewicht allein die Zusammensetzung der Milch nicht immer mit Sicherheit beurteilen. Um namentlich volle Milch von abgerahmter zu unterscheiden, bedarf es der Feststellung des Rahmgehaltes der zu untersuchenden Milch, deren Ausführung indes nur intelligenten Exekutivbeamten oder besonders Sachverständigen überlassen werden kann, da sie Umsicht und Zeit erheischt. Es wird hierzu der CHEVALLIERSche Cremometer benutzt. (Folgt Beschreibung des Cremometers und dessen Gebrauchsanweisung.) In der Regel erhält man bei der vollen ganzen Milch eine Rahmschicht von 10 bis 14 Vol.-Proz., bei der halbabgerahmten

Milch eine solche von 6 bis 8 Vol.-Proz., während die unter der Rahmschicht gebliebene Milch bei ersterer  $2\frac{1}{2}$  bis  $3\frac{1}{2}$ , bei der halbaberahmten Milch  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Grad mehr am Aräometer zeigt, als die ursprüngliche Milch vor Absetzung der Rahmschicht. Beträgt diese Differenz bei der vollen ganzen Milch weniger als 2 Grad, so ist ein Zusatz von Wasser anzunehmen. Verhalten sich die Aräometergrade vor und nach dem Abrahmen richtig, liegt aber der Rahmgehalt unter 10 Vol.-Proz., so kann auf die Vermischung mit halbaberahmter Milch geschlossen werden. Zeigen die Aräometergrade bei der halbaberahmten Milch vor und nach der Absetzung der Rahmschicht das richtige, oben angedeutete Verhältnis, beträgt aber der Rahmgehalt weniger als 6 Vol.-Proz., so hat ein Zusatz von ganz abgerahmter Milch stattgefunden. Sind dagegen diese Aräometergrade gleich, so läßt sich ein Zusatz von Wasser annehmen.

Die optische Methode der Fettbestimmung hat sich, insofern ihre Anwendung durch Nichtsachverständige in Betracht kommt, nicht bewährt und unterliegt begründeten Bedenken. Ebenso wenig sind die Apparate, welche die Fertigstellung einer Ätherfettlösung erfordern, für die unmittelbare Kontrolle des Marktverkehrs verwendbar.

9. Aufgabe der Marktpolizei wird es vorzugsweise sein, nicht bloß die Verfälschung der Milch mit Wasser zu verfolgen, sondern auch thunlichst darauf hinzuwirken, daß immer mehr die schlechte Milch vom Markte verdrängt und nach Maßgabe der örtlichen Verhältnisse das spezifische Gewicht im Mittel für volle und ganze Milch, für halbaberahmte und Magermilch festgestellt wird.

Die Magermilch (ganz abgerahmte, zentrifugierte Milch) kann vom Marktverkehr nicht ganz ausgeschlossen werden. Sie ist nur für die Kinderernährung ganz ungeeignet, in Haushaltungen und zu gewerblichen Zwecken jedoch verwendbar. Um jeder Täuschung von vornherein vorzubeugen, ist der Milchverkäufer polizeilicherseits zu verpflichten, die verschiedenen Milchsorten (volle Milch, halbaberahmte Milch, Magermilch) ausdrücklich als solche zu bezeichnen und auch die dafür bestimmten Milchgefäße durch eine deutliche und nicht abnehmbare Aufschrift zu kennzeichnen. Wo geschlossene Milchwagen im Gebrauch sind, ist die entsprechende Aufschrift auf diese an den betreffenden Kranen anzubringen.

10. Gesundheitsgefährlich ist die bittere, schleimige, blaue oder rote Milch, sowie die Milch von Kühen, die an Maul- und Klauenseuche, Perlsucht, Pocken, Gelbsucht, Rauschbrand, an Krankheiten des Euters, fauliger Gebärmutterentzündung, Ruhr, Pyämie, Septikämie, Vergiftungen, Milzbrand oder Tollwut leiden und überhaupt wegen Krankheiten mit Arznei behandelt werden.

Gesundheitsgefährlich ist ferner die sogenannte Biestmilch (Colostrum-Milch), welche kurz vor oder nach dem Kalben gewonnen wird. Sowohl hinsichtlich der Menge, als auch der Beschaffenheit der einzelnen Bestandteile zeigt sie der normalen Milch gegenüber erhebliche Abweichungen. Da sie namentlich bei Kindern leicht Verdauungsstörungen erzeugt, so ist ihr Verkauf in den ersten 3 bis 5 Tagen nach dem Kalben unstatthaft.

### C. Endgültige Kontrolle.

Nachdem die spezielle Untersuchung der Milch mit dem Nachweis der etwa zugefügten Konservationsmittel oder der Zusätze von Mehl, Stärke etc. zum Dickermachen der dünnen abgerahmten Milch eingeleitet worden ist, wird die direkte Ermittlung der Milchbestandteile die Hauptaufgabe sein, wenn in zweifelhaften Fällen die indirekte Bestimmung des Wertes der Milch nach dem spezifischen Gewichte nicht ausreicht.

Der mit der Kontrolle im Laboratorium vertraute Sachverständige hat zunächst die an der Verkaufsstelle vorgenommene Untersuchung der Milch zu wiederholen, daher namentlich das spezifische Gewicht der Milch eventuell auch die Rahmmenge nochmals zu bestimmen.

Nach vorhergegangener Feststellung der Reaktion der Milch handelt es sich vorzugsweise um die Bestimmung des Fettgehalts und der Trockensubstanz nach Gewichtsprozenten.

In der vollen ganzen Milch kommt das Butterfett zwar durchschnittlich zu 3,3% vor; bei den vielfachen Schwankungen im Fettgehalte empfiehlt es sich jedoch, die unterste Grenze von 2,4% festzuhalten.

Die halbabgerahmte Milch zeigt in der Regel um die Hälfte weniger Fett als die volle ganze Milch. Gelegentlich liegt ihr Fettgehalt unter 1,5%. Bei ganz abgerahmter Milch, wo die Entrahmung durch Stehenlassen der Milch erfolgt ist, findet sich ein Fettgehalt von durchschnittlich 0,7% Fett vor, während bei der zentrifugierten Magermilch nur 0,3% Fett zurückbleibt.

Unter den verschiedenen Methoden der Fettbestimmung verdient in allen Fällen der gewichtsanalytische Weg den Vorzug.

Die Trockensubstanz beträgt bei der vollen ganzen Milch durchschnittlich 12,25%, kann aber zwischen 11 bis 14% schwanken. Aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten darf die in den Verkehr kommende Milch niemals weniger als 10,9% Trockenbestandteile enthalten. Bei der halbabgerahmten Milch gehen circa 1½ bis 2% je nach der Menge des Rahmverlusts ab. Bei der Magermilch beträgt die Trockensubstanz im Minimum häufig noch 9%.

Es scheint sehr wünschenswert, daß die mit der Kontrolle im Laboratorium betrauten Sachverständigen gleichzeitig die Verpflichtung übernehmen, die mit der polizeilichen Kontrolle der Marktmilch beauftragten Personen zu instruieren und die Untersuchungsweise auf ihre Zuverlässigkeit zu überwachen.

#### D. Stallprobe.

12. Unter Stallprobe versteht man die Prüfung der durch vollständiges Ausmelken und Durchmischen gewonnenen Milch aller derjenigen Kühe oder derjenigen Kuh, welche zur Gewinnung von Handelsmilch dienen, als die beanstandete Milch gemolken wurde. Dieselbe muß spätestens innerhalb dreier Tage in Gegenwart des mit der Kontrolle der Marktmilch beauftragten Beamten und zu der gleichen Zeit entnommen werden, zu welcher die beanstandete Milch gemolken wurde.

Die behördliche Untersuchung der unter diesen Vorsichtsmaßregeln aus dem Stalle der Produzenten entnommenen Milchprobe wird dann erforderlich, wenn der Produzent behauptet, daß die Milch von derselben Beschaffenheit sei, wie sie von den Kühen oder einer Kuh gewonnen und in den Verkehr gebracht worden sei.

Bei der Stallprobe kann es sich demnach nur um die Beurteilung einer vollen und ganzen Milch handeln.

Der Entlastungsbeweis der Stallprobe kann als mißlungen gelten, wenn 1. seit dem Melken der beanstandeten Probe nachweislich zu einer Fütterungsmethode übergegangen ist, welche notorisch eine Verschlechterung der Milch zur Folge hat, und 2. zwischen der beanstandeten und der aus dem Stalle gewonnenen Probe Differenzen in der Weise sich ergeben, daß das spezifische Gewicht der Stallprobe um 2 Grade von demjenigen der beanstandeten Probe abweicht, und daß 3. der Fettgehalt der Stallprobe um mehr als 0,3%, die Trockensubstanz derselben um mehr als 1% höher gefunden wird, als in der beanstandeten Probe.

In zweifelhaften Fällen kann eine wiederholte Ausführung der Stallprobe für notwendig erachtet werden.

(Preufs. Ministerialverfügung vom 28. Januar 1884.)

### Kondensierte Milch.

Sowohl für Proviantierungs-, als für häusliche Zwecke, besonders aber zum Gebrauche als Kindernahrung wird gute,

volle Milch unter Zusatz von (25—50‰) Rohrzucker im Vakuum eingedampft und kommt in verlöteten Blechbüchsen in den Handel. Die kondensierte Milch enthält alle Bestandteile, mit Ausnahme des Zuckers, in 3—4facher Menge im Vergleiche zu gewöhnlicher Milch. Zucker ist in größerer Menge vorhanden. Behufs der Untersuchung ist die kondensierte Milch mit so viel Wasser zu verdünnen, daß sie die Dichtigkeit gewöhnlicher Milch erlangt; dann wird verfahren, wie mit dieser. Wendet man das RITTHAUSENSCHES Verfahren an, so sind ca. 3 g derselben in 150 ccm Wasser aufzulösen; zur Fällung der Stickstoffsubstanz und des Fettes werden erfordert 1,5—2,0 ccm Kupferlösung, zum Zurücktitrieren etwas weniger Natronlösung. — Der Zucker läßt sich nur mit annähernder Genauigkeit voneinander scheiden. Man löst 10 g kondensierte Milch zu 250 ccm (5 ccm = 0,2 g Milch) und ermittelt in der von Eiweißstoffen befreiten Lösung die Menge des Milchezuckers nach einer der oben angegebenen Methoden. Man löst weiter 20 g Milch unter Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zu 500 ccm, kocht einmal auf, filtriert, mißt vom erkalteten Filtrate 250 ccm ab, kocht 1½—2 Stunden lang, indem man das verdampfende Wasser stetig wieder ersetzt, neutralisiert mit Natronlauge und füllt bis 500 ccm auf. In der invertierten Lösung (5 ccm = 0,1 g kond. Milch) wird der Zucker mit unverdünnter FEHLINGSCHER Lösung maßanalytisch bestimmt, wie oben beschrieben (1 ccm Fehling = 0,005 g Zucker, Gemisch von Milch- und Invertzucker). Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen entspricht der Menge des vorhandenen Rohrzuckers, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß 360 Tle. des Zuckergemisches 342 Tln. Rohrzucker entsprechen. In Mittel von mehrern Analysen enthält kondensierte Milch:

Stickstoffsubstanz	12,32 %
Fett	10,98
Milchezucker	16,29
Rohrzucker	31,18
Aschebestandteile	2,61
Wasser	26,62
	100,00

Man hat in neuester Zeit als Axiom aufgestellt, daß in guter Durchschnittsmilch das Verhältnis von Eiweißstoffen zu Fett wie 10 : 10—11 vorhanden sei, und will daraus schließen, daß dort, wo ein geringerer Fettprozentgehalt gefunden wird, teilweise entrahmte Milch zur Verarbeitung genommen worden sei. Diese Behauptung ist, wengleich der Inhalt derselben auch in vielen Fällen zutrifft, immerhin mit großer Vorsicht aufzunehmen, da auch andre Verhältnisse gefunden werden, wo zweifellos reine Milch verarbeitet wurde. Daß übermäßig fette Milch teilweise entrahmt werde, um ein der Garantie-

Analyse entsprechendes Präparat von konstanter Zusammensetzung herzustellen, dürfte kaum zu bemängeln sein.

### Rahm.

Als Rahm (Sahne, Schmetten) wird diejenige Schicht bezeichnet, welche durch das Emporsteigen der in der Milch suspendierten Fettkügelchen und deren engere Aneinanderlagerung entsteht. Der Rahm wird ebensowohl zu Butter verarbeitet, als wie er einen Handelsartikel für sich bildet. Er besteht nicht aus reinem Fett, sondern enthält auch die andern Milchbestandteile, wenn auch in kleinern Mengen. Ob die Hüllen der Fettkügelchen diese Substanzen enthalten, oder ob letztere mechanisch mit in die Höhe gehoben werden, ist für die Untersuchung gleichgültig. Die Zusammensetzung des Rahms ist sehr verschieden; Wasser und Fettgehalt schwanken zwischen 20 und 70%, indessen sollte man Rahm, der unter 30% Fett enthält, nicht mehr als rein betrachten. Der Wert des Rahms richtet sich nach dem Fettgehalt. Rechnet man, daß zu einem Liter Rahm, welcher 30% Fett enthält, ca. 10 l Milch nötig sind, die als Magermilch nur noch die Hälfte wert ist, so wird man für das Liter Rahm den fünffachen Milchwert zahlen müssen. Meist steht guter Rahm aber noch höher im Preise (7—10facher Milchwert). —

Man wird die Güte eines Rahmes ausschließlich nach seinem Fettgehalt beurteilen. Derselbe wird durch Eintrocknen einer gewogenen Menge mit der doppelten bis dreifachen Menge Gips und Ausziehen mit Äther im Extraktionsapparat ermittelt. 30% Fett gelten als normal, mehr ist lobenswert, weniger ungehörig. Saurer Rahm ist meist sehr dick. Auch süßser Rahm wird durch Schlagen, durch Aufkochen mit Natriumbikarbonat, durch Gelatine, geschlagenes Eiweiß u. s. w. sehr verdickt. Häufig ist Käsestoff dem dicken Rahm beigemischt. Mehl, Kreide und ähnliche Stoffe sind wohl kaum je benutzt worden. Eiweiß scheidet sich beim Aufkochen des verdünnten Rahms in Flocken aus, Gelatine wird durch Tanninlösung gefällt, nachdem aus dem verdünnten Rahm die Eiweißstoffe durch Koagulation mit Essigsäure und Aufkochen entfernt worden sind. Eine geringe Fällung bringt Tanninlösung im Serum stets hervor, aber nicht annähernd derart, als wenn Leim vorhanden ist. Hier müssen vergleichende Versuche mit reiner Milch angestellt werden. Stärkemehl wird in dem aufgekochten Rahm durch Jodtinktur nachgewiesen. Alkalien werden in der Asche nachgewiesen; bei einem Fettgehalt von 30% dürfen natürlich nur 0,4—0,5% Asche vorhanden sein. Unlösliche Stoffe senken sich beim Verdünnen mit Wasser zu Boden; ebenso Quarg. Derselbe kann abfiltriert, getrocknet

und gewogen werden, ist auch in erwärmter Ammoniakflüssigkeit löslich. Bei saurer Sahne mit 30% Fett dürfen nicht mehr, als etwa 3% Käsestoff vorhanden sein. — In manchen Gegenden wird zur Zeit auch Kunstrahm, und zwar sowohl zum sofortigen Genuß, als wie auch zur Käsebereitung fabriziert. Derselbe wird entweder durch Zusatz eines minderwertigen Fettes zur entrahmten Milch in einer dazu geeigneten Zentrifuge, oder durch Emulsionieren von warmem Margarin mit Magermilch unter Zusatz von Eigelb hergestellt. Wird ein solches Fabrikat bei seinem rechten Namen genannt, so läßt sich weder gegen die Herstellung, noch gegen den Verkauf irgend etwas einwenden.

### Butter.

Unter Butter versteht man die durch mechanische Operation (Schlagen, Schütteln, Buttern) zu einer homogenen, salbenartigen Masse vereinigte Fettsubstanz der Milch. Die Farbe ist abhängig von der Fütterung; Stall-, resp. Trockenfütterung gibt blaßgelbe, Weide- resp. Grasfütterung gibt hochgelbe Butter; erstere pflegt nachgefärbt zu werden. Der Geschmack ist süßlich milde, oft nufsartig, oft schwach kräuterartig. Der Geruch ist lieblich. Das spezifische Gewicht der Butter bei 15° ist 0,926—0,930, bei 100° (Wasser von 15° = 1) 0,866—0,868. Der Schmelzpunkt liegt bei 31—37°, der Erstarrungspunkt bei 20°. Diese Zahlen beziehen sich auf reines Butterfett. Die Fettsäuren der Butter schmelzen bei 38° und erstarrten bei 36—37°. Die HEHNERSche Zahl ist 87,5, die Verseifungszahl 227, die REICHERTSche Zahl 14, die HÜBLSche Jodzähl 26—36, bei sehr alter Butter 19,5. (Siehe: Prüfung der Fette.) Die Marktbutter enthält 10—15% fremde Substanzen, welche sich auf Salz, Wasser, Buttermilch und kleine Mengen von Käsestoff verteilen. Um das Butterfett rein zu gewinnen, läßt man eine Portion Butter in einem Absatzglase im Wasserbade schmelzen und gießt das Obenschwimmende klar ab. *Schmelz-(Fafs-)Butter* soll reines Butterfett sein.

Als Verfälschungsmittel gelten große Mengen von Wasser und Salz, Buttermilch, ferner Käsestoff, Mehlkleister, Kartoffelbrei, fremde Fette. Zusätze mineralischer Art, wie Gips, Schwerspat etc. sind selten, zumal sie verkleinernd auf das Volumen einwirken, dagegen sollen wasserbindende Zusätze, wie Borax, Alaun, Wasserglas und Pottasche öfter vorkommen. Unterschiebungen von fremden Fetten, und zwar vorzugs-

weise von amerikanischem Schweinefett, Talg- und Sesamölmischungen, gereinigtem Kokos- und Palmöl, sowie Oleomargarin und Baumwollens-tearin, kommen am häufigsten vor.

Die Untersuchung von Butter muß systematisch ausgeführt werden und hat sich zu erstrecken auf die Ermittlung von Wasser, Fett, heterogenen Körpern und fremden Fettarten.

Den Wassergehalt findet man durch sechsstündiges Austrocknen einer gewogenen Menge Butter (10 g) bei 100° unter öfterem Umschwenken.

Der Gehalt an Butterfett wird folgendermaßen gefunden.

Man vermischt ein gewogenes Quantum (5 g) Butter mit der vierfachen Menge Gips, trocknet sechs Stunden lang bei 100°, zieht im Extraktionsapparate mit Äther aus und erfährt nach dem Verdampfen des Äthers den Gehalt an Butterfett, welches mindestens 75% betragen muß.

Zur Ermittlung heterogener Substanzen werden 20 g Butter 6 Stunden lang im Wasserbade getrocknet, mit heißem Äther verdünnt und im Trockenschranke filtriert; Filter und Rückstand werden mit Äther gut nachgewaschen, getrocknet und gewogen.

Stärkemehlhaltige Stoffe werden nun leicht durch Bepuffen mit Jodlösung und unter dem Mikroskop erkannt und von mineralischen Stoffen unterschieden. Die quantitative Bestimmung der erstern geschieht durch Auswaschen mit Wasser, dann Verkleistern, und endlich Überführung in Zucker mittels Salzsäure und Titrieren mit FEHLINGScher Lösung. Die quantitative Bestimmung der letztern geschieht durch Einäschern des getrockneten Rückstandes, welcher eventuell in geteilten Portionen zu untersuchen ist. Der Gehalt an Kochsalz wird durch Titrieren mit Silberlösung ermittelt. Freie Salicylsäure wird in einer besondern Probe mittels Eisenchlorids erkannt, gebundene wird durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, durch Schütteln in Äther gelöst und durch Schichten auf Eisenchloridlösung nachgewiesen. Wo eine quantitative Bestimmung nötig erscheint, wird die auf 10 ccm konzentrierte angesäuerte Lösung mit Gips eingetrocknet, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen, eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Alkalische Reaktion weist auf Anwesenheit von Alkalien hin. Borax wird erkannt im Rückstande einer Probe durch Übergießen desselben mit Schwefelsäure und Weingeist und Anbrennen desselben an der Flammenfärbung; Thonerde durch Zusatz von Alkalien; Kieselsäure auf Zusatz einer Mineralsäure. — Beim Einäschern des Filtrates darf neben Spuren der natürlichen Milchsalze nur Kochsalz zurückbleiben (3%).

Das Färben der Butter geschieht mit Orleansprä-

paraten (Annatto, Orantia, Carottine), mit Kurkuma oder Kurkumapreparaten, mit Saffransurrogat (Dinitrokresol) und Möhrensaft. Kaum je dürften Safran, Safflor, Ringelblumen oder gar Mineralstoffe zum Färben verwandt werden. Die erstgenannten Farbstoffe gehen beim Schütteln der Butter in verdünntem Weingeist (60—70%) über und färben denselben gelb. Der Auszug wird konzentriert, event. fast zur Trockne gebracht. Ist Orleans vorhanden, so entsteht auf Zusatz von konz. Schwefelsäure Blaufärbung. Bei Gegenwart von Kurkuma bewirkt Ammoniak Bräunung, Salzsäure Rötung. Das giftige Dinitrokresol wird durch Salzsäure abgeschieden. Safran (in Substanz) wird durch konzentrierte Schwefelsäure gebläut, durch Zitronensäure (auch in Lösung) grün gefärbt; Bleiessig bewirkt in wässriger Lösung einen gelben Niederschlag. Safflor- und Ringelblumenauszug werden durch Eisenchlorürlösung gebräunt. Möhrenextrakt wird folgendermaßen nachgewiesen. Man löst 5 g Butter in 5 ccm Schwefelkohlenstoff, setzt Alkohol zu und schüttelt. Nach kurzer Zeit trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die Fettlösung dunkel, der Alkohol hell erscheint. Schüttelt man nunmehr mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so wird die Fettlösung allmählich hell, während der Farbstoff in den Alkohol übergeht. — Giftige Metallfarben sind mit Hilfe der allgemeinen chemischen Analyse zu ermitteln.

Zur Prüfung auf fremde Fette ermittelt man als vorbereitendes Verfahren das spezifische Gewicht der Butter bei der Siedetemperatur des Wassers (siehe S. 23). Das von Wasser und Unreinigkeiten befreite, filtrierte Butterfett zeigt bei dieser Temperatur ein spezifisches Gewicht von 0,866—0,868, meist 0,867, wogegen das des Oleomargarins 0,859, das von Mischungen der Butter mit Oleomargarin und andern Fetten 0,859—0,865, das von Rinder- und Hammeltalg 0,860, das von Schweine- und Pferdefett 0,861 beträgt.

Methoden, welche eine annähernd richtige quantitative Bestimmung der fremden Einmischungen gestatten, sind die von HEHNER-ANGELL, von E. REICHERT und von J. KÖTTSTORFER. Die erstere ist auf die Thatsache gegründet, daß Butter eine verhältnismäßig viel geringere Menge fester, in Wasser unlöslicher Fettsäuren enthält, als alle andern bisher untersuchten Tier- und Pflanzenfette enthalten. Die zweite Methode gründet sich darauf, daß Butter viel mehr flüchtige Fettsäuren enthält, als alle andern bisher untersuchten Fette enthalten. Die dritte dieser Methoden ist darauf gegründet, daß die Butter relativ mehr Fettsäuren mit weniger als 10 C, also mit einem geringern Molekulargewichte als andre Fette, enthält und deshalb im gleichen Gewichte mehr Säuremoleküle enthalten muß, als diese enthalten. HEHNER-ANGELL bestimmen daher die festen,

REICHERT bestimmt die flüchtigen, und KÖTTSTORFER bestimmt sämtliche Fettsäuren der Butter.

Die Methoden sind bereits S. 24 u. f. (Prüfung der Fette) beschrieben. Die Methoden von HEHNER-ANGELL und von KÖTTSTORFER haben nur noch historischen Wert, während man sich bei Prüfung der Butter allgemein für die von MEISSL modifizierte REICHERTSche Methode entschieden hat. Dieselbe, von WOLLNY nochmals verbessert, ist im folgenden Artikel (Kunstbutter) eingehend beschrieben.

Der quantitative Nachweis fremder Fette in der Butter ist nur approximativ zu führen, da weite Grenzen zwischen den in Betracht kommenden Zahlen den genauen Ausdruck eines Ergebnisses in Zahlen unmöglich machen.

Legt man jedoch bei Anwendung der HEHNERschen Methode für die festen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren der Butter die Zahl 88, für diejenigen fremder Fette im Mittel die Zahl 96 zu Grunde, so läßt sich der Prozentgehalt an fremden Fetten annähernd nach folgender Formel, in welcher  $f$  das Gewicht der in 100 Tln. Butterfett gefundenen Säuren bedeutet, berechnen:

$$x = 12 (f - 88).$$

Bei der KÖTTSTORFERSchen Methode wird davon ausgegangen, daß zur Verseifung von 1 g reinem Butterfett im Mittel 227 mg, zur Verseifung von 1 g fremder Fette im Mittel 195,5 mg Kalihydrat verbraucht werden. Hieraus resultiert folgende Formel:

$$x = 100 \cdot \frac{227 - n}{227 - 195,5} = 3,15 (227 - n)$$

Diese Berechnung ist aber noch viel unzuverlässiger, als die vorige, da nicht nur die entsprechenden, den fremden Fetten zukommenden Zahlen zwischen 178 und 197 schwanken, sondern die den verschiedenen Buttersorten selbst entsprechenden Zahlen um mehr als 5% voneinander abweichen (221,5—232,4).

MEISSL (REICHERT) fand, daß zur Sättigung der in 5 g Butter enthaltenen flüchtigen Säuren zwischen 27 und 31,8 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalalkalilauge gebraucht wurden. Dagegen erforderte die gleiche Menge Rüböl, sowie Nierenfett 0,5 ccm, Schweinefett 0,6 ccm, Palmöl 4,8 ccm, Kunstbutter (Margarine) 6 ccm, Kunstbutter anderer Gattung 1,8 ccm, Kokosöl 7,4 ccm. MEISSL nimmt als Durchschnittszahl für Butter 28,8 und für fremde Fette 3 und berechnet das vorhandene Butterfett in einer gefälschten Buttersorte nach folgender Formel, in welcher  $n$  die Zahl der verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$  Normallauge,  $b$  die dem fremden Fett entsprechende Zahl für ccm  $\frac{1}{10}$  Normallauge (also durchschnittlich 3) bedeutet:

$$B = \frac{100(n-b)}{28,78-b},$$

oder abgekürzt:  $B = 3,875(n-3)$ .

Bei Schmelzbutte ist oftmals wahrzunehmen, daß sich die Farbe der Butte von außen nach innen zu verändert. Besonders unter dem Einfluß von Licht und Luft findet allmählich eine Zersetzung statt, welche sich einerseits an der völligen Entfärbung, andererseits an einem talgartigen Geruch, oft auch durch einen intensiven Geruch nach Fettsäuren kundgibt. Die Ranzidität der Butte läßt sich in BURSTYNSCHEN Graden ausdrücken. — Andererseits kommt es häufig vor, daß sich beim Erstarren geschmolzener Butte in Inneru der Masse eine ölartige Flüssigkeit (Butteröl) abscheidet. Dieselbe hat, wie der festere Teil, die Zusammensetzung der Butte, enthält aber mehr flüchtige Fettsäuren, als normal ist. — Geschmolzene Butte unterscheidet sich von frischer unter dem Mikroskop. Frische Butte erscheint als ein Konglomerat von runden Fettkügelchen, während geschmolzene Butte ein kristallinisches Gefüge zeigt. Dasselbe wird besonders im Polarisationsmikroskope sichtbar, indem bei gekreuzten Nikols die Kristallflächen aus dem sonst dunklen Gesichtsfelde glänzend hell hervortreten (MYLIUS). SKALWEIT hat sogar geglaubt, aus den hierbei auftretenden Figuren und Farben den Zusatz und die Art fremder Fette erkennen zu dürfen, indessen hat LONG auf Grund umfassender Arbeiten nachgewiesen, daß dies nicht möglich sei.

Bei der Einlieferung von Butte ist darauf zu sehen, daß dieselbe nicht bloß dem Rande des Aufbewahrungsgefäßes, sondern der Oberfläche, der Mitte und dem Boden desselben entnommen sei, sowie daß dieselbe nicht in Papier oder in Lappen, sondern in Gefäßen von Blech, Glas oder gebrannter Masse übergeben werden.

### Margarine.

Jedes butteähnliche Gemisch, was nicht reine Milchbutte ist, soll nach dem Gesetz vom 12. Juni 1887<sup>1</sup> mit Margarine

<sup>1</sup> Gesetz, betreffend den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butte.

Wir WILHELM, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preußen etc.  
verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrats und des Reichstages, was folgt:

#### § 1.

Die Geschäftsräume und sonstigen Verkaufsstellen einschließlich der Marktstände, in welchen Margarine gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten wird, müssen an in die Augen fallender Stelle die deutliche, nicht verwischbare Inschrift: „Verkauf von Margarine“ tragen.

bezeichnet und darf auch nur unter diesem Namen verkauft werden. Es gehören also hierher die **Kunstbutterarten** jeglicher Zusammensetzung. In erster Linie selbst jedoch ein Präparat, welches unter dem Namen **Oleo - Margarine** in der Weltindustrie einen bedeutenden Rang einnimmt und als ein wohlschmeckendes Surrogat zum mälsigen Preise sowohl für sich, als mit Naturbutter gemischt, bereits seit langer Zeit ausgedehnte Verwendung gefunden hat. Dieses Präparat ver-

Margarine im Sinne dieses Gesetzes sind diejenigen, der Mischbutter ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt.

#### § 2.

Die Vermischung von Butter mit Margarine oder andern Speisefetten zum Zweck des Handels mit diesen Mischungen, sowie das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten derselben ist verboten.

Unter diese Bestimmung fällt nicht der Zusatz von Butterfett, welcher aus der Verwendung von Milch oder Rahm bei der Herstellung von Margarine herrührt, sofern nicht mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette in Anwendung kommen.

#### § 3.

Die Gefässe und äufsern Umhüllungen, in welchen Margarine gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten wird, müssen an in die Augen fallenden Stellen eine deutliche, nicht verwischbare Inschrift tragen, welche die Bezeichnung „Margarine“ enthält.

Wird Margarine in ganzen Gebinden oder Kisten gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten, so hat die Inschrift ausserdem den Namen oder die Firma des Fabrikanten zu enthalten.

Im gewerbsmäßigen Einzelverkauf muß Margarine an den Käufer in einer Umhüllung abgegeben werden, welche eine die Bezeichnung „Margarine“ und den Namen oder die Firma des Verkäufers enthaltende Inschrift trägt. Wird Margarine in regelmälsig geformten Stücken gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten, so müssen dieselben von Würfelform sein, auch muß derselben die vorbezeichnete Inschrift eingedrückt sein, sofern sie nicht mit einer diese Inschrift tragenden Umhüllung versehen sind.

Der Bundesrat ist ermächtigt, zur Ausführung der im Absatz 1 bis 3 enthaltenen Vorschriften nähere, im Reichs-Gesetzblatt zu veröffentlichende Bestimmungen zu erlassen.

#### § 4.

Die Vorschriften dieses Gesetzes finden auf solche Erzeugnisse der im § 1 bezeichneten Art, welche zum Genusse für Menschen nicht bestimmt sind, keine Anwendung.

#### § 5.

Zu widerhandlungen gegen die Vorschriften dieses Gesetzes, sowie gegen die in Gemälsheit des § 3 zu erlassenden Bestimmungen des Bundesrats werden mit Geldstrafe bis zu einhundertundfünfzig Mark oder mit Haft bestraft.

Im Wiederholungsfalle ist auf Geldstrafe bis zu sechshundert Mark, oder auf Haft, oder auf Gefängnis bis zu drei Monaten zu erkennen. Diese Bestimmung findet keine Anwendung, wenn seit dem Zeitpunkte, in welchem die für die frühere Zu widerhandlung erkannte Strafe verbüßt oder erlassen ist, drei Jahre verflossen sind.

Neben der Strafe kann auf Einziehung der diesen Vorschriften zu wider-

dankt seine Entstehung der Belagerung von Paris, unter deren Druck ein Preis auf die Herstellung eines guten Buttersurrogates ausgesetzt worden war, welchen MÈGE MOURIÉS durch Erfindung der Oleo-Margarine errang. Das Verfahren, welches mit geringen Abänderungen von fast allen zur Zeit arbeitenden Fabriken dieser Art adoptiert ist, besteht in seinen Grundzügen darin, daß frisch geschmolzener Rindertalg durch Auskristallisieren vom größten Teil seines Stearins befreit wird; der flüssig bleibende Teil (das Oleo-Margarin) wird mit Milch durchgearbeitet. Auf 50 k Oleo-Margarine pflegt man 25 k Milch und 25 k Wasser, welches die löslichen Bestandteile von 100 g Milchdrüse enthält, zu nehmen.<sup>1</sup> Die so hergestellte Kunstbutter, welche mit verschiedenen Hilfsmitteln gefärbt und mit Kumarin parfümiert wird, ist der reinen Milchbutter außerordentlich ähnlich. Der Wohlgeschmack kann noch erhöht und besser abgerundet werden durch Zusatz von Naturbutter. In der That sind sämtliche Buttersorten des Handels, die innerhalb der letzten Jahre unter dem Namen Mischbutter, Gutmischbutter, oder auch feinste Holsteinische Grasmischbutter u. s. w., Mischungen von Kunst- und Naturbutter gewesen, die häufig kaum mehr als 10% der letztern enthalten haben. Wäre der Preis diesem Verhältnis überall entsprechend gewesen, so würde wohl kaum darüber geredet worden sein. Da aber diese Kunstbutter zu demselben, oder gar noch höhern Preisen verkauft wurde, als die Naturbutter, so mußte die ohnehin schon gedrückte Landwirtschaft diese Konkurrenz schwer empfinden, was die Edierung des oben angeführten Margarinegesetzes zur Folge hatte. Dies Gesetz will absolute

verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

#### § 6.

Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genusmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

#### § 7.

Das gegenwärtige Gesetz tritt am 1. Oktober 1887 in Kraft.  
 Urkundlich unter Unsrer Höchststeigenhändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insiegel.

Gegeben Koblenz, den 12. Juli 1887.

(L. S.)

WILHELM.

VON BOETTICHER.

<sup>1</sup> Näheres in ELSNERS *Chem.-techn. Mitteil.* 1876--77. S. 125, und ebenda 1877--78. S. 217.

Klarheit schaffen. Butter ist Butter und darf keinerlei fremde Beimischung haben; die kleinste fremdartige Fettbeimischung macht sie zur Margarine. Letztere soll aber auch bleiben, was sie ist und darf, um sie butterähnlicher zu machen, keinerlei Zusätze von Naturbutter erfahren, ausgenommen die geringe Menge, welche zur Herstellung dieses Fabrikates von jeher üblich gewesen und unumgänglich nötig ist, und zwar diese noch verdoppelt. Es sollen auf 100 Tle. fremde Fette 100 Tle. Milch, oder 10 Tle. Rahm, entsprechend 3—5 Tln. Butterfett verwendet werden dürfen; mithin darf in der Margarine bezw. jeder beliebigen Kunstbutter 3—5% Naturbutter enthalten sein. Nun wäre es freilich sehr schön gewesen, wenn das Gesetz gleich angegeben hätte, wie ein Mehr mit Genauigkeit festzustellen sei. Denn, wenngleich die REICHERT-MEISSELsche Methode auch hinlänglich genügt, einen Prozentsatz von zehn Margarine in der Naturbutter zu entdecken, so dürfte sie nimmermehr genügen, einen Prozentsatz von fünf Butter in der Margarine zu ermitteln. Dagegen werden 10% Butter in der Margarine bereits zweifellos richtig zu erkennen sein, denn dieselben würden die MEISSELsche Zahl für fremde Fette (3) fast verdoppeln, denn

90 Tle. fremdes Fett erfordern 2,7 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Alkali

10 " Butter " 2,8 "

mithin eine derartige Mischung 5,5 ccm Alkali. Nun ist, wie bereits vorher erwähnt, die Zahl 3 in den meisten Fällen zu hoch, und es wird deshalb niemand Unrecht gethan, wenn dieselbe als Normalzahl beibehalten wird. Dahingegen hat die MEISSELsche Methode aufs äufserte verschärft werden müssen, um dieselbe anwendbar zu machen. Diese Verschärfung ist von WOLLNY bewirkt worden. Die Methode selbst wird nun folgendermaßen ausgeführt.

5 g ausgeschmolzenes, vom Bodensatze abgegossenes und klar filtriertes Fett werden in einem Kolben von 300 ccm Inhalt (runde Form, Halslänge 7—8 cm, Halsweite 2 cm) genau abgewogen, 2 ccm 50prozentige Natronlauge, welche unter Kohlensäureabschluß bewahrt und abgemessen wird und 10 ccm Alkohol (96 Vol.-Proz.) hinzugefügt und die Mischung am Rückfluschkühler unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens im siedenden Wasserbade eine Viertelstunde lang erwärmt. Danach wird der Alkohol aus geschlossenem Kolben abdestilliert, wobei der letztere mindestens eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade liegen muß, und darauf mittels Pipette 100 ccm destilliertes Wasser in den Kolben eingefüllt, welcher danach gegen Kohlensäurezutritt geschützt noch eine Viertelstunde lang im Wasserbade liegen bleibt, so daß die Seife vollständig aufgelöst ist. Die klare Seifenlösung wird darauf sofort und kochendheiß mit 40 ccm Schwefelsäure

(wovon 30—35 ccm 2 ccm der angewandten Natronlauge neutralisieren, 25 ccm englische Schwefelsäure auf 1 l Wasser) und zwei erbsengroßen Bimssteinstückchen versetzt und der Kolben sofort mit dem Kühler verbunden. Zur Verbindung des Kolbens mit dem Kühler dient ein 0,7 cm weites Glasrohr, welches 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2—2,5 cm Durchmesser aufgeblasen und unmittelbar darauf in stumpfem Winkel nach oben umgebogen ist, dann ca. 5 cm lang in dieser Richtung verläuft und nochmals in stumpfem Winkel schräg nach unten umgebogen ist. Mit dem Kühler wird es mittels eines nicht zu engen Kautschukschlauches verbunden. Ist dies geschehen, so wird die Mischung im Kolben zunächst durch eine ganz kleine Flamme so lange ohne Kochen erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren zu einer durchsichtigen klaren Masse geschmolzen sind; darauf werden innerhalb einer halben Stunde genau 110 ccm in einen Meßkolben abdestilliert, das Destillat durch Schütteln gemischt und davon 100 ccm in einen Meßkolben abfiltriert. Aus letztem werden sie in ein Becherglas gegossen, 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0,5 g auf 1 l 50prozentigen Alkohol) zugefügt und mit Zehntelnormalbarytlauge titriert. Ist Rotfärbung eingetreten, so wird der Inhalt des Becherglases in den Kolben zurückgegossen, die wieder entfärbte Flüssigkeit ins Becherglas zurückgebracht und mit einigen Tropfen bis zur eben sichtbaren Rotfärbung versetzt. (Durch einen Tropfen ist der Versuch zu entscheiden.)

Von der dabei verbrauchten und mit 1,1 multiplizierten Anzahl ccm ist diejenige Zahl abzuziehen, welche bei einem genau ebenso ausgeführten blinden Versuch (ohne Fett) sich ergeben hat und welche nicht mehr als 0,33 betragen darf.

Angesichts der Behauptung vieler Butterhändler, daß Kunstbutter nur aus butterähnlichen Stoffen (Margarin und Milch) bereitet werde, dürfte es angezeigt erscheinen, von einigen neu patentierten Verfahren zur Herstellung derselben Kenntnis zu nehmen.

1. Patent für CARRET COSINE in New-York: Mischung aus saurer Milch, Tierfett, Milchsäure, Erdnuß-, Baum- und Mandelöl.

2. Patent für HYPPOLYT MEYE: Butter aus Milch, Oleo-Margarine, Soda, Pepsin aus Kuheuter und Farbstoff.

3. Patent für O. W. WEBSTER in Chicago: Mischung aus Buttermilch, Schweinefett, Talg, Pepsin und frischer Butter, durch Kneten mit den Händen zu bereiten.

4. Patent für OSC. H. COMBE in Washington: Baumwollensamenöl mit Soda geschmolzen, mit Stärke zusammengekocht, mit Salz, Farbe und Butteräther verschönt (Butteroid).

5. Patent für HUGO BARTHOLD in New-York: Mischung aus Öl, Butter, Zucker, Glycerin und Annatto.

6. Patent für JOHN HOBBS in Boston: Emulsion aus Baumwollensamen-, Brenn- oder Senföl, gemischt mit Oleo-Margarine und Milch.

7. Patent für H. B. WRIGHT in Albany: Creamine, Mischung von Oleoöl, Schweinefett, Butteröl und Sahne mit Sesam-, Brenn-, Sonnenblumen- oder Baumwollensamenöl, gefärbt mit Annatto.<sup>1</sup>

### Käse.

Man unterscheidet fette und magere Käse. Die ersteren (Schweizer-, Holländer-, Limburger-, Edamer-, Chester-, Brie-, Neufchatel-, Roquefort-, Parmesan-, Remadurkäse) werden dadurch bereitet, daß man süße volle Milch durch Lab zum Gerinnen bringt, um die Abscheidung des Kaseins als gallertartige Masse zu bewirken, diese in Stücke schneidet und auspresst. Letztere werden gesalzen, geformt wiederholt in erwärmte Molken gelegt und nun trocknender Behandlung zugeführt. Wird der Milch noch Rahm zugesetzt, so entsteht der Rahmkäse als besonders fette Abart. Bei dem Prozesse des Reifens unterliegt ein Teil des mechanisch eingeschlossenen Milchzuckers einer Spaltung; die dabei entweichende Kohlensäure bewirkt die Löcherbildung.

Die kräftig riechenden Käsearten reagieren ammoniakalisch, die geruchlosen reagieren sauer. Die alkalische Reaktion wird von Stickstoffbasen (Leucin, Tyrosin, Butylamin etc.) bewirkt, welche sich bei der Fäulnis des Kaseins bilden, während die saure Reaktion durch Milch und fette Säuren überhaupt bewirkt wird. Der grüne oder Kräuterkäse wird durch Zusammenkneten des aus Molken mittels Essigzusatz und Erwärmen abgeschiedenen und gesammelten Ziegers mit grünem Kräutermehl (vom blauen Steinklee, Melilotus coeruleus) und Salz bereitet. Die magern Hauskäse werden aus dem der entrahmten sauren Milch abgepressten Quark, welcher mit Kümmel und Salz vermischt wird, geformt. Diese sind innen weiß, nehmen aber beim Reifen eine von außen nach innen fortschreitende speckig werdende Beschaffenheit an. In einzelnen Gegenden werden auch Schaf- und Ziegenkäse fabriziert. Spaltpilze sind in allen Käsearten vorhanden und bewirken den Reifeprozess, Schimmelpilze finden sich nur auf der Oberfläche. Nur die gewöhnlichsten Sorten Hauskäse werden mit Mehl oder Kartoffelbrei vermischt, und auch das dürfte nur höchst selten vorkommen. Mehlzusatz würde durch das Mi-

<sup>1</sup> *Milchztg.* 1886. S. 85.

kroskop, sowie durch das Verhalten einer Abkochung zu Jodtinktur zu erkennen sein. Kartoffelbrei bleibt beim Digerieren mit Ammoniaklösung, in welcher die Hauptmasse des Käses löslich ist, zurück und kann unter dem Mikroskop näher untersucht werden. Mineralsubstanzen würde man in der Asche zu suchen haben, die außer Chlornatrium und geringen Mengen von Phosphaten (in Summa 5%) wesentlich andre Bestandteile nicht enthält. Der Gehalt an Stickstoffsubstanz pflegt im Durchschnitt 30% zu betragen. S. GRIESSMAYER führt<sup>1</sup> die Behandlung der Käse mit Urin an und empfiehlt zur Ermittlung des letztern die Murexidprobe. Man zerreibt zu dem Zwecke ca. 100 g mit viel Kruste versehenen Käse mit verdünnter Natronlauge, filtriert, erhitzt und gießt in heisse verdünnte Schwefelsäure. Die sich abscheidende Harnsäure wird mit Salpetersäure vorsichtig zur Trockne verdampft, der ziebelrote Rückstand erst mit Ammoniak, sodann mit Kalio- oder Natronlauge befeuchtet, wodurch im ersten Falle Purpur-, im zweiten Falle Violettfärbung eintritt. Als zweites, sehr einfaches Verfahren führt derselbe Autor folgendes an: Man gieße Salpetersäure auf die Rinde und wetze eine blanke Messerklinge in dieser Mischung; ein Niederschlag von Berlinerblau zeigt die Harnsäure an.

Die giftige Wirkung mancher Käse ist auf Fäulnisalkaloide (Ptomaine) zurückzuführen, welche vermutlich durch die Lebensthätigkeit gewisser Bakterien gebildet werden. Ein derartiges Gift ist von VAUGHAN aus gefaultem Käse abgetrennt und Tyroxicon ( $C_5H_5O_2$ ) genannt worden.<sup>2</sup>

Unter dem Namen **Oleomargarin-Käse** kommen neuerdings Käsesorten in den Handel, welche fett und wohlschmeckend und oft mit Paprika gewürzt sind. Sie werden aus Milch gewonnen, welcher das Butterfett teilweise entzogen und dafür (auf 15 kg Butter 6 kg) Oleomargarine zugesetzt worden ist. Eine eingehende Beschreibung der Zubereitung dieses zuerst in Nord-Amerika fabrizierten Käses findet sich im *Rep. d. anal. Chem.* III. S. 89. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Ermittlung der flüchtigen Fettsäuren. Man extrahiert zu dem Zwecke eine grössere Quantität des möglichst aus der Mitte des Laibes genommenen Käses mit Äther, trocknet das vom Äther befreite Fett 24 Stunden lang im Luftbade bei 110°, so dafs es frei von allen scharfen Gerüchen erscheint, und filtriert durch Baumwolle. Von dem so vorbereiteten Fett werden 2,5 g nach REICHERT mit Alkohol und Kali verseift

<sup>1</sup> *Die Verfälschung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel.* Augsburg 1880.

<sup>2</sup> *Journ. pharm. et chim.* 1888. S. 312.

und nach Zusatz von Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Nach AD. LANGFUHRTH (a. a. O.) erfordert das Destillat gleicher Mengen Fettsäuren aus allen bekannten, anfangs angeführten Fettkäsen ca. 14,5 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Natron zur Sättigung, während das Destillat des aus Kunstkäse gewonnenen Fettes nur ca. 4,6 ccm erfordert. Nach LANGFURTHS Angaben steigt die Menge der flüchtigen Fettsäuren mit zunehmendem Alter der Käse, so daß in solchen Fällen bis 1 ccm Alkali mehr erforderlich wird. Andererseits enthält Fett aus der Mitte des Käses mehr Fettsäuren, als Fett aus der Nähe der Rinde, so daß für letzteres 2—3 ccm Alkali weniger zur Sättigung der Destillate erforderlich werden.

### Prüfung der Öle.

**Olivenöl.** Die feineren, zu Speisen benutzten Öle werden durch freiwilliges Auslaufenlassen oder sanfte Quetschung der Früchte des Ölbaums erhalten; durch starkes Pressen unter Erwärmung, auch durch Auskochen mit Wasser und Abschöpfen gewinnt man das zum technischen Gebrauch bevorzugte grüne Baumöl.

Die Farbe des Speiseöls ist hell bis goldgelb; Geruch und Geschmack sind lieblich milde. Es unterliegt vorzugsweise der Verfälschung mit Baumwollensamen-, Sonnenblumensamen-, Sesam- und Erdnußöl, seltener mit Mohn- und Rüböl. —

Das spezifische Gewicht der Speiseöle bei 15° ist 0,915 bis 0,918; das der heißgepressten Öle wegen größern Palmitin- und Stearingehalts höher, bis 0,925. Sesam- (0,925), Cotton- (0,923) und Mohnöl (0,924) erhöhen das spezifische Gewicht des reinen Öls. — Das spezifische Gewicht der freien Fettsäuren bei 100° ist 0,844. — Der Schmelzpunkt der freien Fettsäuren liegt bei 26° der Erstarrungspunkt bei nicht unter 22°.

Die Schmelz- beziehentlich Erstarrungspunkte der Säuren von Cottonöl, Sesamöl und Erdnußöl liegen bedeutend höher, und die von Sonnenblumenöl, Rüböl und Rizinusöl liegen wesentlich niedriger, als die der Säuren des Olivenöls. Die Fettsäuren von

Cottonöl.....	schmelzen bei 38,0°	und erstarren bei 35°
Sesamöl.....	„ „ 35,0°	„ „ „ 32,5°
Erdnußöl.. . .	„ „ 33,0°	„ „ „ 31,0°
Sonnenblumenöl	„ „ 23,0°	„ „ „ 17,0°
Rüböl.....	„ „ 20,7°	„ „ „ 15,0°
Rizinusöl.....	„ „ 13,0°	„ „ „ 2,0°

Obige Zahlen weichen von den bei Olivenöl erhaltenen Daten so weit ab, daß sich mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung sehr gut Verfälschungen von dem Umfange, wie solche im Handel vorkommen, nachweisen lassen, denn ein Gallipoli-Olivenöl, mit 20% Sonnenblumenöl versetzt, schmilzt schon bei 24° und erstarrt erst bei 18°. Ein Nizzaöl, mit 20% Cottonöl vermengt, schmilzt erst bei 31,5° und erstarrt schon bei 28°. Ein Gallipoliöl, mit 33<sup>1</sup>/<sub>3</sub>% Rüböl versetzt, schmilzt schon bei 23,5° und erstarrt erst bei 16,5°. Mit 50% Rüböl versetzt findet schon bei 20° Schmelzung und erst bei 13,5° Erstarrung statt etc. Überall sind natürlich die Fettsäuren gemeint.

Die Verseifungszahl ist 191,8; die HEHNERSche Zahl ist 95,4; die REICHERTSche Zahl ist 0,3; die HÜBLSche Jodzahl ist 83 (die der Fettsäuren 86). Die Jodzahl ist vorzugsweise geeignet, die Reinheit des Öles resp. fremde Zusätze zu ermitteln, da die Jodzahlen aller in Betracht kommenden fremden Öle erheblich höher liegen (die trocknenden Öle 120—160; Rüböl, Erdnuß-, Cotton-, Sesamöl 100—106).

Die Lösungsverhältnisse bieten nichts Charakteristisches dar. Dagegen gibt das Verhalten zu Chemikalien vielfach gute Unterscheidungsmerkmale. Besonders werden trocknende Öle, welche dem Olivenöl vielfach in Italien zugesetzt werden, durch ihr Verhalten zu Untersalpetersäure erkannt. Man mischt gleiche Volumina (10 ccm) Öl und reine Salpetersäure (25%), legt 1 g Kupferdraht hinein und läßt es kalt stehen. Reines Öl bildet innerhalb zwei Stunden eine weißgelbe Masse, die innerhalb 8—12 Stunden krümelich fest wird; bei Gegenwart von Baumwollensamen- oder Sesamöl erfolgt jedoch eine dunkelgelbe bis rötliche Färbung innerhalb einer halben Stunde. Bei Gegenwart von andern fremden Ölen sind die Elaidinkörner von einer durchsichtigen schmierigen Fettschicht umgeben, event. entstehen beim Durchrühren gefärbte Striemen.—PONTET löst 6 Tle. Quecksilber in 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Th. Salpetersäure (1,360 spezifisches Gewicht) ohne Erwärmen. Mischt man 1 Tl. dieser frisch bereiteten Lösung mit 10 Th. Olivenöl, so erfolgt die Erstarrung in wenigen Minuten. Es sind auf diese Weise noch 5% Mohnöl nachzuweisen (durch vergleichenden Versuch mit Mischungen von bekanntem Gehalt).

Der Elaidinprobe kann sich die Prüfung mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,30 anschließen. Man vermischt gleiche Volumina (5 ccm) Öl und Säure, schüttelt tüchtig durch und beobachtet die Färbung, welche bei reinem Olivenöl blafsgrün, bei Cottonöl blafsgelb, bei Sesamöl orange-gelb, bei Sonnenblumenöl grünlich, bei Arachis-, Rüb- und Rizinusöl braungelb oder blafsrot erscheint.

Ölgemische verhalten sich folgendermaßen:  
Reines Provenceröl mit 10% nachbezeichneter Öle:

Namen der Öle	Verhalten sofort	nach 6 Stunden	nach 24 Stunden
Sonnenblumenöl	weißgrün	hell weißgrün, einige starre Teile	der flüssige Teil weißgelblich, der starre weiß.
Baumwollensamenöl	blafsgrün	gelb, ganz flüssig	gelb, ganz flüssig
Sesamöl	blafsgrün, Säure gefärbt	gelb, einige feste Teile	weißgelb, zur Hälfte starr.
Erdnussöl	schmutzig weißgrün	schmutzig gelbgrün, ganz flüssig	schmutzig gelbbraun, flüssig, unten etwas erstarrt
Rüböl	schmutzig weißgrün	goldgelb, flüssig	goldgelb, dickflüssig
Rizinusöl	blafsgrün	klar goldgelb, flüssig	goldgelb, dickflüssig, oben starre Teile

(EUGEN DIETERICH, *Jahresbericht.*)

Außer den bisher mitgeteilten Proben kommen noch die verschiedene Löslichkeit der Fette in Alkohol und Eisessig, die verschiedene Temperaturerhöhung beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure, sowie endlich das Verhalten gegen chemische Agenzien in Betracht.

Zur Erkennung bestimmter Öle sind folgende Verfahren empfohlen worden:

**Rüböl**, wie jedes andre Öl aus Samenkörnern der Kruzi-feren enthält Schwefel; es genügt daher, 10 g des zu untersuchenden Öls mit einer alkoholischen Lösung kaustischen Natrons zu verseifen; der gebildete Schwefelwasserstoff kennzeichnet durch Schwärzung eines zum Umrühren benutzten silbernen Spatels die Gegenwart eines Kruzi-ferenöls. Diese Probe ist jedoch bei dem mittels Schwefelkohlenstoff aus Pressrückständen gewonnenen Sulfur- oder Pulpabaumöl nicht anwendbar. (L. LA SOUCHÈRE.)

**Sesamöl** wird durch ein ebenso einfaches Mittel erkannt. Man setzt zu einem kleinen Stückchen (0,1 g) Zucker Salzsäure von 1,18 spez. Gewicht. Gleiche Mengen hiervon und von dem zu untersuchenden Öle werden tüchtig geschüttelt, und lassen sich die kleinsten Spuren Sesamöl durch die rote Farbe erkennen; nach dem Absetzen bleibt die Flüssigkeit unter dem Öle rot. (BAUDOIN.)

Sesamhaltiges Olivenöl mit  $\frac{1}{3}$  Vol. Salpeterschwefelsäure

(gleiche Volumina Salpetersäure, spez. Gewicht 1,33, und Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,845) geschüttelt wird grün gefärbt. (CRACE CALVERT.)

**Baumwollensamenöl**, das neuerdings in großartigen Mengen von Amerika nach den Häfen des Mittelmeeres geschafft wird, kann in Gemischen erkannt werden, wenn das zu prüfende Öl beim Schütteln mit einer gleichen Menge Salpetersäure von 1,37 spez. Gewicht eine mehr oder weniger kaffeebraune Farbe annimmt. (LA SOUCHÈRE.)

Cottonöhlhaltiges Olivenöl, mit Bleiessig geschüttelt, wird nach 24 Stunden rot wie Myrrhentinktur. (BRADFORD.)

E. BECHI in Florenz hat der General-Steuerdirektion daselbst folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches auch in italienischen Häfen durchweg benutzt werden soll:

In ein Glaskölbchen bringt man 5 ccm des zu untersuchenden Öls hinein, fügt 25 ccm Alkohol von 98° des 100teiligen Aräometers hinzu und hierauf 5 ccm des Reagens, welches durch Auflösen von 1 g salpetersaurem Silber in 100 ccm Alkohol (98°) bereitet wird. Das Glaskölbchen wird dann in ein Wasserbad gebracht, bis es auf 84° C. erwärmt ist. Enthält das Olivenöl auch nur eine Spur von Baumwollensamenöl, so wird es dunkel gefärbt. Mit einiger Übung kann man selbst nach der mehr oder weniger dunklen Färbung die Menge des Baumwollensamenöls annähernd quantitativ bestimmen. Diese Methode ist gegründet auf die Eigenschaft, welche das Glycerid des Baumwollensamenöls hat, das salpetersaure Silberoxyd zu reduzieren.

Endlich empfiehlt neuerdings AUDOYNAUD folgendes Verfahren, welches gestattet, eine Probe in 15 bis 20 Minuten auszuführen und mit Sicherheit eine Verfälschung von 5 Prozent eines fremden Öls nachzuweisen. Man nimmt einen in Kubikzentimeter geteilten Reagier-Cylinder von 15 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser, mißt darin 2 ccm des zu untersuchenden Olivenöls ab, fügt 0,1 g gepulvertes Kaliumbichromat hinzu, schüttelt einige Augenblicke und vermischt dann die Flüssigkeit mit soviel einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure, daß ein Gesamtvolumen von 4 ccm entsteht. Hierauf schüttelt man von neuem; die Flüssigkeit wird braunrot; nach einigen Minuten setzt man Äther hinzu, so daß im ganzen 5 ccm Flüssigkeit resultieren. Durch wiederholtes Umschütteln vermischt man alles. Die grünliche Flüssigkeit scheint sich in zwei Schichten teilen zu wollen, aber bald tritt eine lebhaftere Reaktion ein; es entweichen rote Dämpfe und das Öl schwimmt zuletzt oben. War nun das Öl rein, so ist diese Ölschicht grün gefärbt, ist es aber mit fremden Ölen (Sesam-, Erdnufs-, Baumenwollensamen-, Mohnöl) gefälscht, so variiert die Farbe von grünlichgelb bis gelb oder selbst rot-

gelb, je nach der Quantität der Beimengung. Um diese Farbe besser unterscheiden zu können, füllt man die Röhre bis zum zehnten Teilstrich mit Wasser auf, wobei das Öl emporsteigt und seine Färbung mehrere Stunden lang behält.

### Mehl.

Man versteht im engern Sinne unter diesem Namen die von der Hülse befreiten, für den Koch- oder Backgebrauch durch Mahlen hinreichend zerkleinerten Samen unsrer Cerealien. Für die Beurteilung eines Mehles ist die mikroskopische Untersuchung desselben mit der chemischen zu verbinden; in den meisten Fällen wird man sogar der erstern den Vorrang einräumen müssen.

Der anatomische Bau ist im Prinzip bei allen Getreidearten derselbe. Man unterscheidet Fruchthülle, Samenhülle, Keimhülle, Keim und Sameneiweiß. Die Fruchthülle (pericarpium) besteht aus drei deutlichen Schichten: der sehr dünnen Oberhaut (epidermis) mit dem Barte, der aus meist blaufgelben, leeren, der Länge nach über das Korn verbreiteten, in Langzellen geformten äußern Fruchthülle (epicarpium), und der aus meist regelmäßig geformten, der Quere nach um das Korn verlaufenden Querzellen bestehenden innern Fruchthülle (endocarpium), in summa etwa 3% vom Gewicht des Korns (Weizen). Der eigentliche Samen ist umgeben von der äußern Samenhülle (testa, Episperm). Jetzt folgt eine lockere Schicht, welche aus isolierten Schlauch-(Knüttel-)zellen besteht, die sogenannte braune Schicht, welche den das Mehl färbenden Stoff in ihren Zellen enthält, und die sehr dünne hyaline innere Samenhülle (tegmen), welche beide zusammen etwa 2% vom Gewicht des Korns ausmachen. Unter diesen beiden Schichten findet sich die Keimhülle, das Perisperm, eine starke Schicht unregelmäßig kubisch geformter Zellen mit gelbem und braunem körnigen Inhalt. Diese Schicht, welche morphologisch als Kleberschicht bezeichnet wird und vielfach als Ablagerungsort für den Kleber gilt, besteht aus unlöslichem Zellstoff, löslichem Cerealinal, phosphorhaltigem Fettstoff und phosphorsaurem Kalk (MÈGE MOURIÈS) und enthält absolut keinen Kleber.<sup>1</sup> Es ist vielmehr zweifellos festgestellt, daß der Kleber in dem Endosperm verteilt ist, von der Mitte nach der Peripherie hin

<sup>1</sup> EMERICH PEKAR, *Weizen und Mehl unserer Erde*. S. 9.

zunehmend. Dagegen spielt das Perisperm eine hochwichtige Rolle bei der Entwicklung und Konservierung des Korns, sowie insbesondere beim Brotbacken. MÈGE MOURTÈS vergleicht die Keimhülle mit der Hefe: ihre unmittelbare Zusammensetzung sei dieselbe; sie gerönnen beide bei demselben Wärmegrade und würden durch die gleichen Faktoren vernichtet. Dieses Gewebe saugt aus der Erde die Bodenfeuchtigkeit auf, welche mit Hilfe des Gärstoffs des Cerealins das Sameneiweiß in Nährsaft verwandelt und bei gleichzeitiger Lösung der Stärkekörnchen dem Keim resp. der jungen Pflanze die erste Nahrung bietet. Auch das Auswachsen des Korns findet bei anhaltend nasser Witterung hier seinen Ursprung. Ebenso leitet diese Schicht das Gären, Dumpfigwerden und Verderben des Getreides bei längerer Aufbewahrung in feuchten Speichern und Magazinen ein. Mehl, welches nach der gewöhnlichen Methode, der Flachmüllerei, hergestellt wird, enthält gröfsere Mengen dieser Partie, als solches, welches, wie das ungarische, durch Griesmüllerei entstanden ist, und ist infolgedessen leichter dem Verderben ausgesetzt, als letzteres. Endlich liefert Mehl, in welchem die Keimhülle nicht in Zellenklumpen, d. h. in Form feinen Grieses, sondern vermahlen, also in Form zerrissener Zellen, vorhanden ist — so weifs das trockene Mehl auch sein mag — unter Gärungseinwirkung des Cerealins stets einen braunen Teig resp. eine braune Backware (PEKAR). Mit dem Perisperm verwachsen, im Sameneiweiß tief eingebettet, im untern Teile der Rückseite des Korns, liegt der Keim (embryo), selbst fett und von fettreichen Zellen umgeben. Der von den genannten Hüllen und Häuten umschlossene, mehlgewährende und wesentliche Teil des Samens ist das Sameneiweiß, Endosperm, welches aus grofsen, mit Kleberstoff erfüllten Zellen besteht, in welchem verschieden gestaltete Stärkemehlkörnchen, welche ca. 70% vom Gewicht des Korns ausmachen, eingebettet sind.

Aufgabe der Müllerei ist es nun, die Nährsubstanzen von den nicht nährenden, die leicht verderblichen von den gut konservierbaren Stoffen, also Keim und Hüllen von dem Endosperm zu trennen, gleichzeitig aber ein feines und möglichst weisses Mehl zu erzielen. Durch zweckentsprechende Behandlung (successive Zerkleinerung zu Dunst, Gries und Kleie, Sieben, Beuteln, Entfernung der leichtern Substanzen mittels eines Luftstroms) werden die verschiedenen Mehlsorten erhalten, welche nunmehr nach dem Grade ihrer Feinheit und ihres Kleiegehaltes numeriert werden. Den Abgang bildet die Kleie, welche als Futtermehl Verwendung findet.

Das **Weizenmehl** kommt nach dem Grade seiner Feinheit unter verschiedenen Bezeichnungen in den Handel (Kaiser-

auszug, Semmel-, Brot-, Schwarzmehl, Grieß. Das Weizenkorn ist stumpf-dreikantig, eiförmig, der Rücken gekielt, der Bauch tief gefurcht, die Spitze vom Bart gekrönt, Frucht und Samenschale sind miteinander verwachsen. Die Epidermis besteht aus mehreren Lagen dickwandiger, quellungsfähiger Längszellen, welche ein charakteristisches Merkmal nicht darbieten. Die aus ihr entspringenden Haare sind von ungleicher

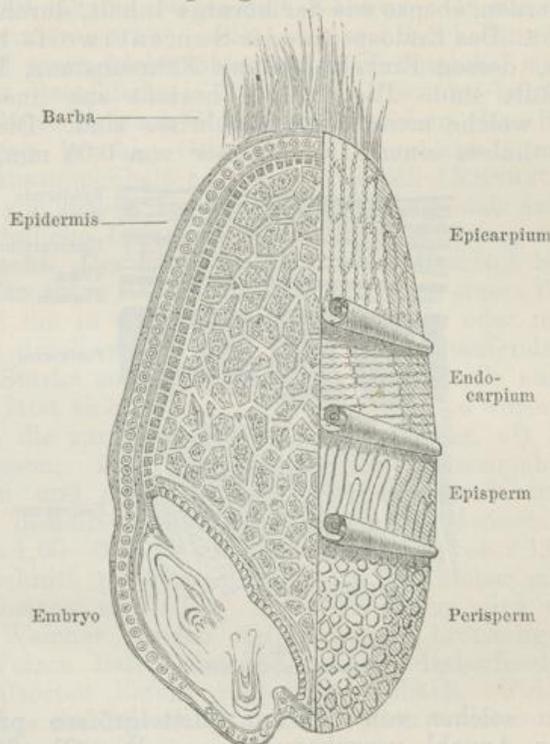


Fig. 22.

Weizenkorn, zur Veranschaulichung des anatomischen Baues.

Länge, einzellig, sehr stark bewandet und mit sehr engem Lumen versehen. Charakteristisch für das Weizenkorn ist der Bau der Querzellen. Dieselben sind fast doppelt so lang, wie die des Roggens; die Wände sind dicker, als die der entsprechenden Roggenzellen. Sie sind sehr porös, scheinbar perl-schnurartig gewandet, während die gleichen Zellen des Roggens fast glatt gewandet sind und die Poren nur spärlich verteilt und wenig hervortretend erscheinen. Sie sind meist rechteckig und stoßen mit ihren Endflächen unmittelbar aufeinander, während zwischen den gleichen Zellen des Roggenkorns vielfache Lücken bleiben. Die Schlauchzellen sind zahlreich,

derb, langgestreckt nebeneinander vorhanden. Die braune Schicht besteht aus zwei Lagen sich selbst und die Querzellen rechtwinkelig kreuzender, rhomboidischer Zellen. Die hyaline Schicht erscheint meist strukturlos. Die Kleberschicht besteht aus einer Reihe nebeneinander liegender rundlich polygonaler, derbwandiger Zellen, welche mit körnigem Inhalt versehen sind. Die Wandungen quellen in alkalischen Flüssigkeiten auf und werden, ebenso wie der körnige Inhalt, durch Jodlösung gelb gefärbt. Das Endosperm oder Sameneiweiß besteht aus Parenchym, dessen Einzelzellen mit Nährsubstanz, Kleber und Stärke erfüllt sind. Die Stärke besteht aus linsenförmigen Körnchen, welche meist ohne Bauchrisse sind. Die größeren von ihnen haben einen Durchmesser von 0,05 mm, die klei-

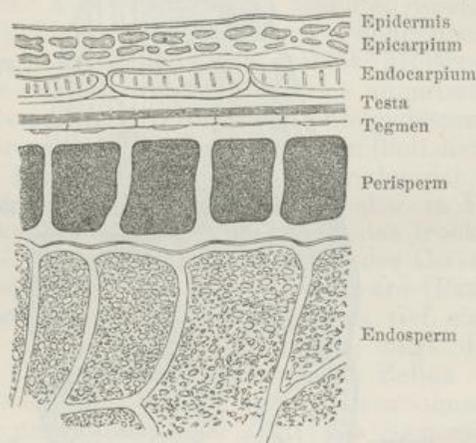


Fig. 23.  
Weizenkorn, Querschnitt.

neren einen solchen von 0,02 mm; Mittelgrößen pflegen nur in geringer Anzahl vorzukommen. — Die Oberfläche eines Durchschnittes durch das Sameneiweiß erscheint bei guten Weizensorten stahlig oder glasig, bei minderwertigen rau, weiß und mehlig. — Bruchstücke der genannten Organismen wird man natürlich sowohl im Mehl, als in der Kleie finden, und es wird sich bei der Untersuchung eines Mehles darum handeln, solche in größeren Mengen abzuscheiden und mikroskopisch zu erkennen.

Analysen der verschiedensten Weizenmehle finden sich in: BIRNBAUM, *Das Brotbacken* (Braunschweig 1878). Im allgemeinen wird man folgende Zahlenverhältnisse finden: Wasser 10–15%, Fett 1–1,5%, Stickstoffsubstanz 9–12% (in den gröbern Mehlen am meisten), Stärke 65–70%, Zucker, Gummi und Dextrin 7–9%, Aschebestandteile 0,50–1,0%.

Die Asche enthält ca. 50% Phosphorsäure und 33% Kali. Der Gehalt an Phosphorsäure steht zum Stickstoffgehalt im Weizen in gewisser Beziehung, insofern ersterer fast genau der Hälfte des letztern entspricht.

Von Stickstoffsubstanzen des Mehles unterscheidet man in kaltem Wasser lösliche und unlösliche. Löslich ist das Albumin, unlöslich ist der aus Glutenkasein, Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin bestehende Kleber. Ob der Kleber bereits präformiert vorhanden ist, oder erst durch Einwirkung von Wasser auf einen kleberbildenden Stoff entsteht, ist bis heute noch nicht entschieden; WEYL und BISCHOFF behaupten das letztere. Mucedin und Glutenfibrin machen den Kleber zerfließend resp. brüchig, Gliadin und Glutenkasein machen ihn dagegen zusammenhaltend und elastisch (RITTHAUSEN). Abweichend von diesen Proteinstoffen verhält sich das im Perisperm befindliche Cerealin, dessen Gärungsvermögen den Teig brauner macht. Der Kleber pflegt meist empirisch bestimmt zu werden. Man rührt 100 g Mehl mit Wasser zu einem festen Teige an, schlägt ihn in doppelt gelegtes Musselin oder in Gaze ein, knetet gut durch und wäscht unter einem laufenden Wasserstrahl die Stärke sowie die löslichen Bestandteile aus. Dieselbe Operation läßt sich auch auf einem Haarsiebe vornehmen, woselbst sich die zurückbleibenden Kleberflocken oft besser vereinigen lassen. Der Klebergehalt im Weizenmehl ist sehr verschieden und entspricht dem ebenso verschiedenen Stickstoffgehalt desselben. H. RITTHAUSEN fand bei einem Stickstoffgehalt von 1,60—3,56% einen Klebergehalt von 9,11—21,35%. Im Durchschnitt pflegt man 24—30% Rohkleber mit ca. 33% Trockensubstanz zu finden. Beim Trocknen wird der Kleber zersetzt. Weicher Weizen liefert kurzen bröckeligen Kleber, glasiger Weizen liefert weichen, auseinanderlaufenden Kleber; beide Mehlsorten liefern schlechtes Gebäck. Gutes Gebäck läßt sich aus der Mischung beider Sorten erzielen. Weizenkleie gibt ca. 5% Asche.

Das Roggenkorn ist kurz und schmal, unten spitz, oben stumpf, bebartet, mit schwach gekieltem Rücken und schwach gefurchtem Bauch, von nicht immer gleicher Farbe. — Die der Epidermis entspringenden Haare, zumal die längern unter ihnen, haben schmale Wände und ein weites Lumen, welches bis fast an die Spitze des Haares hinreicht. Die Quersellen sind kürzer als die des Weizens, porös, mit perlschnurartigen Wänden, die nach der Mitte des Kornes zu, sowie an den Enden stark verdickt sind. Die Endflächen sind meist abgerundet und bedingen dadurch Lückenbildung im Gewebe. Die Schlauchzellen sind kürzer, dünnwandiger und nicht so häufig, wie beim Weizen. Wie beim Weizen ist nur eine Reihe

Kleberzellen vorhanden; dieselben haben starke, wellige Wände und sind kleiner, als die des Weizens, enthalten auch kleinere Kleberkörner. Die Stärkekörnchen sind denen des Weizens sehr ähnlich, indessen ist die Mehrzahl der Grofskörner mit 3—5strahligen Bauchrissen versehen, auch sind Mittelkörner vorhanden und fehlt die regelmässige Rundung.

Das **Roggenmehl** ist durchschnittlich gelblicher oder grüner als das Weizenmehl. Das Mikroskop zeigt Bruchstücke der einzelnen Bestandteile des Kornes. Das Vermahlen des Roggens geschieht nie so sorgfältig, wie das des Weizens; das Roggen-



Fig. 24.  
Roggenkorn zur Veranschaulichung  
der Schichten der Oberhaut.

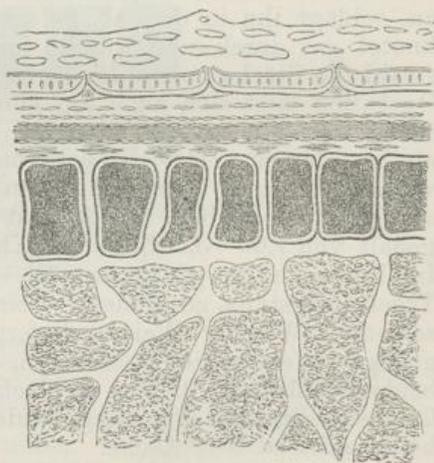


Fig. 25.  
Roggenkorn, Querschnitt.

mehl enthält aus dem Grunde grössere Mengen der äufsern Umhüllung, ist infolgedessen stickstoffreicher und enthält mehr Aschebestandteile als Weizenmehl. Letztere betragen 1—2%; in der Zusammensetzung selbst ist ein wesentlicher Unterschied nicht bemerkbar. Roggenmehl liefert beim Kneten und Auswaschen unter fließendem Wasser keinen zusammenhängenden Kleber, wie das Weizenmehl, sondern einen schmierigen Brei. Roggenkleie enthält ca. 6% Asche.

Das Gerstenkorn ist in der Mitte dick, nach beiden

Enden hin zugespitzt, oben rau, unten glatt, mit den Spelzen verwachsen; der Rücken ist kantig, die Mittelrippe zur Granne ausgezogen, der Bauch tiefgefurcht. — Die Spelzen bestehen aus mehreren Häuten, von denen vorzugsweise die äußere charakteristische Merkmale zur Unterscheidung der Gerste von andern Getreidearten darbietet. Sie wird gebildet aus langgestreckten, wellenrandigen Tafelzellen, zwischen deren schmalen Seiten sich ei- oder halbmondförmige (Kiesel-) Zellen ausgebildet haben, und die von starkwandigen, ineinander geschobenen, spindelförmigen Fasern begleitet sind. Die innerste Haut weist Haare und Spaltöffnungen auf. Auch die Epidermis ist mit Haaren versehen, und zwar kommen kurze, mit zwiebel förmiger Basis, und lange, mit außerordentlich dünnen Wänden vor. Die Knüttelzellen sind gedrunge, sehr dünnwandig. Querzellen sind zwei Lagen vorhanden, und zwei bis drei Reihen dickwandiger, kleiner Kleberzellen. Die Stärkekörnchen ähneln denen des Roggens, sie sind aber vielfach nicht rund, Mittelkörner fehlen.

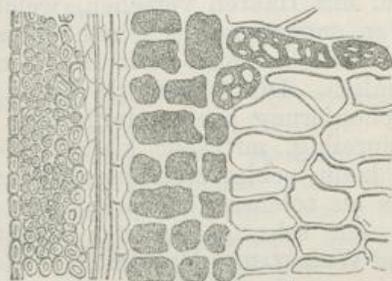


Fig. 26.  
Querschnitt durch das Gerstenkorn.

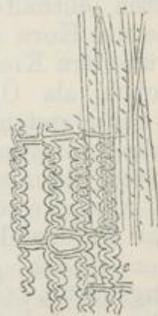


Fig. 27.  
Tafelzelle von der Spelze.

Das **Gerstenmehl** als solches wird, außer zur Verfälschung von Roggen- und Weizenmehl, nicht verwendet. Mahlprodukte der Gerste sind Griefs, Graupen und Grütze; auch verschiedene diätetische Präparate, wie TIMPES Kraftgries, enthalten Gerstenmehl. In diesen sind die Einzelbestandteile des ganzen Kornes mittels des Mikroskopes leicht zu entdecken. Charakteristisch ist die aus längsgestreckten, wellenwandigen Tafelzellen gebildete äußere Oberhaut der Spelzen, welche mit dem Samen verwachsen sind, und von denen Teile mit ins Mehl übergehen. Eigentümlich ist ferner, daß die sogenannte Kleberschicht bei der Gerstenfrucht dreizeilig ist, während bei andern Cerealien nur eine Reihe Proteinzellen vorhanden ist. Die Zusammensetzung des Mehles weicht nicht wesentlich von der des Roggen- und Weizenmehles ab. Die Asche unterscheidet sich aber von der jenen Mehlen angehörigen durch ihren Gehalt

an Kieselsäure. Das Gerstenmehl liefert, wie das Roggenmehl, beim Auskneten keinen Kleber, es bildet mit Wasser einen nicht zähen, leichtflüssigen Teig und liefert ein dichtes, fade schmeckendes Brot. Das Gerstenmehl liefert 0,6—1,5% Asche; die Abfallprodukte (Futtermehl, Graupenfutter) 2—5%, Gerstenkleie 9%.

Das Haferkorn ist dem Gerstenkorn ähnlich, aber länger zugespitzt. Es ist von den Spelzen, von denen die äußere, derbere in eine steife Granne ausläuft, eng umschlossen, jedoch nicht verwachsen mit ihnen. Das von den Spelzen befreite Korn ist stark gewölbt, schwach gefurcht, seidenglänzend behaart. Der anatomische Bau der Spelzen stimmt mit demjenigen der Spelzen der Gerste überein. Auch hier bestehen die äußeren Schichten aus Tafelzellen mit gezähnten Rändern, sehr langgestreckten, starkwandigen Fasern und stark verkieselten, halbmond- oder eiförmigen Zwischenzellen. Die Tafelzellen der innern Spelzen sind wellenwandig. Die innern Schichten enthalten Spaltöffnungen. Sowohl die Spelzen, als wie das Korn selbst sind mit Haaren versehen, welche bei jenen aus den Kieselsäurezellen zu entspringen scheinen, diese beim Abbrechen als Öffnungen zurücklassend. Die Formen sind denen der Gerstenhaare ähnlich. Die Querzellen sind ganz und sehr dünnwandig, maschenförmig aneinandergereiht. Kleberzellen dünnwandig, einreihig, mit sehr kleinen Körnern erfüllt. Stärkekörnchen klein, eckig, zusammenliegend.

Das **Hafermehl** ist teils als solches, teils präpariert (durch Erhitzen löslich gemacht) ein sehr geschätztes diätetisches Nahrungsmittel. (KNORR und WEIBZAHNS Hafermehl.) Es wird auch hier und da, mit Weizen- oder Roggenmehl vermischt, zu Brot verbacken. Der geschälte Hafer wird zu Grütze vermahlen. Das Hafermehl, so wie die Hafergrütze, ist ausgezeichnet durch einen hohen Gehalt an Stickstoffsubstanz (12—15%), Fett (5—7%) und Asche (2—3%). Kleber ist durch Auswaschen nicht aus demselben zu erhalten. Abfallprodukte (Haferweifs- und -rotmehl, Haferkleie) geben 6—8% Asche.

Das Maiskorn ist zwiebelartig, von den Seiten zusammengedrückt, mennigfarbig und fällt bei der Ernte aus den am Kolben sitzenbleibenden Spelzen. Die Fruchthülle ist zäh und dicht. Die Epidermis besteht aus gestreckten Zellen mit wellenförmigen Wänden. Die den Langzellen entsprechende Schicht besteht aus sehr dickwandigen, englumigen, buckelig spindelförmigen Zellen; die den Querzellen entsprechende Schicht bildet ein labyrinthartiges, dünnwandiges Schwammparenchym. Die Schlauchzellen sind lang und dünn, sehr zahlreich und dicht nebeneinander. Zwei sehr zartwandigen Zellschichten

(Membranen) folgt eine Reihe großer dickwandiger Kleberzellen mit grobkörnigem Inhalt. Die Stärkekörnchen sind klein, vielgestaltig, vielfächig, mit abgerundeten Flächen und Bauchrissen versehen.

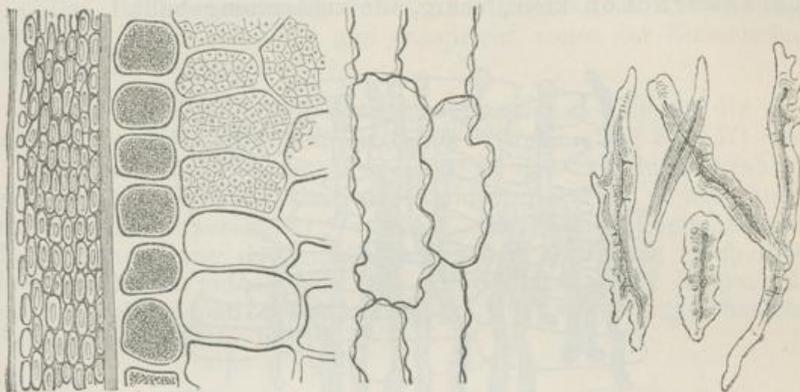


Fig. 28.  
Maiskorn, Durchschnitt.

Fig. 29.  
Zellen der Oberhaut.

Fig. 30.  
Langzellen.

Das **Maismehl** wird überwiegend zur Stärkefabrikation benutzt (Maizena, Corn flower, Mondamin); es wird aber auch mit Roggenmehl zusammen verbacken und liefert ein gutes, wohlschmeckendes, aber schnell austrocknendes Brot. Die Zusammensetzung des Maismehls entspricht am meisten derjenigen des Hafermehles, nur ist der Aschegehalt ein niedrigerer (0,80—1%). Kleber ist durch Auswaschen nicht zu erhalten. Die Kleie wird als Fälschungsmaterial für Pfeffer verwendet.

Das Reiskorn ist von Spelzen umschlossen, die in eine Granne auslaufen, jedoch nicht verwachsen mit ihnen. Die Außenseite ist gitterförmig fein gezeichnet, von starken Rippen unterbrochen. Das Korn selbst ist von der zarten, glänzenden Fruchthaut (Silberhaut) umgeben, von welcher es auf den Reisschälmaschinen getrennt wird. Dieselbe, oft Teile der Kleberschicht enthaltend, kommt als *Reisfuttermehl* (falsch ausgedrückt auch als Reismehl) als Viehfutter in den Handel. Die stark verkieselten Spelzen, welche als Gewürzfälschungsmittel Verwendung finden, besitzen eine Epidermis, welche aus Steinzellen zusammengesetzt ist, deren zackige Gestalt an Sternzellen erinnert. Darunter befindet sich eine Schicht langgestreckter, sehr dickwandiger, höckeriger Faserzellen. Dieser folgt zart- und wellenwandiges Parenchym und groß- und dünnwandiges Epithel, welches mit großen, vierteiligen Spaltöffnungen ver-

sehen ist. Die der Epidermis entspringenden Haare sind mehrzellig und sehr dickwandig. Die fast durchsichtige Frucht- (Silber-)haut besteht aus zwei Schichten langgestreckter, zartwandiger gebuchteter Zellen, die von dünnwandigen Schläuchen gequert werden. Kleberzellen dünnwandig, meist zweireihig. Stärkekörnchen klein, eckig, oft zusammengeballt.

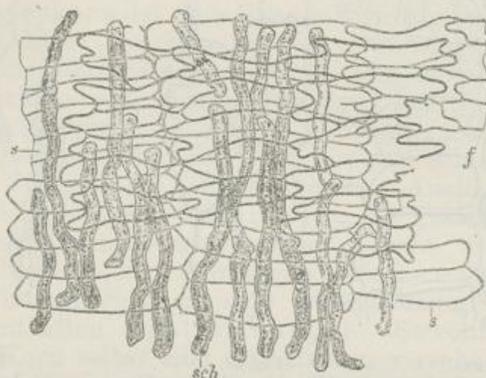


Fig. 31.  
Fruchthaut und Schlauchzellen des Maiskorns.

Das **Reismehl** oder die Reisstärke (Poudre de riz) wird zu den verschiedensten Zwecken benützt. Es ist nur wenig kleberhaltig und wird daher nicht zum Brotbacken, wohl aber zu Mehlspeisen u. dergl. verwendet. Reismehl pflegt 0,6% Asche zu gewähren, Reisfuttermehl bis 9%, Reisspelzen viel mehr (bis 15%).

Buchweizen ist die Frucht einer Polygonee. Das dreikantige Nüßchen enthält einen mehreichen Samen, welcher nicht mit der Fruchtschale verwachsen, aber von der Samenhaut fest umgeben ist. Die Fruchtschale ist ein Verfälschungsmittel für Gewürze. Ihre Oberhaut besteht aus schuhsohlenförmigen großen Zellen mit scheinbarer Schraffierung. Die dann folgende dicke Schicht besteht aus dicht ineinandergeschobenen, geflammt-spindelförmigen, sehr dickwandigen Fasern (Steinzellen). Das nun folgende Parenchym besteht aus verschieden gestalteten, derbwandigen, braungefärbten Zellen, welche hier und da mit Tüpfeln versehen sind; auch Spiroiden finden sich in diesem Gewebe. Die innerste Schicht, das Epithel, besteht aus sehr großen, ineinandergeschobenen, bohnschotenähnlichen, dünnwandigen Zellen. — Die Samenhaut besteht aus Oberhaut mit gestreckten, wellenwandigen Zellen, dem Parenchym, mit schwammartigen Zellen, dem

Epithel, mit langen glatt- und dünnwandigen Zellen, und der Kleberschicht, welche aus einer Reihe kleiner, verschieden großer, quergestreckter und sehr ungleich verdickter Zellen besteht. Die Stärkekörnchen sind klein, rundlich-eckig, mit Bauchsifis versehen.

Das **Buchweizenmehl** findet nur beschränkte Anwendung, ist wenig stickstoffhaltig und entspricht sonst der Zusammensetzung des Roggenmehles.

Eins der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale für die verschiedenen Mehlsorten bietet deren *Stärke* (Fig. 32—47) dar.

Die auf technischem Wege durch das Schlämmverfahren gewonnenen verschiedenen Stärkemehlarten werden zudem häufig untereinander verfälscht, weshalb hier eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Sorten am Platze erscheinen dürfte. Besser jedoch, als alle Abbildungen, sind Musterpräparate, welche man selbst anfertigt, und zum vergleichenden Gebrauche vorrätig hält.



Fig. 32.  
Weizenstärke.

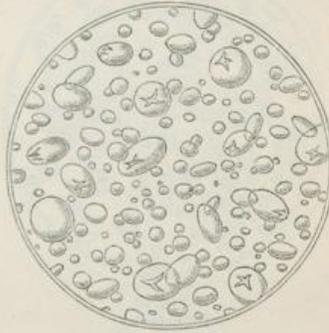


Fig. 33.  
Roggenstärke.



Fig. 34.  
Gerstenstärke.

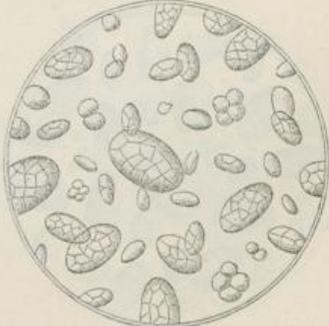


Fig. 35.  
Haferstärke.

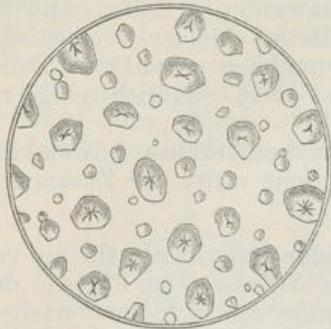


Fig. 36.  
Maisstärke.

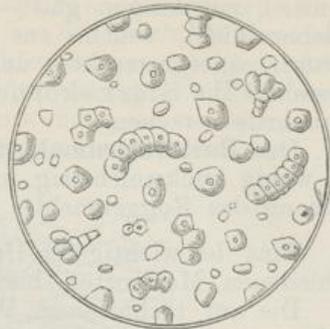


Fig. 37.  
Buchweizenstärke.



Fig. 38.  
Reisstärke.



Fig. 39.  
Hirsestärke.



Fig. 40.  
Kartoffelstärke.



Fig. 41.  
Erbsenstärke.

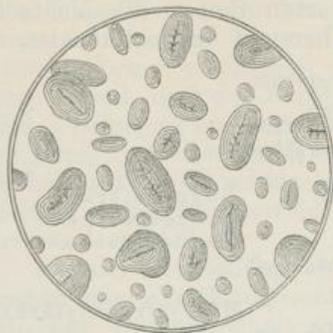


Fig. 42.  
Bohnenstärke.



Fig. 43.  
Linsenstärke.



Fig. 44.  
Kastanienstärke.

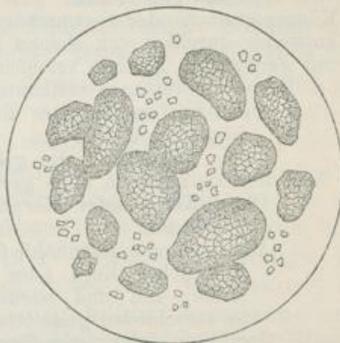


Fig. 45.  
Taumelloleichen.

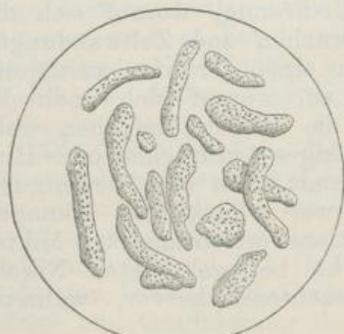


Fig. 46.  
Kornrade.

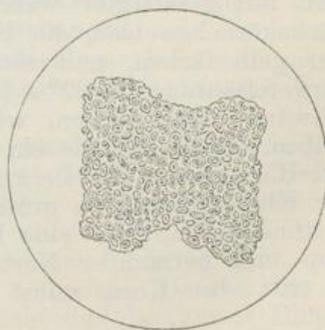


Fig. 47.  
Mutterkorn.

Zur Bestimmung der Stärkesorten leitet die Voglsche Tabelle<sup>1</sup> an, welcher beifolgende Übersicht entnommen ist.

- A. Körner einfach, von gerundeten Flächen begrenzt,  
 a. Kern zentral. Schichtung konzentrisch.  
 Überwiegend scheibenrund, von der Seite  
 linsenförmig. Kern rundlich oder strahlige  
 Spalte.  
 Grofskörner 0,0396—0,0528 mm Roggenstärke.  
 „ 0,0352—0,0396 „ Weizenstärke.  
 „ 0,0264 „ Gerstenstärke.  
 Eirund, nierenförmig, meist eine lange, oft  
 rissige Spalte.  
 Grofskörner 0,032—0,079 mm Hülsenfruchtstärke.  
 b. Kern exzentrisch, Schichtung deutlich, ex-  
 zentrisch oder meniskenförmig  
 Kern meist am schmalern Ende, 0,06 bis  
 0,10 mm Kartoffelstärke.  
 Kern meist am breitem Ende, oder nach  
 der Mitte zu eine einfache Querspalte  
 0,022—0,060 mm Marantastärke.
- B. Körner einfach oder zusammengesetzt. Einzelkörnerchen, bezw. Teilkörnerchen  
 entweder durchaus von ebenen Flächen begrenzt, vielkantig oder teilweise  
 mit gerundeten Flächen versehen.  
 a. Körnerchen durchaus vielkantig.  
 Viele mit ansehnlicher Kernhöhle; Gröfse  
 höchstens 0,0066 mm Reisstärke.  
 Ohne Kernhöhle; die gröfsten 0,0088 mm Hirsestärke.  
 b. Unter vielkantigen auch gerundete Formen.  
 Ohne Kerne oder Kernhöhle, sehr klein,  
 0,0044 mm Haferstärke.  
 Mit Kern oder Kernhöhle 0,0132—0,022 mm  
 Rundlicher Kern oder rundliche Kern-  
 höhle; hin und wieder die Körnerchen  
 in verschieden gestalteten Gruppen Buchweizenstärke.  
 Strahlige oder sternförmige Kernhöhle;  
 alle Körnerchen frei Maisstärke.

Zur Beobachtung wendet man erst 60—100-, dann 300fache  
 Linearvergröfserung mit eingeschobener Millimeterskala an.  
 Man befeuchtet, wenn man Mehl hat, erst nur mit Wasser,  
 dann mit gesättigter wässeriger Jodlösung, worauf sich die  
 Stärkekörnerchen blau, die Kleberkörnerchen und Zellwandungen  
 aber gelb färben, und setzt dann einen Tropfen verdünnte  
 Schwefelsäure (mit 20% Hydrat) zu, worauf sich auch die  
 Zellwände blau färben, während die Kleberklümpchen gelb  
 bleiben. Man vermeide ein übermäfsiges Aufdrücken oder Hin-  
 und Herschieben des Deckglases, damit nicht eine Vereinigung  
 von Kleberkörnern zu gröfsern, schwer erkennbaren Klumpen  
 stattfinde. Hat man eine Polarisationsvorrichtung am Mikro-  
 skop und betrachtet Kartoffelstärke bei gekreuzten Nikols,  
 so tritt das Korn selbst hell leuchtend hervor, während

<sup>1</sup> Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. S. 51.

über demselben ein dunkles Kreuz ausgebreitet erscheint, dessen Arme sich in dem exzentrischen Kerne desselben vereinigen. Getreidekörner erscheinen nur bei ganz vorzüglicher Beleuchtung so hell, daß das darüber liegende Kreuz deutlich sichtbar wird. Dagegen erscheint Maisstärke leuchtend hell mit einem der Form des eisernen Kreuzes ähnlichen Belage. — Kartoffelstärke wird durch schwache (1,5—2%haltige) Kalilauge aufgequollen, wogegen Getreidekörner unter gleicher Behandlung unverändert bleiben.

Bei der Beurteilung eines Mehles kann es sich um folgende Fragen handeln: Entspricht dasselbe hinsichtlich seiner physikalischen Beschaffenheit einem bestimmten Zwecke? Ist dasselbe rein, verfälscht oder verdorben?

Hinsichtlich der *Güte* wird das Mehl auf Farbe, Geruch und Geschmack geprüft. Je weißer ein Mehl ist, desto weißer wird das Brot; man betrachtet das Mehl am besten in gestrichenen Lagen bei nicht greller Beleuchtung. Geruch und Geschmack sollen nicht dumpfig sein; letzterer muß süß und seimig, ohne jeden Nebengeschmack sein. Mit der Hand gedrückt, soll das Mehl eine körnige, zusammenballende, keineswegs aber eine schlüpfrige oder schmierige (von zu feiner Verteilung herrührende) Beschaffenheit haben, weil solche Mehle einen schlechten, zerlaufenden Teig geben. — Es soll nicht zu feucht sein, d. h. nicht über 15% Feuchtigkeit enthalten, was durch Austrocknen einer gewogenen Menge bei 100—110° zu ermitteln ist. — Es soll, unter dem Mikroskope betrachtet, weder Pilzmycelien, noch ausgehöhlte, zerrissene oder aufgequollene Stärkekörper zeigen. — Mehl, welches mit Wasser angerührt ist, darf Lackmuspapier weder röten noch bläuen; bei langhaltiger Einwirkung tritt bisweilen eine kaum merkbare alkalische Reaktion ein; saure Reaktion bekrundet stets beginnende Zersetzung. Wenn aber in einem wässerigen Auszuge Ammoniaksalze mittels des NESSLERSchen Reagens nachzuweisen sind, so hat bereits eine tiefeingreifende Zersetzung stattgefunden. — Endlich sollen im Mehle auch keine Insekten (Mehlkäfer, dessen Larve, der Mehlwurm, Mehlmotte, Mehlmilbe) vorhanden sein.

Die Triebfähigkeit des Mehles wurde bisweilen mit dem BOLANDSchen Aleurometer gemessen. Das Instrument besteht aus einem Ölbad, in welches ein Cylinder eintaucht, welcher einen Stempel von halber Länge enthält, der kalibriert ist und durch den oberen Cylinderverschluss hindurch geht. Sowohl für Inhalt und Umfang des Cylinders, als wie für die Länge und Graduierung des Stempels sind bestimmte Dimensionen vorgeschrieben. Man erhitzt das Ölbad auf 150°, fügt von dem aus 30 g Mehl, wie oben beschrieben, gewonnenen Kleber,

welcher zu einer teigförmigen Masse geknetet ist, 7 g in den Cylinder und setzt denselben in das Ölbad. Man erhitzt noch 10 Minuten mit der Spirituslampe und beobachtet nach weitem 10 Minuten, wie weit der Kleber aufgegangen ist, resp. bis zu welchem Gradstriche derselbe den Stempel aufwärts getrieben hat. Der Stempel ist seiner Länge nach mit 50 Gradstrichen versehen (meist bloß vom 25 ab aufwärts); ein Mehl, dessen Auftrieb 25° nicht erreicht, ist als backfähig nicht anzusehen; es ist um so besser, je höher die Gradzahl ist, die durch den Auftrieb erreicht wird. Im allgemeinen ist das Instrument mehr in der Technik als im Laboratorium verwendet worden. — Dagegen eignet sich folgende Methode, welche von der internationalen Jury in Wien zur Prüfung der Mehle angewendet wurde, ganz gut zur vergleichenden Beurteilung mehrerer Sorten auf ihre Backfähigkeit und Ergiebigkeit. Man rührt gewogene Mengen Mehl mit soviel Wasser an, daß ein knetbarer, nicht klebriger Teig entsteht. Es bindet das Mehl um so mehr Wasser, je kleberreicher jenes ist, und es wird dasjenige Mehl am ergiebigsten sein, welches die größte Wassermenge zur Bindung gebraucht hat (38—60%). Wir verabsäumen nie, wenn über mangelhafte Backfähigkeit eines Mehles geklagt wird, uns durch Probebacken eines kleinen Brotes von der Berechtigung der Klage zu überzeugen, ein Verfahren, welches wir sehr empfehlen können, da man häufig unberechtigten Klagen begegnet.

Mehle, aus welchen der Kleber durch Auswaschen nicht abzuschneiden ist, werden folgendermaßen geprüft. Man behandelt 24 g Mehl mit 186,5 ccm verdünnter Essigsäure bei 93°, läßt absetzen und vergleicht das mittels Pyknometer ermittelte spezifische Gewicht der Lösung mit demjenigen, welches beim Untersuchen von Normalmehl gefunden wurde und ein für allemal zur Vergleichung festgehalten wird. Je höher das spezifische Gewicht hierbei gefunden wird, desto besser ist das Mehl (ROBINE).

Die Prüfung auf *Reinheit* resp. Identität wird in der Hauptsache durch Mikroskop zu erfolgen haben; nur in wenigen Fällen können chemische Reaktionen unterstützende Momente liefern. In neunzig unter hundert Fällen, die Mehlprüfungen betreffen, soll ermittelt werden, ob im Weizenmehl Roggen oder im Roggenmehl Weizen vorhanden sei. Diese Frage war bis vor ganz kurzer Zeit mit positiver Sicherheit nicht zu beantworten, und auch heute noch ist man nicht imstande, quantitative Angaben machen zu können, während die qualitative Ermittlung der Einzelteile keine Schwierigkeiten mehr verursacht. Auf die mikroskopische Betrachtung der Stärkekörnchen ist hierbei kaum Wert zu legen, da Weizen-, wie Roggen-

(auch Gerstenmehl-) körnchen gleiche Form und Größenverhältnisse zeigen; auch der Umstand, daß die Mehrzahl der größern Roggenstärkekörnchen 3—4strahlige Bauchrisse zeigt, wird nur als untergeordnetes Moment in Betracht zu ziehen sein. Dahingegen gewährt die Betrachtung der isolierten Hüllenreste völlige Sicherheit zur Entscheidung der Frage. Die Isolierung der Hüllenreste geschieht durch Verkleisterung der Stärke. STEENBUSCH<sup>1</sup> verfährt hierbei wie folgt.

Man bereitet eine Diastaselösung durch einstündiges Macerieren von 20 g gemahlenem Malz mit 200 g Wasser unter bisweiligem Umschütteln und filtriert. Man rührt sodann 20 g des fraglichen Mehles mit 30—40 g Wasser zum Brei an, setzt 150 g kochendes Wasser zu und wartet, bis die Temperatur auf 50—60° herabgegangen ist. Sodann setzt man ca. 30 ccm des Malzauszuges hinzu, rührt um und erhält die Mischung auf dem Wasserbade 10 Minuten lang auf 55—60°. Man gießt nun das Ganze in eine größere Wassermenge, dekantiert mehrmals und übergießt den Bodensatz mit einprozentiger Natronlauge, digeriert unter Umschütteln einige Zeit bei 40—50°, wodurch die eiweißartigen Stoffe mit gelber Farbe gelöst werden, gießt wieder in eine größere Wassermenge, dekantiert und sammelt nunmehr die isolierten Gewebeteile auf einem Filter. Dieses Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, wenn man auch auf Haare fahndet, da durch den Malzaufguss, selbst bei sorgfältigstem Filtrieren, Haare von außen in das Untersuchungsobjekt hineingelangen und irrtümliche Folgerungen veranlassen können.

Man wird daher vielleicht vorziehen, das einfachere Verfahren S. MOELLERS<sup>2</sup> anzuwenden. Derselbe macht aus 5 g Mehl und 500 ccm Wasser einen dünnen Kleister, setzt 10 Tropfen Salzsäure zu, kocht noch eine Stunde lang und filtriert. Ein Teil des Rückstandes wird direkt untersucht, der Rest mit einem Tropfen Kalilauge befeuchtet, um Quellung resp. Aufhellung zu bewirken. Mitunter ist es vorteilhaft, den Rückstand mit einprozentiger Kalilauge auszuwaschen.

Übrigens kann man als Vorprüfung auch so verfahren, daß man die auf einem Objektträger befindliche mit Wasser angerührte Mehlprobe mehrmals durch die Flamme einer Spirituslampe zieht, oder ihr einen Tropfen Kalilauge zusetzt, um die Stärke zu verkleistern und die übrigen Elemente sichtbar zu machen.

Ein anderes Verfahren hat KIAERSKOW<sup>3</sup> eingeschlagen. Er benutzt RITTHAUSENS Angabe, daß  $\frac{1}{1000}$  Kalilösung die Eiweißkörper auflöse, und läßt das Mehl mit einer reichlichen Menge

<sup>1</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XIV. S. 2449.

<sup>2</sup> Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel.

<sup>3</sup> Middeltser fra den Botaniske Forening i Kjöbenhavn. No. 1. Sept. 1882.

dieser Lösung 24 Stunden stehen. Die über dem Bodensatz sich dann befindende Flüssigkeit wird mittels eines Hebers entfernt und eine solche Menge reinen Wassers wieder hineingegossen, daß sie der erstangewendeten Menge Kalilösung gleich kommt. Man rührt oder schüttelt stark um und gießt die Masse in ein trichterförmiges Schlämmglas (Spitzglas, Champagnerglas). Nach einiger Zeit sondern sich die verschiedenen Teile der Mehles in der Weise, daß zu unterst eine kreideweiße Schicht liegt, die ausschließlich aus Stärkemehl besteht und zwar aus den größten linsenförmigen Körnern. Darauf folgt eine gleich dicke Lage einer Mischung von Schalenteilen, andern Gewebselementen und Stärkekörnern, vorzugsweise kleinen, gemengt mit wenigen großen; und endlich zuoberst findet sich eine dünnere Schicht von den kleinsten Stärkekörnern. Durch Ausgießen ist es leicht, diese verschiedenen Lagen voneinander zu trennen, und durch eine letzte Schlämmung der schalenführenden Schicht gelingt es, eine so reichliche Menge Schalenteile in jeder Probe, die man unter das Mikroskop bringt, zu erhalten, daß man darauf hin ein entscheidendes Urteil über die Art des Mehles abgeben kann.

Man wird nun mittels des Mikroskopes die oben angeführten Verschiedenheiten leicht herausfinden. Es ist zu beachten, daß die Kleberzellen bei Weizen und Roggen einreihig, bei der Gerste mehrreihig sind. Weizen hat die größten, Gerste die kleinsten Kleberzellen. Die Wandungen der Roggenkleberzellen sind stark wellig und zeigen mit Kalilauge ein großes Quellungsvermögen. Die Kleberkörner, welche besonders beim Betupfen mit alkoholischer Jodlösung schön sichtbar werden, sind verschieden groß; die des Weizens messen im Durchschnitt 3 Mikromillimeter, die des Roggens 1,5—2  $\mu$ , die der Gerste 0,5—1,5  $\mu$  (HÖHNEL), indessen ist es gut, Vergleichspräparate bei der Hand zu haben. Ganz besonders scharfe Unterscheidungsmerkmale bieten die Querzellen dar. Dieselben stoßen beim Weizen unmittelbar mit ihren Endflächen aneinander und bilden so ein lückenloses Gewebe, während beim Roggen die Endflächen glatt, d. h. porenfrei, abgerundet sind und so beim Zusammentreffen überall Lücken lassen. Bei der Gerste sind dieselben doppelt geschichtet, sehr klein und fast glattwandig. Ebenso bieten die Haare ein ausgezeichnetes Unterscheidungsmerkmal dar. Während die Haare des Weizens dickwandig und englumig sind, sind die des Roggens dünnwandig und weitleumig. Die Haare des Weizens sind auch im Durchschnitt länger, als die des Roggens; Gerste hat die längsten Haare.

Man wolle bei diesen Untersuchungen aber stets bedenken, daß die Anwesenheit dieses oder jenes fremden Körpers allein auf absichtliche Zusätze noch nicht schließen läßt, daß viel-

mehr solche auch durch Zufall, Staub, Benutzung alter Säcke u. s. w. in ein Mehl hineinkommen können. Ferner, daß sehr feine Mehle überhaupt nicht mit minderwertigen Sorten ver-

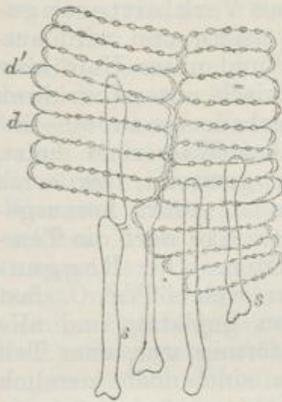


Fig. 48.  
Roggenkorn, Querzellen.  
Schlauch- oder Knittzellen,  
d' Seitenwand.

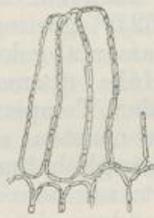


Fig. 49.  
Roggen, Querzellen.

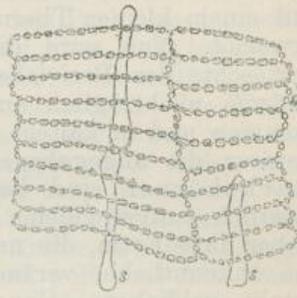


Fig. 50.  
Weizenkorn, Querzellen.  
s Schlauchzellen.

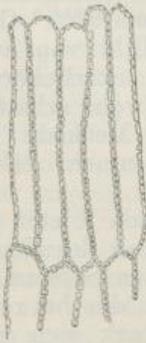


Fig. 51.  
Weizenkorn, Querzellen.

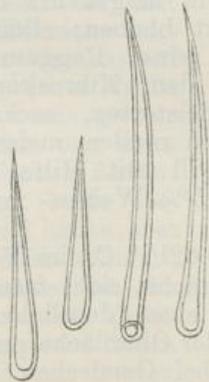


Fig. 52.  
Roggenkorn, Barthaare.

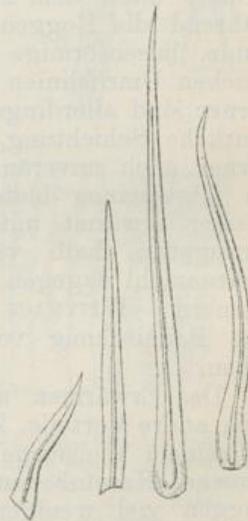


Fig. 53.  
Weizenkorn, Barthaare.

mischt zu werden pflegen, daß aber minder feine Mehle Beobachtungsmaterial genug gewähren, um maßgebende Schlüsse daraus ziehen können.

Wir teilen nunmehr ein weiteres Verfahren mit, welches L. WITTMACK in seiner Preisschrift: *Anleitung zur Erkennung fremder Beimengungen in Roggen- und Weizenmehl* mitgeteilt hat, und welches auch uns wiederholt gute Dienste geleistet hat.

Es gründet sich auf die verschiedene Verkleisterungstemperatur von Roggen- und Weizenkörnern und wird ausgeführt, indem man 1 g Mehl allmählich und unter Umrühren mit 50 ccm Wasser vermischt und das Gemisch unter Umrühren mit einem kleinen Thermometer im Wasserbade bis auf 60—61° erwärmt. Nun wird die Flamme, die das Wasserbad heizt, verlöscht, der Brei aber, nachdem man gewartet, bis seine Wärme nachträglich auf 62,5° gestiegen ist, sofort herausgenommen und in kaltem Wasser abgekühlt. Nie darf die Temperatur die angegebene Höhe überschreiten. Die Roggenstärkekörner sind bei der Temperatur von 62½° C. fast sämtlich aufgequollen, die meisten schon geplatzt, und alle haben ihre Form, die ursprünglich linsenförmig war, zum Teil ins unkenntliche, verändert; nur einzelne sind noch ziemlich intakt geblieben. Ganz anders die Weizenstärkekörner, deren Verkleisterung erst zwischen 65—67,5° erfolgt. Diese sind zum größten Teil noch fast ganz unverändert, sie sind so stark lichtbrechend, wie normale Stärkekörner, und zeigen deshalb unter dem Mikroskop sehr scharfe, schwarze Ränder, während die Roggenstärkekörner, selbst wenn sie ihre kreisrunde, linsenförmige Gestalt noch behalten haben, meist von weichen Umrisslinien begrenzt sind. — Einzelne Weizenstärkekörner sind allerdings auch schon stark gequollen und zeigen deutliche Schichtung, wie umgekehrt einzelne Roggenstärkekörner auch unverändert bleiben; allein das sind Ausnahmen. Im allgemeinen bietet reines Roggenmehl auf 62½° C. mit Wasser erwärmt unter dem Mikroskop ein Bild von aufgesprungenen, halb verkleisterten, sackartigen Stärkekörnern, Weizenmehl dagegen von runden, meist noch wohl erhaltenen Körnern. WITTMACK will mit Hilfe dieser Methode noch eine Beimischung von 5% Weizen- im Roggenmehl erkannt haben.

Das Erwärmen auf 62½° C. im Wasserbade bietet aber noch andre Vorteile. Zunächst sieht man während des Kochens bei reinem Weizenmehl einen deutlichen weißen Schaum (geronnenes Kasein?) auf der Oberfläche auftreten, der bei reinem Roggen viel weniger, bei Gemischen mittelstark sich zeigt. Ferner gewahrt man beim Zugießens des Wassers zur trockenen Mehlprobe, wenn man mit einem Glasstabe etc. umrührt, daß reines Roggenmehl einen viel klebrigeren, sozusagen schmierigeren Brei bildet, sich oft zu Klumpen ballt etc., so daß es schwer fein verteilt zu erhalten ist. Ganz anders Weizenmehl. Hier sinken die einzelnen Stärkekörner, resp. Mehlpartikelchen

sofort zu Boden und lassen sich leicht im Wasser verteilen. Gemische halten die Mitte. Setzt man nach dem Erkalten die Bechergläser hin und beobachtet nach einigen Stunden die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit, so erscheint dieselbe bei Roggenmehl trübe, undurchsichtig, wie Molke, bei Weizenmehl fast wasserklar, wenigstens durchscheinend, bei Gemengen von Roggen- und Weizenmehl nicht so undurchsichtig wie beim Roggen. Alle diese letzteren Merkmale sind freilich von untergeordneter Natur, aber sie geben dem Praktiker immerhin schon einen Anhalt. Das Wichtigste ist aber, daß bei diesem Erwärmen die meisten der Haare an die Oberfläche des Wassers gebracht werden, und daß auch manche der Kleienteile oben schwimmen. Man braucht nur etwas von dem Schaum auf den Objektträger zu bringen und findet dann meist nach einigem Suchen die Haare resp. Kleienteile vor. (Einige Haare finden sich auch in dem unteren Teile, im Bodensatz.) Setzt man etwas schwefelsaures Anilin in saurer Lösung zu, so färben sich die Weizenhaare stark gelb und man findet sie dann noch leichter. Übrigens lassen sich speziell die Haare schon im unverkleisterten Mehle finden, wenn man im Besitz einer Polarisationsvorrichtung am Mikroskop ist. Verdunkelt man das Gesichtsfeld durch Drehen des Okulars, so leuchten die Haare aus dunklem Grunde dem Beschauer hell entgegen.

Die Erkennung des Gerstenmehles im Roggenmehl ist mit Schwierigkeiten ebenfalls nicht verknüpft. Man setzt einer kleinen, auf dem Objektträger befindlichen Probe Mehl ein Tröpfchen Natronlauge zur Verkleisterung der Stärke und dann ein Tröpfchen schwefelsaure Anilin- oder Phloroglucinlösung (beide Lösungen angesäuert) zu und beobachtet durch das Mikroskop. Man erblickt, wenn Gerstenmehl vorhanden ist, die aus den Spelzen stammenden Tafelzellen mit gekröseförmig gewundenen Wandungen, meist noch mit Resten von anhängendem bastfaserartigen Gewebe, in einem Falle gelb, im andren Falle rot gefärbt. Die Wandungen der Quer- und Längszellen erscheinen, soweit Reste davon vorhanden sind, dünnwandig und ohne deutliche Poren. Verbrennt man derartiges Mehl vorsichtig, bis die Asche fast weiß erscheint, be-

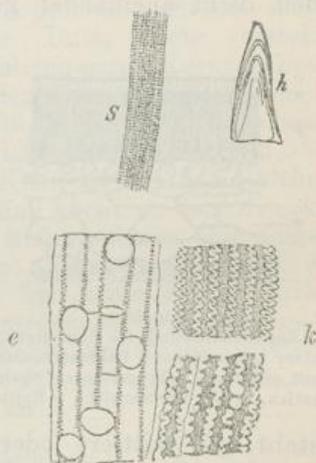


Fig. 54.

*k* glasartige Kieselsäureskelette der Asche vom Gerstenmehl nach Behandlung derselben mit Salzsäure; *s* Gefäße, *h* Haare; *e* Oberhaut.

handelt dieselbe mit einigen Tröpfchen Salzsäure und betrachtet sie unter dem Mikroskop bei auffallendem Lichte, so findet man gut erhaltene und deutlich erkennbare Kieselsäureskelette von Haaren, Tafelzellen und Gefäßen (Fig. 54). Die Asche des Gerstenmehls enthält überhaupt 2—4% Kieselsäure, diejenige des Roggen- und Weizenmehls aber keine, wohl aber etwas Sand (Mühlsteindetritus).

Kartoffelmehl im Roggenmehle ist durch das Mikroskop sehr leicht zu erkennen. Erwärmt man eine derartige Mischung mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser, so wird ein höchst penetranter Gurkengeruch entwickelt; diese Reaktion ist außerordentlich scharf.

Hafermehl ist ebenso wie Maismehl mittels des Mikroskopes an den Stärkemehlkörnchen unzweifelhaft zu erkennen.

Die Samen der Leguminosen zeigen einen andren Bau, als die Getreidekörner, insbesondere zeigt die Samenschale eine völlig abweichende Struktur. Man unterscheidet an ihr auf dem Querschnitte drei Schichten: die äußere oder Pallisadenschicht (Epidermis), welche aus senkrecht zur Mitte stehenden, dicht aneinander gereihten, stäbchenförmigen Zellen be-

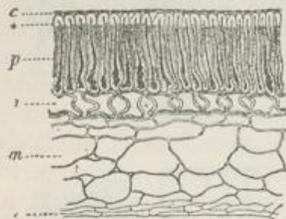


Fig. 55.  
Längsschnitt durch die Samenschale einer Leguminose; *p* Pallisadenschicht mit enticula *c*, *t* Träger- oder Säulenzellen, *m* Schwammschicht, *e* Epithel.

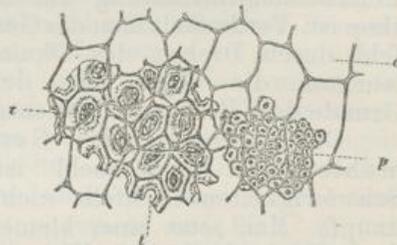


Fig. 56.  
Querschnitt durch die Samenschale einer Leguminose; *p* Pallisadenzellen, *t* Säulenzellen, *e* Epithel.

steht; die mittlere oder Säulenschicht (Parenchym), welche aus kurzen säulenförmigen, quer vor den Pallisadenzellen liegenden, oft kristallartig erscheinenden, von einem Hofe umgebenen, gedrungenen Zellen besteht, von Gefäßbündeln durchzogen ist und auf dem Querschnitt schachbrettartig erscheint; eine Schicht schwammartiger Zellen; endlich die innere feine gelatinöse Quellschicht (Epithel). Diese drei Häute umschließen das eigentliche Sameneiweiß (die Keimblätter, mit dem zwischen ihnen liegenden Embryo), in dem die Stärkekörnchen drusenartig eingebettet liegen. Von der Umhüllung gehen stets Reste in die Kleie über, während auch die Stärkemehlkörner als Leguminosenstärke leicht mit dem Mikroskop zu erkennen sind.

Ein wässriger Auszug der Hülsenfruchtmehle reagiert deutlich sauer, während der Auszug von Cerealienmehl schwach alkalisch reagiert. Die Asche der Hülsenfruchtmehle ist leicht zerfließlich, bräunt Curcumapapier und enthält viel Chloride; die Asche der Cerealienmehle zeigt überall das entgegengesetzte Verhalten. Bei der Kleberdarstellung wird eine Masse erhalten, welche eine mehr rötlich- oder grünlichgraue Farbe zeigt und den Geruch der frischen Hülsenfrüchte ziemlich deutlich entwickelt.

Die chemische Zusammensetzung der Mehle ist aus folgender Tabelle von HILGER ersichtlich:

	Wasser %	Fett %	Proteinstoffe %	Asche %	Kohlehydrate %
Weizenmehl . . .	10—16	0,4—2	8—13	0,3—1,5	68—74
Roggenmehl . . .	11—15	1,5—2,5	8—13	0,9—2,0	68—86
Gerstenmehl . . .	14—16	0,7—2,3	8—14	0,4—0,7	87—88
Hafermehl . . .	10—13	5—7	12—19	1—2	70—74
Buchweizenmehl .	12—15	0,9—3,5	8—10	0,8—2	70—77
Maismehl . . .	10—12	4	1—8	0,80	70
Leguminosenmehle	14—17	0,8—2	22—27	2—3,5	55—60

Ein hoher Kleiegehalt wirkt entsprechend auf den Prozentgehalt der Aschebestandteile ein. Unter **Kleie** versteht man im allgemeinen Hülsenreste mit anhängenden Kornteilchen. Gute Weizen-, Roggen- und Gerstenkleie enthalten nach FR. v. HÖHNEL<sup>1</sup> nur 30, 40 resp. 45% Hülse, schlechte viel mehr. Feines Weizenmehl enthält nicht mehr als 0,5—1,5% Kleie. Die Menge der vorhandenen Kleie ist aus der Bestimmung der Hülsenreste zu ermitteln. Man kocht zu dem Zwecke 100 g Mehl mit vielem Wasser und koliert durch ein feines Haarsieb, kocht den Rückstand von neuem und wäscht so lange mit kochendem Wasser nach, bis keine Stärke mehr durchgeht. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. Weizenhülse ist strohgelb, Roggenhülse ist dunkelgelb, Gerstenhülse ist fast farblos. E. v. WOLFF gibt für verschiedene Kleiensorten die folgenden Aschenprozente an:

Weizenkleie, feine .	5,4 %	Rotmehl . . . . .	9,7 %
do. grobe . . . . .	6,6 "	Hafermehl . . . . .	1,9 "
Weizenfuttermehl .	3,0 "	Haferspelzen . . . .	6,5 "
Roggenkleie . . . . .	5,2 "	Reisfuttermehl . . .	10,6 "
Gerstenfuttermehl .	6,2 "	Reiskleie (Schalen)	14,4 "
Gerstenkleie . . . . .	6,0 "	Futterreis . . . . .	2,1 "
Graupenabfall . . . .	6,9 "	Maiskleie . . . . .	3,4 "

**Kehrmehl** läßt unter der Lupe mechanische Verunreinigungen aller Art (Splitter, Haare, Fäden, Steine etc.) erkennen.

<sup>1</sup> Stärke und Mehlprodukte.

In den letzten Jahren sind Klagen über schlechtes Mehl, bzw. geringe Backfähigkeit sehr häufig gewesen. Dieselben finden stets statt nach feuchten Jahren, die sehr viel ausgewachsenes (gekeimtes) Getreide entstehen lassen. Das Mehl von solchem zeigt zerklüftete und zerrissene Stärkekörnchen. Befeuchtet man das Präparat mit Anilinviolett, so dringt dieses in die verletzten Körner gleich ein, dieselben stark hervortreten lassend, während die ganzen Körner erst ganz allmählich Färbung annehmen. Eine ähnliche Erscheinung tritt aber auch ein durch zu starke Erhitzung des Mehles beim Mahlen, wodurch der Kleber zersetzt wird, oder auch bei zu starkem Mahlen, wodurch die Stärkekörner zerrissen werden und das Mehl den schliffigen Griff erhält. Die Backfähigkeit ist mitunter durch Zusatz von Kochsalz oder Gipswasser wieder herzustellen.

Wenn die Vermischung der Mehle untereinander eine absichtliche Verunreinigung derselben darbietet, so können noch eine Menge anderer organischer Stoffe im Mehle vorkommen, deren Vorhandensein nicht immer auf absichtlichen Zusatz zurückzuführen ist. Dergleichen Verunreinigungen bieten vor allen Dingen die Samen der Unkräuter, welche im Getreide vorkommen, dar und sind, wenn nicht in ganz erheblichen Mengen vorhanden, sehr schwer zu erkennen. Ihre Anwesenheit im Mehle bewirkt bisweilen eine eigentümliche Färbung (meistens bläulich, von Rhinanthocyan herrührend), einen unangenehmen, teils fade-süßlichen, teils scharf-bittern Geschmack, ist aber mit Ausnahme der Körner des *Taumellohls* nicht weiter nachteilig. Eine Methode zur Ermittlung der Bestandteile der letztern ist nicht bekannt, zumal das giftige Prinzip dieser Pflanze selber noch nicht hat isoliert werden können. Ein Mehl, welches sehr stark mit dem Mehle der *Taumelloh*körner verunreinigt ist, nimmt nach dem Ausziehen mit Kornbranntwein (35°) eine grünliche Farbe an, während ein von solchem Mehle gebackenes Brot violett gefärbt erscheint und einen scharfen, kratzenden Geschmack annimmt. Im allgemeinen ist das Vorkommen von *Lolchfrüchten* zwischen Roggen und Weizen nicht wahrscheinlich. Nach Mitteilung von A. E. VOGEL sind *Wicken-* (incl. Linsen, Schneckenklee, Platterbse u. a.) und *Kornradesamen*, als Abgesiebtes vom Getreide (Ausreuter), neuerdings Handelsartikel geworden. Ihr Mehl ist dem Getreidemehl oftmals beigemischt gefunden worden. *Wickenmehl* trägt ganz den Typus der Leguminosenmehle im allgemeinen, insbesondere wird die Säulenschicht (Trägerzellen) des Parenchyms unverkennbare Merkmale zur Erkennung darbieten; die Stärkekörner sind relativ groß, mit tiefen, oft kreuzförmigen Bauchrisen versehen und konzentrische Schichtung

zeigend. Das Mehl der Kornrade enthält sehr große, bucklig ästige, barock geformte, ungeheuer dickwandige Zellen der Epidermis, sowie fuß-, keulen- und schlauchähnliche Klumpen, zu welchen die äußerst kleinen rundlichen Stärkemehlkörnchen zusammengeballt sind.

Zur chemischen Prüfung bedient sich A. E. VOGEL einer Mischung von 95 Teilen (70%) Weingeist und 5 Teilen Salzsäure. Mit 10 ccm dieser Mischung werden 2 g Mehl unter sanftem Erwärmen durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen erscheint die überstehende Flüssigkeit bei reinem Roggen- und Weizenmehl fast farblos, bei reinem Gersten- und Hafermehl schwach gelb, bei Gegenwart von Kornrade, auch Taumelloch, orange-, bei Gegenwart von Wicken, auch Bohnen, rosen- bis purpurrot, bei Gegenwart von Wachtelweizen grün. Parallelversuche mit reinem Mehl sind zu empfehlen.

Sehr schädlich können größere Quantitäten von *Mutterkorn* im Mehle, resp. im Brote wirken. Für die Erkennung des Mutterkorns existieren verschiedene Methoden. Nach WITSTEIN entwickelt ein mutterkornhaltiges Mehl beim Erwärmen mit Kalilauge Trimethylamin, was an seinem eigentümlichen Geruche zu erkennen sein würde. Die Probe ist nicht entscheidend, weil auch in Zersetzung begriffenes Mehl diesen Geruch allein entwickelt. — JACOBY läßt Mehl (10 g) mit Alkohol entharzen und entfetten, schüttelt sodann mit Alkohol (10 g), dem (10—12 Tropfen) verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wird, tüchtig durch und läßt stehen; bei Gegenwart von Mutterkorn erscheint der Alkohol rötlich gefärbt. — Die schärfste Prüfung, welche gestattet, noch 0,01% Mutterkorn nachzuweisen, und welche ebenfalls auf die Abscheidung des Sklererythrins gegründet, ist die von E. HOFFMANN. Nach ihm werden 10 g Mehl, 20 g Äther und 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) gut durchgeschüttelt und nach 5—6stündiger Einwirkung filtriert; das Filtrat wird durch Nachwaschen des Mehles mit Äther auf 20 g gebracht. Dasselbe wird mit 15 Tropfen einer kalt gesättigten Natriumbikarbonatlösung geschüttelt, wodurch der Farbstoff des Mutterkorns in die Lösung geschafft wird, während Chlorophyllfarbstoffe im Äther gelöst bleiben. Die Lösung erscheint je nach dem Grade der Verunreinigung deutlich violett gefärbt. — C. H. WOLFF empfiehlt die spektroskopische Prüfung eines mit angesäuertem Äther (auf 15 g Äther 5 g *Mixtura sulfurica acida officin.*) hergestellten Auszuges von entfettetem Mehle durch einen mit feiner Messungsvorrichtung versehenen Apparat (Taschenspektroskop von ADAM HILGER-London) in 5 cm starker Schicht. Ist der Apparat so eingestellt, daß die Linien folgendermaßen zusammenfallen, Natrium  $D = 70$ , Kalium  $\alpha = 26$ , Kalium  $\beta = 219$ , so erscheinen zwei Absorptionsstreifen in Grün (90—99 und

112—122) und einer in Blau (145), sämtlich durchaus charakteristisch. Wendet man Auszüge von nicht entfettetem Mehle an, so erhält man Spektren der Chlorophyllfarbstoffe, die jedoch mit jenen weder zusammenfallen, noch verwechselt werden können. HOFFMANN hat vorgeschlagen, den Farbstoff mit einer geringen Menge Natriumbikarbonatlösung abzuscheiden und diese konzentriertere Lösung desselben zur spektroskopischen Beobachtung zu verwenden. Es ist jedoch zu bemerken, daß hierbei eine Verschiebung der Absorptionsbänder eintritt, insofern die beiden, bei Anwendung saurer Lösung im Grün erscheinenden Streifen nach Rot vorrücken; nach dem Übersättigen mit einer Säure erscheinen sie wieder an ihrem alten Platze.

Hier würde auch der verschiedenen Formen des *Brandes* zu gedenken sein. Die von denselben befallenen Getreidekörner erzeugen im Innern anstatt der Stärke Pilzsporen, welche durch ihre braune oder schwarze Farbe und ihre verschiedene Gestaltung leicht erkennbar sind. Brandige Körner sind leichter, als gesunde, und werden beim Reinigen und Umschäufeln des Getreides aus diesem entfernt.

Verfälschungen des Mehles mit *mineralischen Stoffen* sind in der Asche nachzuweisen. Als Verfälschungsmittel werden genannt: Sand, Schwerspat, Gips, Kalk, Kreide, Thon, Magnesit, Infusorienerde. Sand im Mehle verrät sich durch Knirschen beim Kauen des Mehles. Kreide und Magnesit werden beim Übergießen des mit Weingeist zum flüssigen Brei angerührten Mehles am Aufbrausen beim Zusatz von Säure erkannt. Ätzkalk verrät sich durch die stark alkalische Reaktion des wässerigen Breies. Gips, Schwerspat, Thonerde, Sand setzen sich beim Durchschütteln des Mehles mit Chloroform zu Boden, während das Mehl selbst an die Oberfläche steigt. Man schüttelt 2—3 g Mehl im Reagensglas mit 30—40 ccm Chloroform, setzt 40—50 Tropfen Wasser zu und läßt einige Zeit stehen (CAILLETET). Infusorienerde erkennt man unter dem Mikroskop an den Kieselpanzern der Diatomeen. Alle mineralischen Substanzen findet man in der Asche, welche, wenn sie für Weizenmehl erheblich über 1%, für Roggenmehl über 2% beträgt, nach den Regeln der qualitativen und quantitativen Analyse zu untersuchen ist. Hierbei ist in Betracht zu ziehen, daß für diejenige Quantität Sand, welche von der Abnutzung der Mühlsteine herrührt, pro 100 kg Mehl 30 g, und für sehr kleiereiche Mehle ein höherer Aschegehalt im allgemeinen zu limitieren ist.

Bei längerer Aufbewahrung des Mehles (über ein Jahr) in Säcken bilden sich in demselben, nach BALLAND<sup>1</sup>, giftige

<sup>1</sup> Journ. Pharm. Chem. 1885.

Alkaloide aus dem Kleber. Wird ein solches Mehl mit Äther erschöpft, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Auszugs eine fettartige Substanz von saurer Reaktion, widerlichem Geruch und scharfem Geschmack. Wird dieser Rückstand mit warmem Wasser behandelt, so gibt das Filtrat mit NESSLERSchem Reagens, Eisenchlorid und Ferridcyankalium Alkaloidreaktionen. Mit Mehl zum Teige angerührt und genossen, übt derselbe tödliche Wirkungen auf kleine Tiere aus.

### Kunstmehl und Mehlpräparate.

Außer den eigentlichen Mehlen existiert eine Anzahl von Mehlpräparaten, welche teils nach ihrer Abstammung, teils nach ihrer Verwendung benannt sind. So die **Maizena**, welche aus dem innern, stärkemehltreicheren Teile der Maiskörner hergestellt wird, die **Révalessière** du BARRY, besonders stärkemehltreiches und aromatisiertes Mehl der Saubohne und der Wicke, die **Leguminose** HARTENSTEINS, präpariertes Bohnen- und Getreidemehl, KNORRSches und WEIBEAHNSches **Hafermehl**, NESTLÉSches **Kindermehl** u. a. m. Diese Mehle werden meistens mit dem Auftrage, den Nährwert festzustellen, resp. die Nährsubstanzen zu isolieren, zur Untersuchung eingereicht. Bei einzelnen dieser Mehle, insbesondere bei den Kindermehlen, ist durch eigentümliche, oft patentierte Behandlung ein Teil der Stärke in eine lösliche Modifikation gebracht, beziehungsweise in Dextrin und Traubenzucker übergeführt worden. Es ist daher bei der Analyse die Summe der wasserlöslichen, sowie der schwer löslichen Kohlehydrate zu ermitteln und einzeln anzugeben. Den Kindermehlen ist meistens ein starker Milchzusatz gegeben, um sie ihren speziellen Zwecken dienlicher zu machen. Wenn man 3 Teile Fett etwa 100 Teilen Milch entsprechend erachtet, so läßt sich aus der Fettbestimmung bei Kindermehlen ein Rückschluss auf das Quantum der dazu verwendeten Milch ziehen.

Die Prüfung würde sich zu erstrecken haben auf Ermittlung des Feuchtigkeitsgehaltes, des Gehaltes an Proteinstoffen, des Gehaltes an löslichen und schwerlöslichen Kohlehydraten, des Fettes und der Salze; bei letztern wird auch die Bestimmung der Phosphorsäure wünschenswert sein.

Der Feuchtigkeitsgehalt wird ermittelt durch Austrocknen einer gewogenen Quantität bei 110°.

Der Gehalt an Proteinstoffen wird nach der unter „Ermittlung des Nährgeldwertes“ (s. w. u.) beschriebenen Methode von STUTZER oder einfacher nach der KJELDALSchen Methode bestimmt.



selbst die Berechnung der Proteinsubstanz aus der vorausgegangenen Stickstoffbestimmung und bei letzterer wiederum die hier angeführte Methode verwerfen. Man wendet ein, daß die bisher allgemein als Multiplikator angewendete Zahl 6,25 einem richtigen Verhältnisse nicht entspreche, und daß die WILL-VARRENTTRAPP-PÉLIGOTSche Methode stets zu niedrige Verbrennungsergebnisse gebe. Einzelne verlangen die Anwendung der volumetrischen (DUMASchen) Methode, andre verlangen ein Verfahren, nach welchem Feuchtigkeit, Fett, Salze, Kohlehydrate direkt, und die Proteinstoffe durch die Differenz bestimmt werden. Erfolgt eine derartige Anweisung von Privaten, so hat sich der Nahrungsmittel-Chemiker dieser natürlich zu fügen; der Amts-Chemiker hat sich von Lieferanten keine Vorschriften machen zu lassen, sondern arbeitet nach derjenigen Methode, welche er für die zweckdienlichste hält, hat aber, wenn Differenzen zu erwarten sind, die von ihm angewandte Methode in seinem Gutachten ausdrücklich zu verzeichnen.

Die Bestimmung der Kohlehydrate kann (nach GERBER und RADENHAUSEN) derart ausgeführt werden, daß das trockene, fettfreie Mehl mit 50prozentigem Weingeist 10 Stunden lang ausgezogen, mit Hilfe der Wasserluftpumpe abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wird, um die Lösung der Proteinkörper zu verhüten. Ein Teil des Filtrates wird zur völligen Trockene eingedampft und hieraus, nach Abzug der Asche, die Menge der löslichen Kohlehydrate auf das Ganze berechnet. Das Unlösliche wird in einem Kolben mit salzsäurehaltigem Wasser (1:10) drei Stunden lang im Dampfbade erhitzt, filtriert, alkalisch gemacht und auf ein bestimmtes Volumen (bei Anwendung von 2—3 g Mehl auf 1000 ccm) gebracht. Ein aliquoter Teil dieser invertierten Lösung wird mit FEHLINGScher Lösung titriert und bei der Berechnung für 108 Traubenzucker 99 Stärke eingesetzt. — Diese Methode ist zweifellos äußerst sauber und bequem, abgesehen davon, daß man zwei Verbrennungen erspart, nur darf man sich dem Glauben nicht hingeben, daß 50prozentiger Weingeist dasjenige lösen könne, was kochendes Wasser zu lösen vermag; man wird für die löslichen Kohlehydrate daher stets eine zu niedrige Zahl erhalten. Nach STUTZERS Untersuchungen (siehe auch: „Bestimmung des Nährgeldwertes“) haben die bekannten Kindermehle folgende Zusammensetzung:

	Verdauliches Eiweiß	Fett	Kohlehydrate	Wasser	Mineralstoffe mit P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
NESTLESches Kindermehl	9,90%	5,16%	79,30%	4,17%	1,47%	0,411%
WAHLS „	1,88	1,28	86,37	10,14	0,33	0,143
FAUST u. SCHUSTERS „	9,15	5,07	77,01	6,59	2,17	0,509
LÖFFLUNDS Kindernahrung	3,33	—	60,88	34,25	1,54	0,514
TIMPES Kraftgries	5,25	2,93	84,76	6,11	0,95	0,467
LIEBES Nahrungsmittel in löslicher Form	3,51	—	70,65	24,48	1,36	0,298
WEIBEZAHNS präp. Hafermehl	9,13	7,10	72,51	10,32	0,95	0,586
KNORRS „	9,78	5,73	72,64	10,61	1,24	0,673

Die Analysen dieser wenigen, in Deutschland weit und breit Anwendung findenden Kindermehle dürften zur Genüge beweisen, daß der Nährwert derselben, namentlich in bezug auf ihren Gehalt an verdaulichem Eiweiß, sehr wechselt, und bei vielen das Verhältnis zwischen Eiweiß und den übrigen Nährstoffen sehr unvorteilhaft ist, indem die Kohlehydrate gegenüber den Eiweißstoffen zu sehr vorherrschen.

1 Kilo Fett hat ungefähr denselben physiologischen Nährwert, wie 1,7 Kilo Kohlehydrat. Multipliziert man die Menge des Fettes mit 1,7 und addiert die erhaltene Zahl zu den Kohlehydraten hinzu, so erhält man als Summe die physiologisch vorhandene Menge der nicht-eiweißartigen organischen Nährstoffe, welche zum Eiweiß in einem bestimmten Verhältnis stehen müssen. Dieses „Nährstoff-Verhältnis“ (s. S. 105 Z. 3 u. 4 v. u.) ist in der Frauenmilch ungefähr 1 Eiweiß:6,8 Nichteiweiß, und sind alle diejenigen Kindermehle unzweckmäßig zusammengesetzt, welche ein wesentlich weiteres Nährstoffverhältnis enthalten, falls das Kindermehl „ein vollständiger Ersatz der Muttermilch“ sein soll, wie es häufig in Reklamen heißt. Gibt man dagegen den Kindern ein Gemisch von Kuhmilch, welche ein Nährstoffverhältnis von ungefähr 1:4 hat, gleichzeitig mit einem Kindermehl von reichem Gehalt an Kohlehydraten, so wird sich durch diese Mischung eine Nahrung von dem Nährstoffverhältnis 1:5—6 herstellen lassen. Selbstverständlich kann unter diesen Umständen der Fabrikant des Kindermehls keinen Anspruch darauf machen, daß sein Fabrikat die Muttermilch zu ersetzen vermöge, sondern es dient nur, mit Wasser und Kuhmilch gemischt, zur Bereitung eines der Muttermilch im Nährwerte ähnlichen Nahrungsmittels. Wünschenswert wäre es, daß die Fabrikanten von Kindermehl sich entschlossen, ihren Präparaten einen Minimalgehalt von verdaulichem Eiweiß, Fett, Kohlehydraten und Phosphorsäure zu garantieren und diesen Minimalgehalt auf der Etikette oder im Prospekt angeben.

Zu den Mehlpräparaten gehören auch *Nudeln*, *Maccaroni* und ähnliche Nahrungsmittel, die meistens eine schöne gelbe Farbe besitzen. Wenngleich Pikrinsäure in größeren Mengen sich durch ihren bitteren Geschmack verraten würde, so würden doch kleinere Mengen sich dieser Beobachtung entziehen. Giftiger, als die Pikrinsäure ist das Dinitrokresol (Saffran-surrogat). FLECK gibt zur Ermittlung beider folgende Anleitung: Das gefärbte Mehlprodukt wird entsprechend zerkleinert mit Alkohol extrahiert, die Lösung filtriert und abgedampft. Das erhaltene Extrakt wird nun mit einigen Kubikzentimeter reiner 10prozentiger Salzsäure erwärmt, hierauf erkalten gelassen und in die Abdampfschale ein Zinkstab gelegt. Durch die Salzsäure wird Pikrinsäure sofort, Dinitrokresol nach kurzer

Zeit entfärbt. Sobald nun die Salzsäure durch das Zink gebunden wird, entsteht nach einer halben bis zwei Stunden bei Gegenwart von Pikrinsäure eine blaue, bei Dinitrokresol eine blutrote Färbung.<sup>1</sup>

### Backwaren.

Man könnte die Backwaren einteilen in Brot und Kuchen, und würde unter ersterem dasjenige Gebäck verstehen, welches aus Mehl und unwesentlichen Zusätzen (Kümmel, Salz) bereitet, uns als Nahrungsmittel dient, während unter letzterem Backwaren zu verstehen sind, welche wesentliche Zusätze (Fett, Eier, Zucker) erhalten haben und als eigentliche Genußmittel zu bezeichnen sind.

**Brot.** Man verwendet zum Brotbacken ebensowohl kleiefreies Mehl, als Mehl aus ganzen Körnern und unterscheidet bei beiden Brotarten gesäuertes von ungesäuertem Brote. Ungesäuertes Brot aus kleiefreiem Mehle sind die Biskuites, welche jedoch eigentlich schon mehr den Kuchen beizuzählen sein dürften; gesäuertes Brot aus kleiefreiem Mehle ist unser gewöhnliches Weifs- und Schwarzbrot. Ungesäuertes Brot von ganzem Korn ist das Grahambrot, sowie das LIEBIGSche Schrotbrot (in welchem Bikarbonat und Salzsäure als Lockerungsmittel dienen); gesäuertes oder halbgesäuertes Brot aus ganzem Korn ist der Pumpernickel. — Wenn wir fernerhin generell von Brot sprechen, so meinen wir damit das tägliche, sogenannte Weifs- und Schwarzbrot.

Die Veränderung, welche der Brotteig beim Gärungs- und Backprozess erleidet, sind maßgebende Momente für die Beurteilung des Brotes. Die Stärke quillt auf, wird verkleistert, wasserlöslich, teilweise aber in Dextrin und in Röstprodukte (Bitterstoff Assamar) übergeführt, welche vorzugsweise in der Rindenschicht konzentriert sind. Der Zucker des Mehles wird unter dem Einfluß der in der Hefe enthaltenen Spaltpilze in Kohlensäure und Alkohol verwandelt, welche teils beim Aufgehen des Teiges, teils beim Backen entweichen und die poröse Beschaffenheit des Brotes verursachen. Ein Teil des Alkohols wird in Essigsäure, ein Teil des Stärkezuckers in Milchsäure verwandelt. Die Säuerung schreitet um so weiter vorwärts, je länger die Gärung hingehalten wird, und beträgt etwa so viel, daß die in 100 g Brot enthaltene Säuremenge 0,9—0,13 g Ammoniak zur Sättigung bedürfen würde. — Die Proteinsubstanzen, resp. der Kleber, gehen mit der aufge-

<sup>1</sup> *Rep. f. anal. Chem.* 1886. S. 649.

quollenen Stärke eine so innige Vereinigung ein, daß sie von dieser kaum mehr zu isolieren sind. Ein Teil bleibt löslich, ein anderer wird unlöslich. Die Verteilung selbst ist eine ungleiche, da der lösliche Teil der Rinde doppelt soviel Stickstoff enthält, wie der lösliche Teil der Krume. — Fett und Salze gehen unverändert in das Brot über. Der Wassergehalt des Brotes ist verschieden, insofern die Krume viel reicher daran ist als die Kruste.

Eine vollständige Analyse des Brotes, d. h. die Zerlegung desselben in Wasser, Stickstoffsubstanz, Dextrin, Gummi, Stärke, Zucker, Fett und Salze dürfte kaum je verlangt werden. — Zur Beurteilung der Güte und Reinheit dienen folgende Momente. Die Oberfläche des Brotes soll glänzend, bei Weizenbrot hellbraun, bei Roggenbrot dunkelbraun sein. Die Rinde sei ganz geschlossen, ohne Risse, knusperig, nicht zu stark, nicht von bitterem Geschmacke, allmählich und ohne Unterbrechung in Krume übergehend. Das Brot selbst muß beim Durchschneiden einen angenehmen, einladenden Geruch entwickeln und einen eben solchen, aber weder bitteren, noch sauern Geschmack haben. Die Krume soll möglichst weiß sein, ein durch und durch gleichmäßig feinporiges Gefüge haben; sie soll keine Schliffflächen (Wasserstreifen), keine großen Löcher, keine bunten Flecke zeigen; sie soll elastisch sein, keine Mehlklümpchen enthalten und, gekaut, nicht knirschen (Sand). Zusatz von Kartoffelmehl macht die Krume feucht und schmierig, Gerstenmehl macht sie hart und trocken, den Geschmack grob.

Der Wassergehalt des frischen Brotes beträgt 45—50%; derselbe nimmt beim Lagern des Brotes ab, geht auf 15% herab und wird abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Feuchtes Brot liefert einen vorzüglichen Boden zur Schimmelbildung aller Art. Der am meisten bekannte Pilz von den auf Brot vorkommenden ist *Penicillium glaucum*; ein anderer Pilz mit orangeroten Köpfen ist *Oidium aurantiacum*. Das sogenannte Wunderblut, rote Tropfen, welche bisweilen auf Brot (auch auf Hostien) aufgetreten sind und alle Reaktionen des Anilinrotes zeigen, sind als Zersetzungsprodukte der stickstoffhaltigen Bestandteile des Brotes aufzufassen, welche durch die physiologische Thätigkeit des *Micrococcus prodigiosus* COHN bewirkt werden, und in welchen diese selbst farblosen Vibrionen leben.

Die Prüfung des Brotes hat zu umfassen: die Feststellung der allgemeinen physikalischen Eigenschaften, die Ermittlung des Verhältnisses zwischen Rinde und Krume, die Ermittlung des Wassergehaltes, des Kleiegehaltes und die Untersuchung der Asche.

Behufs der Ermittlung des Verhältnisses zwischen Rinde und Krume müssen ovale Brote durch Kreuz- und Querschnitt gevierteilt werden, während bei runden Broten radiale Teilschnitte genommen werden können. Von einem dieser Teilschnitte wird die Kruste, soweit sie sich durch Bräunung und dichteres Gefüge als solche zu erkennen gibt, abgeschält, gewogen und prozentisch berechnet; in derselben Weise wird das Verhältnis der Krume zum ganzen Brote ermittelt. Feste Grenzzahlen existieren für dieses Verhältnis nicht; es pflegen aber auf einen Teil Rinde zwei Teile Krume zu kommen.

Auch der Wassergehalt wird für Rinde und Krume einzeln bestimmt. Man schneidet eine große Scheibe aus der Mitte des Brotes heraus, teilt dieselbe durch Kreuz- und Querschnitte in Viertel, schält eines derselben, zerkleinert Rinde und Krume und trocknet einzeln im Trockenkasten bei ganz langsam steigender Temperatur bis  $110^{\circ}$  so lange, bis nach mehrstündigem Erhitzen Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Dann wird nach dem Erkalten neben Chlorcalcium gewogen, und berechnet.

Behufs Ermittlung der Kleie werden 100 g Brot wiederholt und längere Zeit mit heißem Wasser ausgezogen, resp. im Dampfbade erhitzt. Man koliert durch ein Haarsieb und wiederholt diese Operation so lange, bis die Flüssigkeit klar abfließt; der Rückstand wird bei  $110^{\circ}$  getrocknet und gewogen.<sup>1</sup> 100 Teile trockene Hülsen entsprechen 200 Teilen Weizen- und 269 Teilen Roggenkleie. Gutes preussisches Kommisbrot enthält nicht über 3% Kleie (W. LENZ).

Die Einäscherung geschieht am besten in Muffel und zwar mit mindestens 50 g Brot. Wenn die Masse anfängt stark zu kohlen, nimmt man sie heraus, zerreibt sie, läßt eine halbe Stunde an der Luft stehen und erhitzt von neuem. Die Asche ist durch Auswaschen mit 60% Weingeist vom Kochsalze zu befreien, nochmals leicht zu glühen und nach dem Erkalten zu wägen. Der Normalgehalt ist für Weizenbrot 0,6—0,8%, für Roggenbrot 1,2—2%. Wird ein erheblich höherer Aschegehalt gefunden, so sind mineralische Verunreinigungen vorhanden; diese sind durch die qualitative und quantitative Analyse der Asche näher zu ermitteln.

Beimischungen fremder Mehlsorten sind im Brote durch Aufweichen der Krume im Wasser und mikroskopische Prüfung zu ermitteln; absolut zuverlässige Resultate sind oft nicht zu erlangen. Bisweilen kommt Brot vor, welches entweder durch und durch violett oder von blauen Flecken durchsetzt ist.

<sup>1</sup> WETZEL und VAN HEES, *Arch. d. Pharm.* Bd. 67. S. 284.

Diese Färbung rührt von Rhinantocyan, einem in den Samen des *Melampyrum arvense* L. (auch in andern *Melampyrum*-, *Alectorolophus*-, *Euphrasia*-, *Pedicularis*- und *Rhinanthus*-arten) vorkommenden Farbstoffe her. Ein mit Salzsäure versetzter alkoholischer Auszug des Brotes zeigt beim Erkalten eine deutlich grüne Farbe, welche noch intensiver bei der Behandlung des Mehles hervortritt, aus welchem das Brot gebacken wurde.

Was die Anwesenheit gesundheitsschädlicher oder giftiger Stoffe anbelangt, so werden zunächst diejenigen in Betracht zu ziehen sein, welche erfahrungsgemäß hier und da zum Brotbacken Verwendung finden. Es sind das Pottasche, welche zum Treiben benutzt wird, Alaun, Kupfer- und Zinksulfat, welche muffiges Mehl aufbessern und weißeres Brot geben sollen (nur beim Weizenbrot). Indessen dürfte die Verwendung dieser Stoffe wohl nur in England vorkommen, während man sich bei uns damit begnügt, den Sauerteig in kupfernen Gefäßen aufzubewahren.

Pottasche ist in der Asche zu erkennen einmal am Mehrgewicht, sodann an der Kohlensäureentwicklung beim Übergießen mit Säure; endlich an der stark ausgeprägten alkalischen Reaktion des wässerigen Ascheauszuges.

Behufs Ermittlung von Alaun macht man einen Aufguß von frisch geschnittenen Blauholzspänen mit Methylalkohol (1:20), digeriert acht Stunden, filtriert und vermischt 10 ccm dieser Tinktur mit 150 ccm Wasser und 10 ccm gesättigter Ammonkarbonatlösung. Nachdem eine Scheibe des Brotes 6 bis 7 Minuten in dieser Flüssigkeit gelegen hat, wird sie sanft ausgepresst und beiseite gelegt. War mehr als 0,03% Alaun vorhanden, so nimmt das Brot nach ein bis zwei Stunden eine deutlich blaue Farbe an.<sup>1</sup> Wird das Brot nicht blau, so war kein Alaun vorhanden; eine Blaufärbung kann jedoch auch durch Eisen-, Kupfer- und Magnesiumsalze hervorgerufen werden. Es wird in dem Falle die Ascheanalyse notwendig. Die Asche von 100 g Brot wird mit Salzsäure zur Trockene verdampft, um Kieselsäure unlöslich zu machen; man nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser, filtriert, übersättigt mit reiner Kalilauge, filtriert wiederum, säuert mit Salzsäure an, fällt mit Ammoniak, setzt etwas Essigsäure zu, kocht auf und filtriert. Das auf dem Filter verbleibende Aluminiumphosphat (gemengt mit einer unwesentlichen Spur Eisenphosphat, die unberücksichtigt bleibt) wird geglüht und gewogen; 122,5 Aluminiumphosphat entsprechen 474,6 Kalialaun.<sup>2</sup> Oder man löst den

<sup>1</sup> HORSLEY, *Chem. News*, durch ROB. BIRNBAUM, *Das Brotbacken*.

<sup>2</sup> DUPRÉ, *Chem. News*. Bd. 29. S. 233.

Niederschlag in Salpetersäure, fällt Phosphorsäure mit molybdän-saurem Ammoniak und aus dem Filtrat die Thonerde mit Ammoniak. Nach WELBORN wird die Asche mit Wasser und wenig Salzsäure angerührt, auf den Dialysator gebracht und nach 24 Stunden das Dialysat mit Ammon und Natriumphosphat auf Thonerde geprüft (waschen, trocknen, wägen). In einem aliquoten Teil wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers geschieht durch Elektrolyse<sup>1</sup>. 100 g Brot werden mit ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden lang maceriert, dann bis zur Verkohlung erhitzt und in Muffel eingeäschert. Die Asche wird mit Salpetersäure aufgenommen, unter Zusatz von Schwefelsäure konzentriert, mit Wasser verdünnt und aus dem in eine Platinschale gebrachten Filtrat das Kupfer durch eingesetztes Zink ausgefällt. Von dem gut ausgewaschenen, gewogenen Kupfer entsprechen 63,4 Teile 294,4 Teilen des Sulfates. Übrigens kommen Spuren von Kupfer nicht bloß im Mehle, sondern auch in vielen andern Nahrungsmitteln natürlich vor und bilden einen integrierenden Bestandteil menschlicher und tierischer Organe.

Von VOHL ist früher nachgewiesen, daß durch das Heizen des Backofens mit altem angestrichenen oder kyanisierten Holze sehr wohl Metallvergiftungen des Brotes bewirkt werden können, und ist die Verwendung solcher Hölzer für genannten Zweck in einzelnen Ländern polizeilich verboten.

Der Nachweis des Mutterkorns endlich ist derart zu führen, daß 30 g grüblich zerkleinerte, nicht getrocknete Brotkrumen mit 40 g Äther und 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 24 Stunden lang maceriert werden; das Filtrat wird auf gesättigte Natriumbikarbonatlösung geschichtet, worauf, wenn Mutterkorn vorhanden, eine schöne violette Zonenreaktion entsteht. Die saure ätherische Lösung ist ebensowohl, wie die nach dem Durchschütteln wieder geklärte, wässrige, alkalische Lösung zur spektroskopischen Prüfung, wie bei Mehl angegeben, geeignet.

Für die Untersuchung von **Kuchen** und **Konditorwaren** gilt allgemein dasselbe, was für Brot gesagt ist. Das Backwerk muß gar sein, keine schliffigen Streifen zeigen; der Aschegehalt muß normal sein. Ob ranziges Fett verwendet ist, erfährt man durch Ausziehen mit Äther und Bestimmung der Säuregrade, wie bei Butter angegeben. Die Asche von gewissen Kuchen-gattungen (Pfefferkuchen) wird sich durch einen sehr hohen Gehalt an Kalisalzen auszeichnen. Bei diesen hat Pottasche als Lockerungsmittel Verwendung gefunden. Ein Teil der

<sup>1</sup> DONNY, *Compt. rend.* Bd. 47. S. 562.

Kohlensäure wird durch die bei der Gärung gebildeten Säuren ausgetrieben, bei der Einäscherung jedoch teilweise regeneriert. An diesen Backwaren ist der Zusatz nicht zu monieren, weil die Bereitung des Pfefferkuchenteiges männiglich bekannt ist, somit angenommen werden muß, daß der Käufer damit einverstanden sei. Das Hauptaugenmerk ist aber auf die Farben zu richten, mit welchen Kuchen und Zuckerwerk bemalt sind. Oftmals werden die Farben selbst zur Prüfung eingeliefert, oft aber auch bloß einige Stückchen Kuchen. Über die Verwendung der Farben selbst wolle man das betreffende Kapitel, § 1, nachsehen. Giftige Metallfarben wird der Chemiker überall leicht erkennen. Die Untersuchung von Anilinfarben auf Arsenik ist jedoch nicht immer gleich leicht, besonders wenn nur wenig Material vorliegt. Wir geben für diese Zwecke folgende Anweisung. Man übergieße 0,1—0,3 g des fraglichen Farbstoffes mit der 25—30fachen Menge officineller verdünnter Schwefelsäure, setze ein Körnchen schwefligsaures Natron zu und verdampfe bei gelinder Wärme, bis der Geruch von schwefliger Säure verschwunden ist. Der Rückstand wird in wenig officineller reiner Salzsäure gelöst, in ein Kölbchen gebracht und unter Zufügen eines Stückchens Paraffin, um das Aufstossen zu verhindern, nachdem das Kölbchen durch ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr mit einer, gutes Schwefelwasserstoffwasser enthaltenden, Vorlage verbunden ist, abdestilliert. Das Verbindungsrohr darf nicht in das Schwefelwasserstoffwasser eintauchen, sondern muß einen Millimeter über dessen Oberfläche ausmünden. War Arsen vorhanden, so geht es als Chlorarsen über und bewirkt in der Vorlage einen flockigen, gelben Niederschlag von Schwefelarsen, dessen Identität nochmals geprüft werden kann.

Zum Bemalen der Kuchen werden neuerdings pastöse Niederschläge, zum Färben des Marzipans pulverförmige Farbstoffe in den Handel gebracht, welche in Paris und in der Schweiz fabriziert werden und absolut giftfrei sind. Die Pasten sind teilweise Thonerdeniederschläge von Teerfarben (Eosin- und Fluoresceïnlacke), teilweise auch von Pflanzen- und Tierfarbstoffen, teilweise aber auch einfach verdickte Auszüge von vegetabilischen Substanzen. Die staubförmigen Farben sind auf ihre nähere Zusammensetzung noch nicht untersucht; ihre Fabrikation, sowie die der pastösen Farben, gilt als Geheimnis, das von den Fabrikanten streng gehütet wird.

Die Lösungen vegetabilischer Farbstoffe werden durch Chlor, die Lösungen der Teerfarbstoffe größtenteils durch Säuren entfärbt. Leitet man Schwefelwasserstoff in diese vorher stark abgestumpften Lösungen, so erhält man häufig voluminöse, gelbe, grünliche und fleischfarbene Niederschläge; dieselben erweisen sich jedoch bei näherer Prüfung als schwefel-

haltige, organische Substanz. Bei der Untersuchung der pastösen Farben könnte es passieren, daß man statt giftfrei präparierter Konditorenlacke reine Teerfarbstoffe, welche auch in pâte verkauft werden, erhielte. Man würde bei diesen sein Augenmerk auf das Vorhandensein von Jod und Brom zu richten und auf deren Abscheidung Bedacht zu nehmen haben. Die Anwendung von Pikrinsäure verbietet deren Bitterkeit; wo so wenig vorhanden ist, daß der Geschmack nicht mehr alteriert wird, dürfte auch deren Schädlichkeit in Zweifel zu ziehen sein.

Die Ermittlung giftiger Farbstoffe ist überall, wo solche in Mengen vorliegen, mit Schwierigkeiten nicht verknüpft. Dort aber, wo nur einige Pinselstriche stark verdünnter Lösungen in getrocknetem Zustande zur Disposition stehen, wird ein Nachweis selten oder nie gelingen. Will man also wirklich Resultate erzielen, so hat man von Anfang an auf Einlieferung größerer Mengen einer bemalten oder gefärbten Ware zu dringen; man versäume aber bei der Abgabe des Gutachtens nie, den quantitativen Befund genau mit anzugeben.

Ein merkwürdiger Vergiftungsfall, den wir glauben, nicht unerwähnt lassen zu dürfen, kam uns mit einem mandelhaltigen Gebäck vor. Es war ein sogenannter Königskuchen, nach dessen Genuß eine ganze Familie, die Kinder sehr schwer, erkrankt war. Zu dem Kuchen war eine so große Menge bitterer Mandeln verwendet worden, außerdem aber noch Rosen- und Pfirsichkernwasser, daß der Nachweis der Blausäure im Destillat mit größter Leichtigkeit geführt und die Erkrankungsursache dadurch aufgeklärt werden konnte.

---

### Hefe.

Die Prefshefe bildet als Lockerungsmittel einen verbreiteten Handelsartikel. Man gewinnt sie fabrikmäßig durch Ansetzen konzentrierter, geläuterter Maischen mit Mutterhefe, Abschöpfen, Auswaschen und Pressen. Man unterscheidet im Gärungsgewerbe Ober- und Unterhefe, besonders in der Bierbrauerei; beide sind Spielarten derselben Spezies (*Saccharomyces cerevisiae*). Erstere erscheint in gärenden Flüssigkeiten, deren Temperatur bei über 15° liegt. Die Zellen sind meist eiförmig, länglich gestreckt und zu kettenartigen Gebilden untereinander vereinigt, welche wieder längere Seitenketten aussenden. Die Gärung verläuft vielfach schnell und stürmisch, die Hefe wird durch die entweichende Kohlensäure an die Oberfläche der

Flüssigkeit emporgebracht. Die Unterhefe entwickelt sich bei geringeren Temperaturen. Die Gestalt ihrer Einzelzellen nähert sich der Kugelform; die Zellverbände sind wenigzellig, die einzelnen Zellen locker nebeneinander liegend, die gestreckte Form fehlt. Die Hefe bleibt am Boden liegen und arbeitet träge, weshalb die Gärung langsam verläuft. In gärender Branntweinmaische sind beide Arten der Hefe enthalten, indessen überwiegt die Oberhefe, auf deren Kultivierung in Hefefabriken auch das Hauptgewicht gelegt wird. —

Die Trockensubstanz der Hefe (bei 100° erhalten) zeigte folgende Zusammensetzung:

	Oberhefe nach MITSCHERLICH	Unterhefe nach WAGNER
Kohlenstoff	47,0 %	52,5 %
Wasserstoff	6,6	7,2
Stickstoff	10,0	9,7
Sauerstoff	35,8	} 30,6
Schwefel	0,7	

Beim Verbrennen der Hefe hinterbleiben 7,5% Asche, welche durchschnittlich folgende Zusammensetzung besitzt:

Kali	31,521 %	Eisenoxyd	2,734 %
Natron	0,771	Schwefelsäure	5,046
Kalk	2,395	Phosphorsäure	53,443
Magnesia	3,772		

(BÉCHAMP.)

Die Hefe muß, wenn sie gut sein soll, unter dem Mikroskop grobe durchsichtige Zellen zeigen und darf fremde Körper nicht enthalten. So, wie sie im Handel vorkommt, enthält sie stets grobe Mengen (50—75%) Wasser, oft auch eine nicht unerhebliche Menge Stärkemehl (5—20%) beigemischt; selten erhält man Hefe ohne Stärkemehlzusatz. Man ermittelt den Wirkungswert einer Hefe dadurch, daß man 5 g Hefe in 400 ccm 10prozentiger Zuckerlösung fein zerteilt, im mit Chlorcalciumrohr versehenen Kolben 24 Stunden lang bei 30° gären läßt und, nachdem man Luft durchgesogen, durch Wägung des Apparates den Verlust an Kohlensäure feststellt. (Man kann auch durch Destillation die Menge des gebildeten Alkohols bestimmen und auf Kohlensäure umrechnen.) 5 g reine Getreidepreßhefe pflegen ca. 15—18 g Kohlensäure zu liefern. Da es neuerdings Sitte geworden ist, die Wirksamkeit der Hefe in Prozentgraden (Triebkraft) auszudrücken, so geht man bei der Berechnung von dem Erfahrungssatz aus, daß nach der angegebenen Methode die reinste Hefe aus 40 g Zucker 20 g Kohlensäure abzuscheiden vermag, und es würde daher eine Hefe, welche 16 g Kohlensäure abgeschieden hätte,

$$20 : 16 = 100 : x$$

$$x = 80$$

80 Prozente oder Grade Triebkraft besitzen.

Im Laboratorium der landw. chem. Versuchsstation in Wien wird folgende Methode von E. MEISSL in Anwendung gezogen. Zur Ausführung der Untersuchung nach dieser Methode bereitet man sich vorerst durch Zusammenreiben ein inniges Gemenge von:

400 g Rohrucker-Raffinade  
 25 „ saur. phosphors. Ammoniak  
 25 „ „ „ Kali

und richtet sich ferner ein leichtes kleines Kölbchen von etwa 70—80 ccm Rauminhalt vor, das mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, dessen längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht, und dessen kürzerer während der Gärung durch eine Kappe oder kleinen Stöpsel verschlossen ist. Die zweite Bohrung dient zur Aufnahme eines kleinen Chlorcalciumröhres. In das Kölbchen wiegt man 4,5 g des obigen Zuckergemisches und löst dasselbe in 50 ccm Trinkwasser. In diese Lösung bringt man nun genau 1 g der fraglichen Hefe und verteilt diese durch Umschütteln und Rühren mit einem Glasstäbchen soweit, daß keine Klümpchen mehr sichtbar sind. Das Kölbchen samt Inhalt wird hierauf gewogen, dann in Wasser von 30° C. eingestellt und auf dieser Temperatur durch 6 Stunden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, der Stöpsel vom rechtwinkelig gebogenen Glasrohr abgenommen und, um die Kohlensäure zu verdrängen, während einiger Minuten Luft durchgesogen. Schließlich wird das Kölbchen samt Inhalt wieder gewogen; der Gewichtsverlust ergibt die durch die Gärung gebildete Kohlensäure. Um die von verschiedenen Hefesorten entwickelten Kohlensäuremengen und damit die Triebkraft sofort vergleichen zu können, werden diese in Prozenten der von einer idealen Normalhefe unter denselben Verhältnissen erzeugten Kohlensäurequantität ausgedrückt, wobei unter Normalhefe eine solche verstanden wird, welche unter den gleichen Umständen aus 4,5 g Zucker-Phosphate-Gemisch bei 30° C. in 6 Stunden 1,75 g CO<sub>2</sub> abscheidet. Die Prozente Triebkraft ergeben sich demnach aus folgender Gleichung:

$$\text{Gefundene CO}_2 \times \frac{100}{1,75} = \text{Prozent Triebkraft.}$$

Die Resultate beider Methoden weichen unter einander ab; die erstangeführte liefert etwas höhere Zahlen, als die zuletzt beschriebene.

Eine abgekürzte Methode ist von M. HAYDUCK<sup>1</sup> veröffentlicht

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Spiritusindustrie. 1882. S. 226.

worden, welche für die erste Probe  $1\frac{1}{2}$  Stunden, für jede der folgenden aber nur  $\frac{1}{2}$  Stunde Zeit erfordert und vorzugsweise in Hefefabriken zur Anwendung gelangen soll. Zur Untersuchung stärkemehlhaltiger Hefensorten, sowie zur Bestimmung deren Handelswertes hat E. GEISSLER<sup>1</sup> folgendes Verfahren vorgeschlagen. Man rührt etwa 3—4 g Prefshefe sorgfältig mit Wasser an, verdünnt und erhitzt bis zur vollständigen Verkleisterung. Ist diese bewirkt, gibt man auf 150 ccm einige Tropfen, höchstens 0,5 ccm, der officinellen Salzsäure zu und erhitzt, ohne zu kochen, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Jod sich nicht mehr blau, sondern amarantrot färbt, alle Stärke also in Dextrin und Zucker verwandelt ist; hierbei hat sich auch der größte Teil der anorganischen Salze gelöst. Man wäscht erst mehrmals unter Absetzenlassen — da die zucker- und dextrinreiche Flüssigkeit sehr schlecht filtriert —, dann auf einem gewogenen Filter gründlich aus, trocknet und wägt. Die auf dem Filter zurückbleibende Hefe ist ziemlich weiß und vollkommen rein. Bestimmt man daneben Wasser und Asche für sich, so ergibt sich aus der Differenz der Stärkegehalt. Der Gehalt an Salzen beträgt durchschnittlich 2%; der Gehalt an reiner Hefe (trocken) beträgt 10—15%. Die Asche reiner Hefe besteht zur Hälfte aus Phosphorsäure. Als Verfälschungsmittel dient Gips, dessen Erkennung in der Asche leicht ist.

Da die Getreideprefshefe viel wirksamer, als Bierprefshefe, letztere somit minderwertig ist, so findet seitens der Händler häufig ein Vermischen der ersteren mit letzterer statt. Das Mikroskop läßt nur geringe Unterscheidungsmerkmale erkennen. Derartig gemischte Hefe bleibt aber nicht weiß und elastisch. Sie wird von außen nach innen zu grau und braun, bröcklig, und eine geübte Zunge vermag auch den Hopfenbitterstoff zu erkennen. Es wäre wünschenswert, weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin anzustellen.

---

### Bier.

Nach der Definition, welche die dem „Nahrungsmittelgesetze“ vom 15. Mai 1879 beigefügten Motive geben, sind Biere die durch weinige Gärung ohne Destillation erzeugten und noch in einem gewissen Stadium der Nachgärung befindlichen Getränke, zu deren Bereitung ausschließlich Gerste, Malz, Hopfen,

---

<sup>1</sup> *Pharm. Centrallh.* 1880. S. 456.

Hefe und Wasser Verwendung gefunden hat. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke sollen nur unter andern, sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen verkauft werden.

Die Fabrikation des Bieres zerfällt in drei Hauptoperationen, nämlich die Bereitung des Malzes, die Zurichtung der Würze und die Vergärung der letztern. Hinsichtlich des Malzes ist zu bemerken, daß oftmals Gerste sowohl als Malz zur Feststellung des Feuchtigkeitsgrades eingeschickt wird. Der Wassergehalt beträgt bei lufttrockener Gerste durchschnittlich 12%, bei Luftmalz 7%; junge Gerste hat bisweilen bis gegen 20% Feuchtigkeit. Man schrotet das betreffende Getreide auf einer Kaffeemühle und trocknet 3—5 g davon bei 110° bis zur Gewichtskonstanz aus. — Man unterscheidet je nach dem Verlaufe der Mälzerei Grünmalz, Luftmalz, Darmmalz (und Farbmalz). Durch die Keimung wird das Gerstenkorn aufgeschlossen; die dabei aus den Proteinstoffen entstehende Diastase führt das Stärkemehl in Dextrin und Zucker über. Das von den Keimen befreite geschrotete Darmmalz wird mit Wasser eingemaischt, um die Überführung der Stärke in Gummi und Zucker zu vollenden, gleichzeitig um die Lösung der Nährstoffe zu bewirken. Sobald mittels Jodlösung keine Stärke mehr in der Maische nachweisbar ist, wird die Würze von den Trebern abgelassen und mit Hopfen gekocht; hierbei werden, unter gleichzeitiger Konzentration der Würze, unter Beihilfe der Hopfengerbsäure, trübende Proteinkörper ausgeschieden. Die wiederum von den festen Teilen abgelassene (Stamm-) Würze wird gekühlt und nach der Abkühlung in Gärbottige gebracht, woselbst sie mit kleinen Quantitäten Hefe vermischt wird. Hier findet die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol statt; gleichzeitig wird neue Hefe gebildet, während Proteinstoffe ausgeschieden werden. Eine kleine Nachgärung findet noch auf den Lagerfässern statt, auf welche das Bier von den Gärbottigen abgezogen wird. Bezüglich der Gärung wird Ober- und Unterhefe und nach diesen obergäriges und untergäriges Bier unterschieden. Gewöhnliche Schankbiere, Weißbiere, Gose und die englischen Biere sind obergärige Biere, wogegen die sogenannten (echten und imitierten) bayrischen und Lager-Biere untergärige sind. Das Färben des bayrischen Bieres geschieht mittels geröstetem (Farbe-) Malz; der Stolz der böhmischen Brauer ist es, ein möglichst farbloses Bier (aus Grünmalz) zu liefern. Nach dem Grade ihrer Konzentration, richtiger mit Rücksicht auf ihren ursprünglichen Gehalt, die Stammwürze, kann man die Biere einteilen in Hausbier (Kovent; unter solchem wird auch wohl ein Getränk verstanden, welches aus zweitem Aufguß hergestellt worden ist), Schank-, Lager- und Exportbier. Sommer-

bier wird stets dicker eingebraut als Winterbier; Bockbier ist besonders stark gebrautes Bier. Extraktreiche Biere werden schwere, alkoholreiche werden starke genannt.

Ein gutes Bier soll absolut klar sein, Spiegel haben, vollmundig sein und aromatisch bitter schmecken; eine geübte Zunge muß ebensowohl die Süße des Malzextraktes, als das reine und feine Gewürz des Hopfens schmecken können. Es muß eine gewisse Menge Kohlensäure besitzen, deren langsames Entweichen einen dichten, kleinblasigen Schaum entstehen läßt, und soll beim Verschank die Temperatur des frischen Wassers haben (etwa 10°). Hinsichtlich seiner Zusammensetzung sollen die Einzelbestandteile in richtigem Verhältnisse vorhanden sein, und muß der Extraktgehalt den Alkoholgehalt stets um etwas übersteigen.

Die Untersuchung des Bieres hat sich zunächst auf die oben angeführten physikalischen Eigenschaften zu richten. Ist das Bier trübe, so filtriert man und bringt die trübenden Körper unter das Mikroskop. War das Bier unzulänglich vergoren, so wird man hier die charakteristischen Formationen des Hefepilzes (*Saccharomyces cerevisiae*) erkennen. Während die Zellen desselben, solange das Bier sonst gut ist, rundlich bis oval sind, nehmen dieselben bei beginnender Säuerung eine überwiegend ovale Form (*Saccharomyces exiguus* und *S. Pastorianus*) an und zeigen in saurem, verdorbenem Biere, auch hinsichtlich ihrer Anordnung, eine gleichmäßig langgestreckte Form; gleichzeitig bemerkt man das Auftreten von Essig- und Buttersäurebakterien. Eiweißstoffe werden oftmals durch zu große Abkühlung des Bieres abgeschieden und bilden gestaltlose Massen, welche bei kurzer Ruhe in wärmerer Temperatur wieder verschwinden. Eiweißstoffe (Kleber), welche durch Essigsäure in Lösung erhalten werden, scheiden sich beim Aufkochen infolge der Verflüchtigung der Säure ab und setzen sich gewöhnlich als schmierige Massen den Gefäßwänden an. Stärketrübung tritt bei unvollkommener Verzuckerung der Würzen ein. Bei Harztrübung findet man braungelbe amorphe Körperchen unter dem Mikroskop, welche sich in Äther, Alkohol und in Alkalien lösen.

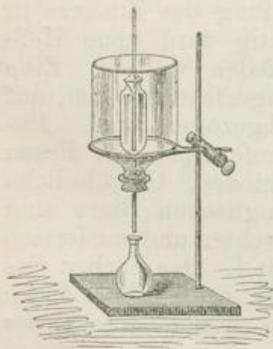


Fig. 57.  
Viskosimeter.

Die Zungenprüfung ist individuell. Die Farbe des Bieres läßt sich nach der SCHULTZESCHEN Skala bestimmen, man kann sich aber auch mit den in der Mineralogie üblichen Vergleichen behelfen.

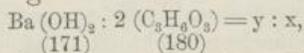
Die Vollmundigkeit wird auf Wasser = 1 bezogen und kann mittels des Viskosimeters ermittelt werden. Das letztere ist eine Pipette von 50 ccm Inhalt, deren Saugrohr in den Bauch derselben eingeschmolzen oder eingeschliffen ist und fast bis auf den Boden hinabreicht. Man füllt die Pipette, die man mit Wasser von gleichmäßiger Temperatur umgibt, mit Wasser von 15°, beobachtet, binnen wieviel Sekunden 25 ccm davon in einen untenstehenden markierten Kolben abfließen, und nimmt hierfür die Zahl 1 an. Wird die Pipette später unter denselben Umständen mit Bier gefüllt, so wird längere Zeit zur Auströpfung von 25 ccm erforderlich sein, als beim Wasser erforderlich war, und aus der sich ergebenden größern Zahl ist dann die Viskosität des Bieres leicht zu berechnen. Gesetzt, die Abflußzeit für Wasser wäre 300 Sekunden, die für ein fragliches Bier 430 Sekunden, so wäre die Rechnung:

$$300 : 430 = 1 : x$$

$$x = 1,43 = \text{Vollmundigkeit des Bieres.}$$

Die chemische, resp. zymotechnische Untersuchung des Bieres richtet sich auf die Ermittlung von Acidität, Extrakt, Alkohol und Asche; die Ermittlung des Kohlen säuregehaltes spielt eine nebensächliche Rolle.

Was die Acidität anbetrifft, so ist es bekannt, daß bei der Gärung neben Kohlensäure verschiedene fette Säuren (Bernstein-, Milch-, Essigsäure) entstehen und im Bier gelöst bleiben. Nach einem von V. GRIESSMAYER dem kaiserl. Reichsgesundheitsamte unterbreiteten Gutachten, welchem auch die freie Vereinigung bayrischer Chemiker beigetreten ist, soll ein bestimmter Säuregrad zulässig sein; die Säure soll mit Normalalkali bestimmt und als Milchsäure berechnet werden. Das Bier muß, wenn es dunkel ist, so weit verdünnt werden, daß der durch einen Überschufs von Alkali bewirkte Farbenwechsel deutlich beobachtet werden kann; ein teilweises Entfärben mit Spodium, welchem durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser das Karbonat entzogen wurde, ist ebenfalls unter Umständen nicht von der Hand zu weisen. Man verwendet als Indikator für helle Biere Phenolphthaleïn, für dunkle Hämäteïn, beobachtet auch wohl, wann ein herausgenommener Tropfen empfindliches Lackmuspapier nicht mehr rötet. Mehr zu empfehlen ist die Verwendung von  $\frac{1}{10}$ -Barytlösung, weil das aus den natürlichen Salzen entstehende Sulfat einen großen Teil des Farbstoffes mit niederschlägt und so die Endreaktion besser erkannt werden kann. Die Berechnung hat in dem Falle nach folgender Formel zu geschehen:



worin  $y$  die verbrauchte Menge Baryt,  $x$  die vorhandene Menge

Säure als Milchsäure gedacht, ausdrückt. Die Menge der gefundenen Säure ist auf den Extraktgehalt des Bieres zu beziehen; die Zahl, welche dieses Verhältnis ausdrückt, ist der Aciditätsquotient, das Verhältnis selbst die Relation. Dieselbe soll für Schank-(Dünn-)biere höchstens 2, für Lagerbier höchstens 4 betragen. Bei der Verwendung von Alkali ist die zur Sättigung von 100 ccm Bier gebrauchte Anzahl Kubikzentimeter Normalalkalilösung mit 0,09 (Milchsäure = 90) zu multiplizieren. Wären also beispielsweise 3 ccm Alkali verbraucht, so würden diese  $3 \cdot 0,09 = 0,27$  Milchsäure entsprechen. Wäre weiter der Extraktgehalt des Bieres 6%, so würde sich folgende Relation ergeben (Formel:  $E : L = 100 : x$ ):

$$6 : 0,27 = 100 : 4,5.$$

Das Bier würde also als zu sauer bezeichnet werden müssen. Im allgemeinen soll der Säuregehalt im Schankbier  $\frac{1}{50}$ , im Lagerbier  $\frac{1}{25}$  vom Extrakt nicht übersteigen. Mitunter ist es nötig, in verdorbenen Bieren den Gehalt an Essigsäure zu ermitteln. Es geschieht das nach der beim Kapitel „Wein“ für den gleichen Zweck angegebenen Methode durch Destillation des Bieres im luftverdünnten Raum, oder unter Zuführung von Wasserdämpfen. Normales Bier enthält nicht über 0,01% Essigsäure (meist nur die Hälfte); der qualitative Nachweis im Destillat genügt, um ein Verdorbensein des Bieres festzustellen. Bei *Weissbieren*, *Gose* etc., welche das Publikum nicht sauer genug bekommen kann, und die absichtlich zugesetzte Weinsäure, ja selbst Schwefelsäure enthalten, ist eine Aciditätsberechnung nicht angezeigt. Hier würde selbst der Nachweis von Hefe und sonstigen schwer verdaulichen Stoffen nichts nützen, um die Ungenießbarkeit festzustellen. Das Publikum wünscht diese Getränke so und denkt dabei: „Dicker Trank macht fette — Menschen.“

Die Bestimmung der Kohlensäure im Bier hat in den meisten Fällen keinen Zweck. Bier im Faß, woselbst es unter einem gewissen Druck von Kohlensäure lagert und mit derselben imprägniert ist, muß natürlich einen höhern Kohlensäuregehalt besitzen, als solches, welches gut vergoren, mehrmals umgefüllt ist und nun verschänkt wird. Den Druck, unter welchem Bier in Gebinden oder Flaschen steht, mißt man mit Hilfe kleiner Manometer, welche mit einem Korkzieherrohr versehen sind, das durch den Verschluss des Gefäßes hindurch gebohrt wird. Es ist aber hierbei zu beachten, daß der Druck nicht von Kohlensäure allein, sondern in Gemeinschaft mit der bereits vorhanden gewesenen Luft ausgeübt wird. Bier, wie es kredenzt oder in Flaschen verkauft wird, pflegt durchschnittlich 0,10- bis 0,25% Kohlensäure zu enthalten; hat es weniger

Tabelle  
zur Ermittlung des Extraktgehaltes klarer Dekoktions- und Infusionswürzen  
und entalkoholter Bierextraktlösungen.

Wenn 1 cem titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extrakt- gehalt in		dieser Würze	Wenn 1 cem titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extrakt- gehalt in		dieser Würze	Wenn 1 cem titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extrakt- gehalt in		dieser Würze	Wenn 1 cem titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extrakt- gehalt in		dieser Würze	Wenn 1 cem titrimetr. klare Würze bei 15° wiegt	so ist der Extrakt- gehalt in		dieser Würze				
	100 g	100 cem		100 g	100 cem																		
1,0000	0,00	0,00	g	1,0020	0,52	0,52	g	1,0040	1,05	1,05	g	1,0060	1,56	1,57	g	1,0080	2,07	2,09	g	1,0100	2,58	2,61	g
1,0001	0,03	0,03	g	1,0021	0,55	0,55	g	1,0041	1,08	1,08	g	1,0061	1,59	1,60	g	1,0081	2,10	2,12	g	1,0101	2,61	2,64	g
1,0002	0,05	0,05	g	1,0022	0,58	0,58	g	1,0042	1,10	1,10	g	1,0062	1,62	1,63	g	1,0082	2,12	2,14	g	1,0102	2,64	2,67	g
1,0003	0,08	0,08	g	1,0023	0,60	0,60	g	1,0043	1,13	1,13	g	1,0063	1,64	1,65	g	1,0083	2,15	2,17	g	1,0103	2,66	2,69	g
1,0004	0,10	0,10	g	1,0024	0,63	0,63	g	1,0044	1,15	1,16	g	1,0064	1,67	1,68	g	1,0084	2,17	2,19	g	1,0104	2,69	2,72	g
1,0005	0,13	0,13	g	1,0025	0,66	0,66	g	1,0045	1,18	1,19	g	1,0065	1,69	1,70	g	1,0085	2,20	2,22	g	1,0105	2,71	2,74	g
1,0006	0,16	0,16	g	1,0026	0,68	0,68	g	1,0046	1,21	1,22	g	1,0066	1,72	1,73	g	1,0086	2,23	2,25	g	1,0106	2,74	2,77	g
1,0007	0,18	0,18	g	1,0027	0,71	0,71	g	1,0047	1,23	1,24	g	1,0067	1,74	1,75	g	1,0087	2,25	2,27	g	1,0107	2,76	2,79	g
1,0008	0,21	0,21	g	1,0028	0,73	0,73	g	1,0048	1,26	1,27	g	1,0068	1,77	1,78	g	1,0088	2,28	2,30	g	1,0108	2,79	2,82	g
1,0009	0,24	0,24	g	1,0029	0,76	0,76	g	1,0049	1,29	1,30	g	1,0069	1,79	1,80	g	1,0089	2,30	2,32	g	1,0109	2,82	2,85	g
1,0010	0,26	0,26	g	1,0030	0,79	0,79	g	1,0050	1,31	1,32	g	1,0070	1,82	1,83	g	1,0090	2,33	2,35	g	1,0110	2,84	2,87	g
1,0011	0,29	0,29	g	1,0031	0,81	0,81	g	1,0051	1,34	1,35	g	1,0071	1,84	1,85	g	1,0091	2,35	2,37	g	1,0111	2,87	2,90	g
1,0012	0,31	0,31	g	1,0032	0,84	0,84	g	1,0052	1,36	1,37	g	1,0072	1,87	1,88	g	1,0092	2,38	2,40	g	1,0112	2,89	2,92	g
1,0013	0,34	0,34	g	1,0033	0,87	0,87	g	1,0053	1,39	1,40	g	1,0073	1,90	1,91	g	1,0093	2,41	2,43	g	1,0113	2,92	2,95	g
1,0014	0,37	0,37	g	1,0034	0,89	0,89	g	1,0054	1,41	1,42	g	1,0074	1,92	1,93	g	1,0094	2,43	2,45	g	1,0114	2,94	2,97	g
1,0015	0,39	0,39	g	1,0035	0,92	0,92	g	1,0055	1,44	1,45	g	1,0075	1,95	1,96	g	1,0095	2,46	2,48	g	1,0115	2,97	3,00	g
1,0016	0,42	0,42	g	1,0036	0,94	0,94	g	1,0056	1,46	1,47	g	1,0076	1,97	1,98	g	1,0096	2,48	2,50	g	1,0116	2,99	3,02	g
1,0017	0,45	0,45	g	1,0037	0,97	0,97	g	1,0057	1,49	1,50	g	1,0077	2,00	2,02	g	1,0097	2,51	2,53	g	1,0117	3,02	3,06	g
1,0018	0,47	0,47	g	1,0038	1,00	1,00	g	1,0058	1,51	1,52	g	1,0078	2,02	2,04	g	1,0098	2,53	2,55	g	1,0118	3,05	3,09	g
1,0019	0,50	0,50	g	1,0039	1,02	1,02	g	1,0059	1,54	1,55	g	1,0079	2,05	2,07	g	1,0099	2,56	2,59	g	1,0119	3,07	3,11	g

Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in		Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in		Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in		Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in	
	100 g	100 ecm									
1,0120	3,10	3,14	1,0180	6,19	6,34	1,0300	7,71	7,94	1,0360	9,21	9,54
1,0121	3,12	3,16	1,0181	6,21	6,35	1,0301	7,73	7,96	1,0361	9,24	9,57
1,0122	3,15	3,19	1,0182	6,24	6,39	1,0302	7,75	7,98	1,0362	9,26	9,60
1,0123	3,17	3,21	1,0183	6,26	6,41	1,0303	7,77	8,01	1,0363	9,29	9,63
1,0124	3,20	3,24	1,0184	6,29	6,44	1,0304	7,80	8,04	1,0364	9,31	9,65
1,0125	3,23	3,27	1,0185	6,31	6,46	1,0305	7,82	8,06	1,0365	9,34	9,68
1,0126	3,25	3,29	1,0186	6,34	6,50	1,0306	7,84	8,08	1,0366	9,36	9,70
1,0127	3,28	3,32	1,0187	6,36	6,52	1,0307	7,86	8,10	1,0367	9,38	9,72
1,0128	3,30	3,34	1,0188	6,39	6,55	1,0308	7,89	8,13	1,0368	9,41	9,75
1,0129	3,33	3,37	1,0189	6,41	6,57	1,0309	7,91	8,15	1,0369	9,43	9,78
1,0130	3,35	3,39	1,0190	6,44	6,60	1,0310	7,93	8,18	1,0370	9,45	9,80
1,0131	3,38	3,42	1,0191	6,47	6,63	1,0311	7,95	8,20	1,0371	9,48	9,83
1,0132	3,41	3,46	1,0192	6,50	6,66	1,0312	7,98	8,23	1,0372	9,50	9,85
1,0133	3,43	3,48	1,0193	6,52	6,68	1,0313	8,00	8,25	1,0373	9,52	9,88
1,0134	3,46	3,51	1,0194	6,55	6,72	1,0314	8,02	8,27	1,0374	9,55	9,91
1,0135	3,48	3,53	1,0195	6,58	6,75	1,0315	8,04	8,29	1,0375	9,57	9,93
1,0136	3,51	3,56	1,0196	6,61	6,78	1,0316	8,07	8,33	1,0376	9,59	9,95
1,0137	3,54	3,59	1,0197	6,63	6,80	1,0317	8,09	8,35	1,0377	9,62	9,98
1,0138	3,56	3,61	1,0198	6,66	6,83	1,0318	8,11	8,37	1,0378	9,64	10,00
1,0139	3,59	3,64	1,0199	6,69	6,86	1,0319	8,13	8,39	1,0379	9,66	10,03
1,0140	3,61	3,66	1,0200	6,71	6,88	1,0320	8,16	8,42	1,0380	9,69	10,06
1,0141	3,64	3,69	1,0201	6,74	6,92	1,0321	8,18	8,44	1,0381	9,71	10,08
1,0142	3,66	3,71	1,0202	6,77	6,95	1,0322	8,20	8,46	1,0382	9,73	10,10
1,0143	3,69	3,74	1,0203	6,80	6,98	1,0323	8,22	8,49	1,0383	9,76	10,13
1,0144	3,72	3,77	1,0204	6,82	7,00	1,0324	8,25	8,52	1,0384	9,78	10,15

Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in		Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in		Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in		Wein 1 ecm Alkohol bei 15° Weigt	so ist der Extraktgehalt in	
	100 g	100 ecm									
1,0145	3,74	3,79	1,0205	6,85	7,03	1,0325	8,27	8,54	1,0385	9,81	10,19
1,0146	3,77	3,83	1,0206	6,88	7,06	1,0326	8,29	8,56	1,0386	9,83	10,21
1,0147	3,79	3,85	1,0207	6,91	7,09	1,0327	8,32	8,59	1,0387	9,85	10,23
1,0148	3,82	3,88	1,0208	6,94	7,12	1,0328	8,34	8,61	1,0388	9,88	10,26
1,0149	3,85	3,91	1,0209	6,96	7,15	1,0329	8,37	8,65	1,0389	9,90	10,29
1,0150	3,87	3,93	1,0210	6,99	7,18	1,0330	8,40	8,68	1,0390	9,92	10,31
1,0151	3,90	3,96	1,0211	7,01	7,20	1,0331	8,43	8,71	1,0391	9,95	10,34
1,0152	3,92	3,98	1,0212	7,04	7,23	1,0332	8,45	8,73	1,0392	9,97	10,36
1,0153	3,95	4,01	1,0213	7,07	7,26	1,0333	8,48	8,76	1,0393	9,99	10,38
1,0154	3,97	4,03	1,0214	7,10	7,29	1,0334	8,51	8,79	1,0394	10,02	10,41
1,0155	4,00	4,06	1,0215	7,12	7,32	1,0335	8,53	8,82	1,0395	10,04	10,44
1,0156	4,03	4,09	1,0216	7,15	7,35	1,0336	8,56	8,85	1,0396	10,06	10,46
1,0157	4,05	4,11	1,0217	7,18	7,38	1,0337	8,59	8,88	1,0397	10,09	10,49
1,0158	4,08	4,14	1,0218	7,21	7,41	1,0338	8,61	8,90	1,0398	10,11	10,51
1,0159	4,10	4,17	1,0219	7,23	7,43	1,0339	8,64	8,93	1,0399	10,13	10,53
1,0160	4,13	4,20	1,0220	7,26	7,46	1,0340	8,67	8,96	1,0400	10,16	10,57
1,0161	4,16	4,23	1,0221	7,28	7,48	1,0341	8,70	9,00	1,0401	10,18	10,59
1,0162	4,18	4,25	1,0222	7,30	7,51	1,0342	8,72	9,02	1,0402	10,20	10,61
1,0163	4,21	4,28	1,0223	7,33	7,54	1,0343	8,75	9,05	1,0403	10,23	10,64
1,0164	4,23	4,30	1,0224	7,35	7,56	1,0344	8,78	9,08	1,0404	10,25	10,66
1,0165	4,26	4,33	1,0225	7,37	7,58	1,0345	8,80	9,10	1,0405	10,27	10,69
1,0166	4,28	4,35	1,0226	7,39	7,60	1,0346	8,83	9,14	1,0406	10,30	10,72
1,0167	4,31	4,38	1,0227	7,42	7,63	1,0347	8,86	9,17	1,0407	10,32	10,74
1,0168	4,34	4,41	1,0228	7,44	7,65	1,0348	8,88	9,19	1,0408	10,35	10,77
1,0169	4,36	4,43	1,0229	7,46	7,68	1,0349	8,91	9,22	1,0409	10,37	10,79
1,0170	4,39	4,46	1,0230	7,48	7,70	1,0350	8,94	9,25	1,0410	10,40	10,83
1,0171	4,42	4,50	1,0231	7,51	7,73	1,0351	8,97	9,28	1,0411	10,42	10,85
1,0172	4,44	4,52	1,0232	7,53	7,75	1,0352	8,99	9,31	1,0412	10,45	10,88
1,0173	4,47	4,55	1,0233	7,55	7,77	1,0353	9,02	9,34	1,0413	10,47	10,90
1,0174	4,50	4,58	1,0234	7,57	7,79	1,0354	9,05	9,37	1,0414	10,50	10,93
1,0175	4,53	4,61	1,0235	7,60	7,82	1,0355	9,07	9,39	1,0415	10,52	10,96
1,0176	4,56	4,63	1,0236	7,62	7,85	1,0356	9,10	9,42	1,0416	10,55	10,99
1,0177	4,58	4,66	1,0237	7,64	7,87	1,0357	9,13	9,45	1,0417	10,57	11,01
1,0178	4,61	4,69	1,0238	7,66	7,89	1,0358	9,15	9,48	1,0418	10,60	11,04
1,0179	4,63	4,71	1,0239	7,69	7,92	1,0359	9,18	9,51	1,0419	10,62	11,06

Wann 1 eem dithmet. klare Wärr	so ist der Extraktgehalt in		Wann 1 eem dithmet. klare Wärr bei 15° Wärr		so ist der Extraktgehalt in		Wann 1 eem dithmet. klare Wärr bei 15° Wärr		so ist der Extraktgehalt in		Wann 1 eem dithmet. klare Wärr bei 15° Wärr		so ist der Extraktgehalt in	
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1.0480	12,14	12,72	10,61	14,34	1,0000	15,14	16,65	1,0000	16,50	17,50	1,0720	17,50	19,29	19,29
1.0481	12,16	12,74	1,0001	13,63	14,37	1,0001	15,16	16,07	1,0001	16,52	17,61	1,0721	17,55	19,30
1.0482	12,19	12,78	1,0002	13,66	14,40	1,0002	15,18	16,09	1,0002	16,54	17,63	1,0722	17,57	19,31
1.0483	12,21	12,80	1,0003	13,68	14,42	1,0003	15,20	16,12	1,0003	16,57	17,67	1,0723	17,59	19,32
1.0484	12,23	12,82	1,0004	13,71	14,45	1,0004	15,23	16,15	1,0004	16,59	17,69	1,0724	18,02	19,32
1.0485	12,26	12,85	1,0005	13,73	14,48	1,0005	15,25	16,17	1,0005	16,62	17,72	1,0725	18,04	19,33
1.0486	12,28	12,88	1,0006	13,76	14,51	1,0006	15,27	16,20	1,0006	16,64	17,75	1,0726	18,06	19,34
1.0487	12,31	12,91	1,0007	13,78	14,53	1,0007	15,29	16,22	1,0007	16,67	17,78	1,0727	18,08	19,35
1.0488	12,33	12,93	1,0008	13,81	14,57	1,0008	15,31	16,24	1,0008	16,69	17,80	1,0728	18,11	19,35
1.0489	12,36	12,96	1,0009	13,83	14,59	1,0009	15,34	16,27	1,0009	16,72	17,84	1,0729	18,13	19,36
1.0490	12,38	12,99	1,0010	13,85	14,62	1,0010	15,36	16,30	1,0010	16,74	17,86	1,0730	18,15	19,37
1.0491	12,41	13,02	1,0011	13,88	14,64	1,0011	15,38	16,32	1,0011	16,76	17,88	1,0731	18,17	19,38
1.0492	12,43	13,04	1,0012	13,91	14,68	1,0012	15,40	16,34	1,0012	16,79	17,92	1,0732	18,20	19,39
1.0493	12,45	13,06	1,0013	13,93	14,70	1,0013	15,43	16,38	1,0013	16,81	17,94	1,0733	18,22	19,40
1.0494	12,48	13,10	1,0014	13,95	14,73	1,0014	15,45	16,40	1,0014	16,84	17,98	1,0734	18,24	19,41
1.0495	12,50	13,12	1,0015	13,98	14,76	1,0015	15,47	16,42	1,0015	16,86	18,00	1,0735	18,26	19,42
1.0496	12,53	13,16	1,0016	14,01	14,79	1,0016	15,49	16,44	1,0016	16,89	18,03	1,0736	18,29	19,43
1.0497	12,55	13,17	1,0017	14,03	14,81	1,0017	15,52	16,48	1,0017	16,91	18,06	1,0737	18,31	19,44
1.0498	12,58	13,21	1,0018	14,06	14,84	1,0018	15,54	16,50	1,0018	16,94	18,09	1,0738	18,33	19,45
1.0499	12,60	13,23	1,0019	14,08	14,87	1,0019	15,56	16,52	1,0019	16,96	18,11	1,0739	18,35	19,46
1.0500	12,63	13,26	1,0020	14,11	14,90	1,0020	15,58	16,55	1,0020	16,99	18,15	1,0740	18,38	19,47
1.0501	12,65	13,28	1,0021	14,13	14,92	1,0021	15,60	16,57	1,0021	17,01	18,17	1,0741	18,40	19,48
1.0502	12,67	13,31	1,0022	14,16	14,96	1,0022	15,63	16,60	1,0022	17,03	18,19	1,0742	18,42	19,49
1.0503	12,70	13,34	1,0023	14,18	14,98	1,0023	15,65	16,62	1,0023	17,06	18,23	1,0743	18,44	19,50
1.0504	12,72	13,36	1,0024	14,21	15,01	1,0024	15,67	16,64	1,0024	17,08	18,25	1,0744	18,47	19,51

Wann 1 eem dithmet. klare Wärr	so ist der Extraktgehalt in		Wann 1 eem dithmet. klare Wärr bei 15° Wärr		so ist der Extraktgehalt in		Wann 1 eem dithmet. klare Wärr bei 15° Wärr		so ist der Extraktgehalt in		Wann 1 eem dithmet. klare Wärr bei 15° Wärr		so ist der Extraktgehalt in	
	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
1.0505	12,75	13,39	1,0025	14,23	15,05	1,0025	15,69	16,66	1,0025	17,11	18,28	1,0745	18,49	19,52
1.0506	12,77	13,42	1,0026	14,26	15,07	1,0026	15,72	16,70	1,0026	17,13	18,31	1,0746	18,51	19,53
1.0507	12,80	13,45	1,0027	14,28	15,09	1,0027	15,74	16,73	1,0027	17,15	18,34	1,0747	18,53	19,54
1.0508	12,82	13,47	1,0028	14,31	15,12	1,0028	15,76	16,75	1,0028	17,18	18,36	1,0748	18,55	19,55
1.0509	12,85	13,50	1,0029	14,33	15,15	1,0029	15,78	16,77	1,0029	17,21	18,40	1,0749	18,57	19,56
1.0510	12,87	13,53	1,0030	14,36	15,18	1,0030	15,80	16,80	1,0030	17,23	18,42	1,0750	18,59	19,57
1.0511	12,90	13,56	1,0031	14,38	15,20	1,0031	15,83	16,83	1,0031	17,25	18,44	1,0751	18,62	19,58
1.0512	12,92	13,58	1,0032	14,41	15,23	1,0032	15,85	16,85	1,0032	17,28	18,48	1,0752	18,64	19,59
1.0513	12,94	13,60	1,0033	14,44	15,27	1,0033	15,87	16,87	1,0033	17,30	18,50	1,0753	18,66	19,60
1.0514	12,97	13,64	1,0034	14,46	15,29	1,0034	15,89	16,90	1,0034	17,33	18,53	1,0754	18,68	19,61
1.0515	12,99	13,66	1,0035	14,49	15,32	1,0035	15,92	16,93	1,0035	17,35	18,56	1,0755	18,70	19,62
1.0516	13,02	13,69	1,0036	14,52	15,36	1,0036	15,94	16,95	1,0036	17,38	18,59	1,0756	18,72	19,63
1.0517	13,04	13,71	1,0037	14,54	15,38	1,0037	15,96	16,98	1,0037	17,40	18,61	1,0757	18,74	19,64
1.0518	13,07	13,75	1,0038	14,57	15,41	1,0038	15,98	17,00	1,0038	17,43	18,65	1,0758	18,76	19,65
1.0519	13,09	13,77	1,0039	14,59	15,43	1,0039	16,01	17,03	1,0039	17,45	18,67	1,0759	18,78	19,66
1.0520	13,12	13,80	1,0040	14,62	15,47	1,0040	16,03	17,06	1,0040	17,48	18,70	1,0760	18,81	19,67
1.0521	13,14	13,82	1,0041	14,65	15,50	1,0041	16,05	17,08	1,0041	17,50	18,73	1,0761	18,83	19,68
1.0522	13,16	13,85	1,0042	14,67	15,52	1,0042	16,07	17,10	1,0042	17,52	18,75	1,0762	18,85	19,69
1.0523	13,19	13,88	1,0043	14,70	15,56	1,0043	16,09	17,12	1,0043	17,54	18,77	1,0763	18,87	19,70
1.0524	13,21	13,90	1,0044	14,73	15,59	1,0044	16,12	17,15	1,0044	17,57	18,81	1,0764	18,89	19,71
1.0525	13,24	13,94	1,0045	14,75	15,61	1,0045	16,14	17,18	1,0045	17,59	18,83	1,0765	18,91	19,72
1.0526	13,26	13,96	1,0046	14,78	15,65	1,0046	16,16	17,20	1,0046	17,61	18,85	1,0766	18,93	19,73
1.0527	13,29	13,99	1,0047	14,81	15,68	1,0047	16,18	17,23	1,0047	17,63	18,88	1,0767	18,95	19,74
1.0528	13,31	14,01	1,0048	14,83	15,70	1,0048	16,21	17,25	1,0048	17,65	18,91	1,0768	18,97	19,75
1.0529	13,34	14,05	1,0049	14,86	15,74	1,0049	16,23	17,28	1,0049	17,68	18,93	1,0769	18,99	19,76
1.0530	13,36	14,07	1,0050	14,89	15,77	1,0050	16,25	17,31	1,0050	17,70	18,96	1,0770	19,02	19,77
1.0531	13,38	14,09	1,0051	14,91	15,79	1,0051	16,27	17,33	1,0051	17,72	18,98	1,0771	19,04	19,78
1.0532	13,41	14,12	1,0052	14,94	15,82	1,0052	16,30	17,36	1,0052	17,75	19,01	1,0772	19,06	19,79
1.0533	13,43	14,15	1,0053	14,96	15,85	1,0053	16,32	17,39	1,0053	17,77	19,04	1,0773	19,08	19,80
1.0534	13,46	14,18	1,0054	14,99	15,88	1,0054	16,35	17,42	1,0054	17,79	19,06	1,0774	19,10	19,81
1.0535	13,48	14,20	1,0055	15,02	15,91	1,0055	16,37	17,44	1,0055	17,81	19,08	1,0775	19,12	19,82
1.0536	13,51	14,23	1,0056	15,04	15,94	1,0056	16,40	17,48	1,0056	17,84	19,12	1,0776	19,14	19,83
1.0537	13,53	14,26	1,0057	15,07	15,97	1,0057	16,42	17,50	1,0057	17,86	19,14	1,0777	19,17	19,84
1.0538	13,56	14,29	1,0058	15,09	15,99	1,0058	16,45	17,53	1,0058	17,88	19,16	1,0778	19,19	19,85
1.0539	13,58	14,31	1,0059	15,11	16,02	1,0059	16,47	17,56	1,0059	17,90	19,19	1,0779	19,21	19,86

als 0,10%, so ist es schal und kann als erfrischend nicht mehr angesehen werden. Die Ermittlung würde durch Austreiben aus einer gewogenen Quantität Bier (300 g) im Wasserbade mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr geschehen; der Gehalt würde sich nach Aussaugung der Luft aus der Differenz des vor und nach der Austreibung gewogenen Apparates ergeben.

Das Extrakt enthält alle löslichen Bestandteile des Malzes und des Hopfens, teilweise rein, teilweise verwandelt; ferner die bei der Gärung entstandenen Nebenprodukte. Zu den erstern würden gehören Zucker, Gummi, Dextrin, Peptone, Salze, Hopfenbitter, Hopfenharz, alkaloidartige Substanz; zu den letztern Glycerin und die fetten Säuren. In den meisten Fällen kann man sich mit der Ermittlung des Gesamtextraktes begnügen; in einzelnen Fällen wird jedoch die Bestimmung der Einzelbestandteile wünschenswert oder notwendig.

Das Gesamtextrakt wird entweder direkt oder indirekt bestimmt.

Die direkte Methode, das Eindampfen im Wasserbade mit darauf folgendem Austrocknen bei 110° gibt ungenaue Resultate, weil bei so hoher Temperatur das Extrakt Zersetzungen erleidet, und eine Verflüchtigung des Glycerins schon viel früher eintritt. Man ermittelt deshalb den Extraktgehalt durch die indirekte Methode. Man bestimmt mittels 50 g-Fläschchen das spezifische Gewicht des durch Schütteln und Stehenlassen in offenen Gefäßen soweit von Kohlensäure befreiten Bieres, daß beim Ein gießen in das Pyknometer Blasen nicht mehr in die Höhe steigen, dampft zur Vertreibung des Alkohols im Wasserbade bis auf ein drittel ein, bringt auf das ursprüngliche Quantum zurück und ermittelt das spezifische Gewicht von neuem. Für beide Ermittlungen hat die Temperatur des Bieres 15° zu betragen. Nunmehr sucht man für beide Zahlen in der von W. SCHULTZE berechneten Tabelle<sup>1</sup> die korrespondierenden Zahlen, welche für die erste Bestimmung den scheinbaren, für die zweite Bestimmung den wirklichen Extraktgehalt angeben. — Damit man nicht immer an die Temperatur von 15° gebunden bleibt, was bisweilen einen größeren Zeitverlust mit sich bringt, thut man wohl, eine Einrichtung zu treffen, welche eine Reduktion ermöglicht. Hierfür hat SKALWEIT<sup>2</sup> vorgeschlagen, das mit Thermometerverschluss versehene Pyknometer, welches genau 50 ccm Wasser von 15° Temperatur faßt, für sich und mit Wasser von verschiedenen Temperaturen (15—25°) gefüllt, zu wägen und mit Hilfe dieser Wägungen eine Reduktions-

<sup>1</sup> *Zeitschr. für das gesamte Brauwesen.* 1878. S. 19.

<sup>2</sup> *Jahresbericht des Untersuchungsamtes in Hannover.* 1878—79. S. 179.

tabelle zu berechnen. Die Berechnung würde folgendermaßen geschehen:

$$\frac{100}{x-a} = 2, \quad \frac{100}{x^1-a}, \quad \frac{100}{x^2-a}, \quad \frac{100}{x^3-a}$$

Hierbei bedeuten  $x, x^1, x^2, x^3$  die bei 15, 16, 17, 18° (u. s. w.) erhaltenen Bruttozahlen,  $a$  bedeutet die Tara für das Pyknometer. Der sich ergebende Quotient ist diejenige Zahl, mit welcher im speziellen Falle eine gefundene Nettozahl zu multiplizieren sein würde, um das spezifische Gewicht für 15° zu finden. — Oder man bedient sich der mit Thermometer als Senkkörperchen versehenen MOHR-WESTPHALSchen Wage, welche für diese und alle ähnlichen Operationen nicht genug empfohlen werden kann. Die nötige Korrektur ist natürlich auch hier auszuführen.

Noch einfacher, aber ungenau, ist der Extraktgehalt mittels des SULLIVANSchen Divisors, welcher für Dextrin und Maltose 385 beträgt, zu finden. Die Anwendung ist folgendermaßen. Hätte das spezifische Gewicht des entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen wieder hergestellten Bieres z. B. 1,0265 bei 15° ergeben, so würde  $2650:385 = 6,88\%$  die gesuchte Zahl sein.

Der noch unvergorene Zucker, welcher selten über 1% des Bieres beträgt, wird durch Titrieren mit FEHLINGScher Lösung bestimmt. Ist das Bier hell, so entfärbt man mit Knochenkohle, ist es dunkel, fällt man mit Bleiessig; in beiden Fällen ist das Filtrat auf das 2—4fache Volumen der ursprünglichen Quantität zu bringen und danach auch das Resultat zu berechnen. Der Malzzucker (die Maltose) besitzt ein schwächeres Reduktionsvermögen, als der Traubenzucker; das Verhältnis ist wie 100:66 (oder wie 3:2). Da 10 cem FEHLINGSche Lösung durch 0,05 g Traubenzucker reduziert werden, so werden dieselben  $\frac{100 \cdot 0,05}{66} = 0,075$  g Malzzucker zur Reduktion bedürfen,

wonach die Berechnung auszuführen ist. Nach SOXHLET wird der Malzzucker besser gewichtsanalytisch bestimmt. Man vermischt 25 cem entkohlensäueretes Bier mit 50 cem FEHLINGScher Lösung, beides kalt, erhitzt, erhält vier Minuten im Sieden und sammelt das ausgeschiedene Kupferoxydul auf einem kleinen Asbestfilterchen, wäscht mit heißem Wasser gut aus, trocknet in einer Glasröhre und reduziert durch Glühen im Wasserstoffstrom. 113 Kupfer entsprechen 100 Maltose.

In einem andren Teile des von Kohlensäure und Alkohol befreiten und auf das Urvolumen zurückgebrachten Bieres werden Dextrin und Gummi gemeinschaftlich bestimmt. Man vermischt 20 cem desselben mit 3 cem vierfach normaler Schwefelsäure (160 g  $\text{SO}_3$  im Liter), erhitzt die Mischung in einem mit

Glasstöpsel, Gummikappe und Drahtverschluss (oder auch mit Kugelpatentverschluss) versehenen starkwandigen Fläschchen 5—6 Stunden lang im Öl- oder Glycerinbade auf 110°. Die invertierte Lösung wird neutralisiert, auf 100 ccm gebracht und nun mit FEHLING'Scher Lösung titriert; die Verdünnung wird natürlich bei der Berechnung berücksichtigt. Zur Umwandlung des Dextrins allein genügt es, 50 ccm Bier mit 10 ccm Salzsäure (25% HCl) und 130 ccm Wasser 3 Stunden lang in einem mit Rückfluskkühler versehenen Kölbchen im Wasserbade zu erhitzen. Von derjenigen Zuckermenge, welche hier in Summa gefunden wird, ist diejenige in Abzug zu bringen, welche dem in besonderer Probe gefundenen Malzzucker entspricht, da derselbe hier auch mit invertiert worden ist. Ein Molekül Malzzucker (= 342) bildet unter Aufnahme von einem Molekül Wasser (= 18) zwei Moleküle Traubenzucker (= 360). Danach ist auszusetzen:

$$342 : 360 = y : z,$$

worin  $y$  die in besonderer Probe in 10 ccm Bier gefundenen Gramme Malzzucker,  $x$  die diesen entsprechende Menge Traubenzucker bedeutet. Zieht man nun  $x$  von der nach der Invertierung gefundenen Gesamtmenge ab, so entspricht der Rest dem vorhanden gewesenen Dextrin (und Gummi), wovon 9 Teile 10 Teilen Traubenzucker entsprechen. Dextrin pflegt die reichliche Hälfte des Extraktes zu sein.

Es wäre vielleicht hier am Platze, des Zusatzes von Süßholz zu gedenken, dessen sich in den letzten Jahren viele bayrischen Brauer haben zuschulden kommen lassen. Obwohl Süßholz weder Malz ersetzen, noch den Geschmack verbessern, noch klärend wirken kann, so steht die Thatsache fest, daß es verbraucht wird, und da der Zusatz ungehörig ist, so ist auch das Interesse vorhanden, ihn zu erkennen. B. KAYSER hat zu dem Zweck folgendes Verfahren empfohlen. Man dampft 1 l Bier im Wasserbade auf die Hälfte ein, fällt nach dem Erkalten mit konzentrierter Bleizuckerlösung, erhitzt den gut ausgewaschenen und mit 3—400 ccm Wasser in einen Kolben gebrachten Niederschlag eine Stunde lang im Dampfbade, und sättigt die noch warme Mischung mit Schwefelwasserstoff. Das die Glycyrrhizinsäure enthaltende Schwefelblei wird nach gehöriger Auswaschung mit 150 ccm Weingeist (50%) ausgekocht, das Filtrat wird bis auf einige Kubikzentimeter eingedampft, der Rückstand mit Ammoniak vermischt und zur Trockne gebracht; der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert. Bei Anwesenheit von Süßholz im Bier wird die hellgelbe Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak braun. Das Filtrat der wässerigen Lösung des Rückstandes zeigt den charakteristischen Süßholzgeschmack und scheidet beim Erwärmen

mit Salzsäure braunes, flockigharziges Glycyrrhizin ab, während das Filtrat reduzierend auf FEHLINGSche Lösung wirkt.

Von Eiweißkörpern hat V. GRIESSMAYER einen echten Pepton und zwei Parapeptone im Biere nachgewiesen; dieselben haben jedoch vorläufig nur wissenschaftliches Interesse. Als Peptone werden bekanntlich stickstoffhaltige Körper bezeichnet, denen eine besondere Resorptionsfähigkeit zusteht. Außer solchen kommen jedoch auch noch andre Eiweißkörper vor, denen eine solche nicht zusteht. Insbesondere enthalten junge, unvollkommen vergorene Biere derlei Rohstoffe (Kleber); ebenso kann man sich bei sauren Bierem dieselben in essigsaurer Lösung denken. Der zu wirklichen Peptonen modifizierte Kleber erleidet durch Aufkochen keine Veränderung; roher, oder in essigsaurer Lösung befindlicher Kleber wird beim Kochen flockig ausgeschieden. Wie weit die Modifizierung des Klebers vorgeschritten ist, läßt sich durch eine empirische (die KRALSche) Probe ermitteln, indem man 16 Teile Bier mit 1 Teil einer Lösung des neutralen (oder schwach basischen) schwefelsauren Eisenoxydes versetzt und beobachtet, welchen Umfang der entstehende Niederschlag annimmt. Gut vergorenes Bier setzt innerhalb einer Stunde einen Niederschlag ab, welcher  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$  Volumen oder weniger beträgt. Unvollkommen vergorenes Bier setzt einen bisweilen das halbe Flüssigkeitsvolumen einnehmenden Niederschlag ab, wozu ca. 24 Stunden Zeit gebraucht werden. Junges Bier wird dick und käsigt und setzt gar nicht vollständig ab. GRIESSMAYER verwendet in derselben Weise gesättigte wässrige Ammonsulfatlösung. Die Summe der Eiweißstoffe eines Bieres würde man durch Eindampfen von 25—50 g in einem HOFFMEISTERSchen Glasschälchen, Verbrennen des mit der Schale zerriebenen Rückstandes mit Natronkalk, Bestimmung des Stickstoffes und Berechnung auf Proteinsubstanz, wie früher angegeben, ermitteln. Ebenso ist das Verfahren von KJELDAL mit Vorteil zu benutzen. Der Stickstoffgehalt des Extractes beträgt in Bierem, die aus einer Stammwürze von 12—15° hervorgegangen sind, ca. 1%, entsprechend 6,25% Proteinstoffen. Selten geht derselbe auf 0,8% des Extractes herab. Wird er unter 0,65% gefunden, so darf auf stattgehabte Verwendung von Malzsurogaten geschlossen werden.

Bisweilen ist die Bestimmung des Glycerins erforderlich. V. GRIESSMAYER<sup>1</sup> hat ein Verfahren angegeben, welches von allen andern bekannt gewordenen die genauesten Resultate gibt, trotzdem nach seiner eigenen Angabe das abgeschiedene Glycerin mit Spuren des Alkaloides Lupulin verunreinigt bleibt. Das Verfahren ist wie folgt. 100 ccm Bier werden auf dem Wasser-

<sup>1</sup> *Correspondenzbl. d. Vereins anal. Chemiker.* 1880. S. 25.

bade bei 70—75° eingedampft, mit 5 g Magnesiahydrat vermischt und fast bis zur Trockne eingedampft. Man vermischt mit 50 ccm absolutem Alkohol, digeriert, dekantiert in ein Becherglas und filtriert den mit 20 ccm Alkohol angerührten Rest. Den vereinigten Flüssigkeiten werden unter kontinuierlichem Umrühren 350 ccm absoluter Äther, welcher Maltose und Parapepton abscheidet, zugegossen. Man filtriert, wäscht mit Ätheralkohol (3:1) nach und überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Der alkoholische Rest wird auf dem Wasserbade bei 65—70° bis zur Sirupkonsistenz konzentriert, sodann unter einen Exsikkator gebracht, welcher durch seine tubulierte Glocke mittels der Wasserluftpumpe leicht zu evakuieren ist. Nach 24 Stunden wieder herausgenommen, wird der Rest mit 15—20 ccm absolutem Alkohol digeriert, durch ein ganz kleines Filter in ein tariertes ERLÉNMEYERSCHES Kölbchen geschickt, wieder bei 65—70° eingedampft, nochmals unter den Exsikkator gebracht und nach 12 Stunden gewogen. — Helle Biere enthalten wenig oder kein Parapepton. Bei diesen wird der erste alkoholische Auszug nicht erst mit Äther gefällt, sondern direkt eingedampft, wogegen der aus dem Exsikkator kommende Rückstand statt mit Alkohol hier mit Ätheralkohol (1:1) digeriert, filtriert, eingedampft etc. und gewogen wird. Der durchschnittliche Glyceringehalt für deutsche Biere beträgt 0,25% und übersteigt nie  $\frac{1}{25}$  des Extraktgehaltes.

Eine etwas einfachere Methode zur Ermittlung des Glycerins ist von CLAUSNITZER mitgeteilt worden. Derselbe dampft 50 ccm in einer tarierten Schale mit 3 g gelöschtem Kalk und 10 g grob gepulvertem Marmor im Wasserbade zur Trockne ab. Die Schale wird dann gewogen, der Inhalt zu Pulver zerrieben und ein aliquoter Teil desselben mit Alkohol von 90% ausgekocht. Das Extrakt versetzt man mit dem doppelten Volumen wasserfreiem Äther und filtriert den entstehenden Niederschlag ab, welchen man mit Alkoholäther (1:3) auswäscht. Das Filtrat wird dann in einem gewogenen Kölbchen im Wasserbade eingedampft und der Rückstand zuletzt bei 100—105° getrocknet, bis in zwei Stunden nur noch eine Gewichtsabnahme von höchstens 2 mg stattfindet. Das Trocknen erfordert zwei bis vier Stunden Zeit.

Genauer wird das Glycerin nach der Methode von R. DIETZ bestimmt. Man gewinnt das Rohglycerin, indem man 50 ccm Bier mit Kalkmilch und Sand fast zur Trockne eindampft, den fein zerriebenen Rückstand mit 50 ccm Alkohol (96%) auskocht, das erkaltete Filtrat mit 75 ccm absolutem Äther vermischt und das Filtrat eindampft. Das Rohglycerin wird in 5—10 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit 2—3 ccm Benzoylchlorid und der 7fachen Menge Natronlauge (10% NaOH) versetzt und geschüttelt. Der sich ausscheidende Kristallbrei wird

mit der alkalischen Flüssigkeit fein zerrieben, auf ein Filter gebracht, mit Wasser gut abgewaschen und bei  $100^{\circ}$  2—3 Stunden getrocknet. 0,385 g des Estergemisches entsprechen 0,1 g reinem Glycerin.<sup>1</sup>

Die Menge des im Biere vorhandenen Hopfenharzes kann nach GRIESSMAYER folgendermaßen bestimmt werden. Man konzentriert 300 ccm im Wasserbade auf 100 ccm, schüttelt diese mit 200 ccm Petroleumäther drei- bis viermal, jedesmal 5 Minuten lang, kräftig durch, bringt in einen Scheidetrichter und läßt 3 Stunden absetzen. Danach wird die untere braune Schicht abgelassen und nochmals mit Petroleumäther durchgeschüttelt. Die obere gelatinöse Masse mit dem überschüssigen Petroleumäther wird in eine tarierte Schale gegossen und beiseite gestellt. Nach wiederum 3—4 Stunden wird aus dem Scheidetrichter die zum zweitenmal durchgeschüttelte und wieder separierte untere Schicht abgelassen und die obere ätherische Schicht mit dem in der Schale befindlichen Rest vereinigt. Hier scheidet sich bei mehrstündigem Stehen das Hopfenharz vollständig ab. Man gießt den überschüssigen Petroleumäther ab, trocknet erst im Wasserbade, dann im Exsikkator und wägt.

Einen Hauptbestandteil des Extraktes bilden die Salze, resp. die Aschenbestandteile, welche ein wesentliches Material zur Beurteilung eines Bieres abgeben. Naturgemäfs müssen sich die löslichen Salze der Gerste (und des Hopfens) im Biere wieder finden. Da jedoch die Zusammensetzung der Asche bei den verschiedenen Gerstearten ziemlich erheblich voneinander abweicht, da außerdem das zum Brauen verwendete Wasser hinsichtlich seiner Salze mit in Betracht zu ziehen ist, so kann von einer absoluten Normal-Bierasche keine Rede sein. Wohl aber sind erfahrungsgemäfs einzelne Bestandteile vorhanden, welche überall eine gewisse Stabilität in ihrem Verhältnisse zum Ganzen zeigen, wie z. B. Kali und Phosphorsäure fast überall je 30—33% der Asche ausmachen. Man ermittelt den Aschegehalt durch Eindampfen, Verkohlen und langsames Verbrennen von 30—50 g Bier in einer Platinschale bei mäfsiger Temperatur (um das Verdampfen von Schwefelsäure, sowie das Schmelzen der phosphorsauren Salze zu verhindern, welche dann Kohle umhüllen und schwer weifs zu brennen sind; bei grofser Hitze wirkt die Kohle sogar reduzierend auf die Säuren und läßt Schwefel und Phosphor entweichen). Die Kohle bläht sich meist sehr auf. Die Menge der Bierasche beträgt in unsern Lager- und schweren Bieren durchschnittlich 0,20—0,30%; Pilsener Bier, welches mit sehr weichem Wasser und verhältnismäfsig schwach eingebraut ist, pflegt nur 0,15—0,18% Asche zu ergeben. In der Asche

<sup>1</sup> *Zeitschr. physiol. Chem.* 1887. Bd. 11. S. 472.

sind etwaige mineralische Zusätze, die entweder zur Aufbesserung, zur Klärung oder zur Konservierung zugesetzt worden sind, zu suchen. Soda, Pottasche (sauren Bieren zur Abstumpfung zugesetzt) bewirken alkalische Reaktion und pflegen meist in solcher Menge zugesetzt zu werden, daß die normale Aschenmenge erheblich überschritten wird, beim Übergießen mit Säure wird merklich Kohlensäure entwickelt, und der Phosphorsäuregehalt wird unter 30% gefunden werden. Thonerde (von Alaun herrührend) ist in reiner Bierasche nicht vorhanden; Schwefelsäure, gebunden, durchschnittlich 3%. Borsäure und deren Salze sind der Bierasche ebenfalls fremd. Doppelt-schwefligsaurer Kalk und Salicylsäure können im Biere direkt erkannt werden (siehe weiter unten).

Die Ermittlung der Phosphorsäure ist von ganz besonderer Wichtigkeit und erfordert eine spezielle Beachtung. — In hellen Bieren kann man die Phosphorsäure durch direktes Titrieren mit Uranlösung bestimmen. Man mißt 100 ccm Bier ab, setzt einige Kubikzentimeter Kaliumacetatlösung hinzu, erhitzt und läßt die Uranlösung (1 ccm = 0,005  $P_2O_5$ ) langsam zulaufen. Als Ende der Bestimmung wird der Zeitpunkt angesehen, bei welchem auf der Berührungsstelle eines herausgenommenen Tropfens der gut durchgerührten Flüssigkeit und eines Tropfens der als Indikator dienenden Ferrocyankaliumlösung (1:20) sofort ein deutlich braunroter Strich entsteht. Bei dunkeln Bieren ist das Verfahren nicht anwendbar. Da man aber den Aschengehalt so wie so zu ermitteln pflegt, wird man überall besser thun, die Asche zur Ermittlung des Phosphorsäuregehaltes zu verwenden. Man löst mit Hilfe einiger Tropfen Salpetersäure in Wasser, kocht auf, überneutralisiert mit Natronlauge, säuert mit einem Tropfen Essigsäure wieder an und titriert mit Uranlösung (1 ccm = 0,005 g  $P_2O_5$ ). — Diese sehr einfache Methode ist schnell auszuführen und gibt für Alltagszwecke durchaus brauchbare Resultate. Denn, wenn ein Wirt der Mode halber eine Bieranalyse machen läßt, um seinen Gästen gelegentlich Stoff zur Unterhaltung über das, was bei ihm genossen wird, zu geben, so kann es ihm gleichgültig sein, ob in derselben die Phosphorsäure mit 0,060 oder 0,065% figurirt — und größer sind die Differenzen zwischen der angegebenen und einer sogenannten exakten Methode nicht, — wohl aber ist es ihm nicht gleichgültig, wenn er für eine exakte Phosphorsäurebestimmung 8—10 Mark mehr bezahlen soll. Andererseits bietet ja eine einmalige Bieranalyse weder dem Wirte, noch dem Konsumenten auch nur die geringste Garantie dafür, daß das Bier von einer Brauerei nunmehr allemal die gleiche Zusammensetzung haben müsse. Oft genug wechseln die Brauereien mit den Mengen ihrer Schüttung, und

oft genug finden in verschiedenen Gerstesorten Differenzen hinsichtlich des Gehaltes an Phosphaten statt.

Soll jedoch eine exakte Phosphorsäurebestimmung gemacht werden, so ist bereits auf die Herstellung der Asche besondere Sorgfalt zu verwenden. Man wählt hierzu entweder das Verfahren von W. KNOP und R. ARENDT, welches darin besteht, daß man eine gewogene oder gemessene Quantität Bier eindampft, die organische Substanz durch wiederholtes Eindampfen mit konzentriertester Salpetersäure zerstört, die Rückstände feucht mit Soda und wenig Salpeter vermischt, eintrocknet und vorsichtig weiß brennt, — oder man dampft, nach STRECKER, eine bestimmte Quantität (300 g) Bier bis zur Verkohlung in offener Schale ein, zerreibt die Kohle mit nicht zuviel einer gesättigten Lösung von reinem Barythydrat, trocknet und brennt bei möglichst niedriger Temperatur in Muffel weiß. Man befeuchtet mit starker Salpetersäure und dampft nochmals zur staubigen Trockne ein, um Kieselsäure unlöslich zu machen. Die auf die eine oder andre Art erhaltene Asche wird in Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt, die Lösung filtriert, nachgewaschen und kann nun entweder mit Uranlösung titriert, oder nach dem Molybdänverfahren mit nachheriger Fällung durch Magnesiummischung behandelt werden. Die Methoden sind einzeln und ausführlich in FRESSENIUS, *Quantitative Analyse*, angegeben, weshalb wir von einer eingehenden Beschreibung absehen.

Der Phosphorsäuregehalt beträgt durchschnittlich bei schweren, bayrischen und Exportbieren 0,1% (per Liter 1 g), bei unsern gewöhnlichen einheimischen Lagerbieren 0,066% (er variiert zwischen 0,060 bis 0,075%). Ein solcher Gehalt entspricht völlig dem Aschengehalte der Gerste, und man hat schon wiederholt versucht, den Phosphorsäuregehalt zur annähernden Berechnung der Schüttung zu verwenden.

Rechnet man nämlich, daß 100 Teile Malz beim Brauen 33 bis 35 Teile Treber mit einem Phosphorsäuregehalt von 1% derselben zurücklassen, und nimmt man den Phosphorsäuregehalt im Malze zu 0,7% an, so würde der alte bayrische Scheffel (= 115 kg Malz) 805 g Phosphorsäure enthalten. Mit den Trebern würden jedoch zurückgehalten 397 g Phosphorsäure (welche dem Mastvieh zu gute kommen), es verbleiben daher einem Scheffel Malz 408 g Phosphorsäure. Hieraus werden aber in Bayern 7 Eimer (= 478 l) Winterbier und 6 Eimer (= 411 l) Sommerbier gebraut. Sonach müßte das Liter Sommerbier 0,973 g und das Winterbier 0,832 g Phosphorsäure enthalten, berechnete Durchschnittsmengen, die mit der Wirklichkeit völlig übereinstimmen. Wenn man nun weiß, wieviel Phosphorsäure in einem Liter Bier enthalten ist, wird man auch annähernd schließen können, wieviel Malz aufs Liter

verwendet worden ist. Genau ist aus wiederholt angeführten Gründen eine solche Rechnung nicht, wohl aber läßt sich aus dem Verhältnis zwischen dem ursprünglichen Würzeextrakt (s. weiter unten) und der Phosphorsäure schließen, ob nur Malz verwendet worden ist, oder ob auch Surrogate verwendet worden sind. Hierbei kommt besonders der Stärke-zucker in Frage. Da Stärke-zucker keine Phosphorsäure enthält, wird sich auch nach dem Vergären im Biere ein entsprechendes Manko daran zeigen. Bier, welches auf 12° gestellt, d. h. mit einem ursprünglichen Würzeextraktgehalte von 12% eingebraut worden war und nach dem Vergären weniger als 0,050% (eigentlich sogar 0,60% Phosphorsäure enthält, ist nicht aus reinem Malz gebraut, sondern hat einen Stärke-zucker-zusatz erhalten. Da Stärke- resp. Kartoffelzucker nicht vollständig vergärt, sondern eine unvergärbare Substanz — das Amyloid BÉCHAMPS — hinterläßt, so ist auf Grund dieser Thatsache der Stärke-zucker auch direkt und annähernd quantitativ zu ermitteln. Man unterwirft das fragliche Bier einer Dialyse unter fortwährendem Ersatz des Wassers, dampft die vom Dextrin geschiedenen zuckerhaltigen Flüssigkeiten ein, entfärbt mit Tierkohle, überläßt das Filtrat unter Zusatz von gewaschener Hefe zwei Tage lang bei 30° der Gärung und filtriert wieder. Eine entsprechende Rechtsdrehung im Polarisationsapparat zeigt nunmehr an, daß das Bier mit Kartoffel-zucker versetzt worden war. Durch Eindampfen erhält man das „Amyloid“, den unvergärbaren Stoff, welcher  $\frac{1}{3}$  des Stärke-zuckers, wie er im Handel vorkommt, beträgt. Bei Steuer-defraudationen wird bisweilen gefragt, wieviel Malz erspart oder ersetzt worden sei, worauf anzugeben ist, daß 1 Teil Stärke-zucker  $2\frac{1}{2}$  Teile Malz zu ersetzen vermöge.

Die Bestimmung des Alkohols im Bier ist mit Schwierigkeiten nicht verknüpft. Der Alkohol kann selbstverständlich im Destillat bestimmt werden. Man destilliert von einer vorher mit Natron abgestumpften, bestimmten Quantität Bier zwei Dritteile im Wasserbade ab, bringt das Destillat mit Wasser auf das ursprüngliche Biervolumen zurück, ermittelt das spezifische Gewicht und sucht nun in einer der bekannten Tabellen den entsprechenden Alkoholprozentgehalt auf, der sodann auf 100 oder 1000 umzurechnen ist. Ebenso ist derselbe mittels Ebulioskopes und Vaporimeters zu finden; indessen werden diese Instrumente in der Praxis sehr wenig angewandt. Viel einfacher ist die Ermittlung des Alkoholgehaltes gleichzeitig mit der Ermittlung des wirklichen Extraktes auszuführen. Kennt man das ursprüngliche spezifische Gewicht des Bieres, so dividiert man dasselbe durch das spezifische Gewicht des abgedampften und auf sein Urvolumen zurück gebrachten Bieres,

Tabelle  
über das Verhältnis zwischen spezifischem Gewicht und Alkohol  
nach FOWNES bei 15,5° C.<sup>1</sup>

Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- procente Alkohol								
0,9991	0,50	0,9960	2,28	0,9929	4,06	0,9898	6,00	0,9867	8,14
0,9990	0,55	0,9959	2,33	0,9928	4,12	0,9897	6,07	0,9866	8,21
0,9989	0,60	0,9958	2,39	0,9927	4,19	0,9896	6,14	0,9865	8,29
0,9988	0,65	0,9957	2,43	0,9926	4,25	0,9895	6,21	0,9864	8,36
0,9987	0,70	0,9956	2,49	0,9925	4,31	0,9894	6,29	0,9863	8,43
0,9986	0,75	0,9955	2,54	0,9924	4,37	0,9893	6,36	0,9862	8,50
0,9985	0,80	0,9954	2,60	0,9923	4,44	0,9892	6,43	0,9861	8,57
0,9984	0,85	0,9953	2,65	0,9922	4,50	0,9891	6,50	0,9860	8,64
0,9983	0,90	0,9952	2,71	0,9921	4,56	0,9890	6,57	0,9859	8,71
0,9982	0,95	0,9951	2,76	0,9920	4,62	0,9889	6,64	0,9858	8,79
0,9981	1,00	0,9950	2,82	0,9919	4,69	0,9888	6,71	0,9857	8,86
0,9980	1,06	0,9949	2,87	0,9918	4,75	0,9887	6,79	0,9856	8,93
0,9979	1,12	0,9948	2,93	0,9917	4,81	0,9886	6,86	0,9855	9,00
0,9978	1,19	0,9947	3,00	0,9916	4,87	0,9885	6,93	0,9854	9,07
0,9977	1,25	0,9946	3,06	0,9915	4,94	0,9884	7,00	0,9853	9,14
0,9976	1,31	0,9945	3,12	0,9914	5,00	0,9883	7,07	0,9852	9,21
0,9975	1,37	0,9944	3,18	0,9913	5,06	0,9882	7,13	0,9851	9,29
0,9974	1,44	0,9943	3,24	0,9912	5,12	0,9881	7,20	0,9850	9,36
0,9973	1,50	0,9942	3,29	0,9911	5,19	0,9880	7,27	0,9849	9,43
0,9972	1,56	0,9941	3,35	0,9910	5,25	0,9879	7,33	0,9848	9,50
0,9971	1,62	0,9940	3,41	0,9909	5,31	0,9878	7,40	0,9847	9,57
0,9970	1,69	0,9939	3,47	0,9908	5,37	0,9877	7,46	0,9846	9,64
0,9969	1,75	0,9938	3,53	0,9907	5,44	0,9876	7,53	0,9845	9,71
0,9968	1,81	0,9937	3,59	0,9906	5,50	0,9875	7,60	0,9844	9,79
0,9967	1,87	0,9936	3,65	0,9905	5,56	0,9874	7,66	0,9843	9,86
0,9966	1,94	0,9935	3,71	0,9904	5,62	0,9873	7,73	0,9842	9,93
0,9965	2,00	0,9934	3,77	0,9903	5,69	0,9872	7,80	0,9841	10,00
0,9964	2,06	0,9933	3,82	0,9902	5,75	0,9871	7,86		
0,9963	2,11	0,9932	3,88	0,9901	5,81	0,9870	7,93		
0,9962	2,17	0,9931	3,94	0,9900	5,87	0,9869	8,00		
0,9961	2,22	0,9930	4,00	0,9899	5,94	0,9868	8,07		

sucht in der FOWNESschen Tabelle die dem erhaltenen Quotienten entsprechende Zahl auf und dividiert diese nochmals durch das spezifische Gewicht des entgeisteten und wieder aufgefüllten Bieres. Der Alkoholgehalt ist ganz abhängig von dem Grade der Vergärung des Extraktes. Er pflegt bei schwächern und Schankbieren 2½—3½%, bei stärkern, Versandbieren, 3½—5% zu betragen, soll aber gegen die Extraktmenge zurücktreten.

Alkohol und Extrakt stehen in bestimmtem Verhältnisse zu einander, und es läßt sich, wenn man die Mengen beider kennt,

<sup>1</sup> Diese Tabelle, auf Volum- und Gewichtsprocente für sämtliche spez. Gewichte von 1,0000 bis 0,7938 berechnet, ist von O. HEHNER weiter ausgeführt (Wiesbaden, C. W. KREIDELS Verlag).

einerseits der Vergärungsgrad, andererseits der Prozentgehalt der Stammwürze berechnen. Letztere wird gewöhnlich in Graden (Saccharometer) angegeben.

Die Ermittlung der Stammwürzeprocente geschieht nach HOLZNER nach der Formel:

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

in welcher  $e$  den Extraktgehalt der Stammwürze,  $E$  den des Bieres, und  $A$  den Alkoholgehalt des Bieres bedeutet. Läßt man die Dezimalstellen dieser Formel unberücksichtigt, so ergibt sich daraus die abgekürzte Formel:

$$e = E + 2 A.$$

Enthält z. B. ein Bier 3,5% Alkohol und 5% Extrakt, so ist es aus einer Stammwürze von 12° hervorgegangen. Unsere gewöhnlichen Lagerbiere werden mit 12–13°, schwere bayrische Biere mit 14–18° eingebraut.

Der Vergärungsgrad zeigt an, wieviel Prozent Extrakt durch die Gärung verschwunden sind. Das allmähliche Verschwinden des Extraktes wird als Attenuation bezeichnet. Die Berechnung geschieht nach folgender Formel:

$$v = 100 \left( 1 - \frac{E}{e} \right)$$

in welcher  $V$  den Vergärungsgrad,  $E$  den Extraktgehalt des Bieres und  $e$  den Extraktgehalt der Stammwürze bedeutet; oder nach der Formel:

$$v = \frac{2 A \cdot 100}{e},$$

in welcher  $A$  den Alkoholgehalt,  $e$  den Extraktgehalt der Stammwürze bedeutet. — Obgleich es nicht in der Macht des Brauers liegt, beliebig auf die Attenuation einwirken zu können, so wird doch im allgemeinen verlangt, daß der Vergärungsgrad ca. 50° betrage, wenn das Bier zum Trinken verzapft wird. Nur aus sehr starker Stammwürze hervorgegangene Biere werden auch trinkbar sein, wenn die Vergärung die gleiche Höhe auch nicht erreicht haben sollte.

Es bliebe nunmehr noch übrig, einige Zusätze, *Konservierungsmittel* und *Surrogate für Hopfen* zu erörtern. Wie bereits in der Einleitung dieses Abschnittes bemerkt wurde, dient zum Färben des Bieres Farbmalz, d. h. stark geröstetes, teils angebranntes Malz. Man verwendet aber auch andre Stoffe dazu, die eigentlich nicht ins Bier gehören, als Zuckerfarbe, Lakritzen und Süßholz. Schaum von Bier, welches mit Farbmalz gebräunt ist, ist weiß, alle andern Färbmittel ver-

ursachen gelben Schaum. Fremde Farbstoffe sind aber auch beim Schütteln des Bieres mit weingeistiger Ammonsulfatlösung zu ermitteln. Man schüttelt das Bier mit dem doppelten Volumen kristallisiertem schwefelsauren Ammon und dem vierfachen Volumen Alkohol (90—95%). Ungefärbtes Bier wird entfärbt und setzt einen grünen Niederschlag ab; mit Farbmalz gefärbtes wird ebenfalls entfärbt und setzt einen braunen bis schwarzen Niederschlag ab; mit Couleur gefärbtes setzt einen grünen bis braunen Niederschlag ab, die Flüssigkeit selbst wird aber nicht entfärbt.<sup>1</sup>

Zur Ermittlung von Bisulfiten wird im Biere eine Wasserstoffentwicklung hervorgerufen, wobei das Entwicklungsgefäß mit Bleiessigpapier bedeckt wird; bei Gegenwart von schwefliger Säure findet Reduktion, Schwefelwasserstoffentwicklung und Schwärzung des Papiers statt. Die quantitative Ermittlung kann folgendermaßen geschehen. Man vermischt 100 ccm mit gleichem Volumen Wasser verdünntes Bier mit 4—5 g Phosphorsäure, erhitzt auf ca. 50° und destilliert unter Durchführung eines kontinuierlichen Luftstromes in eine Vorlage ab, welche Chlorbaryumlösung enthält, die mit etwas Jodlösung und Salzsäure versetzt ist. Das Gewicht des sich hier ausscheidenden Baryumsulfates, dividiert durch 3,64, ergibt das Gewicht der schwefligen Säure (J. PABST).

Salicylsäure wird durch Dialyse (am bequemsten mittels Pergamentdärmen) gefunden. Die dialysierte Flüssigkeit wird konzentriert und entweder direkt mit Eisenchlorid geprüft oder mit Salzsäure und Äther geschüttelt und die Ausschüttelung auf Eisenlösung geschichtet. Äußerst kleine Mengen werden im Harn 3—4 Stunden nach dem Genusse salicylsäurehaltigen Bieres nachgewiesen.

Was die *Hopfensurrogate* anbetrifft, so ist es bekannt, daß bittere Pflanzenstoffe aller Art als solche benutzt werden. Der Nachweis derselben ist sehr schwierig, meist unmöglich. Danach kann es nicht überflüssig erscheinen, das Verfahren von DRAGENDORFF mitzuteilen, nach welchem nicht nur Bitterstoffe aller Art, sondern auch diejenigen Alkaloide erkannt werden können sollen, von welchen behauptet worden ist, daß sie im Biere aufgefunden sein sollen, wobei jedoch nicht unerwähnt bleiben mag, daß der Hopfen selbst ein Alkaloid, GRIESSMAYERS Lupulin, und oftmals auch Trimethylamin, also einen Körper, welcher leicht Veranlassung zur Verwechslung mit Pflanzenbasen geben kann, enthält.

2—3 l des zu prüfenden Bieres werden im Wasserbade bis auf ein drittel eingedampft und die noch heisse Flüssigkeit

<sup>1</sup> V. GRIESSMAYER, *Bierbrauer*. Bd. 11. No. 19.

wird sodann zur Fällung der aus dem Hopfen stammenden Bitterstoffe mit möglichst basischem Bleiessig so lange versetzt, als dieser einen Niederschlag liefert. Je reicher an Bleioxyd der Bleiessig ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandteile entfernt; will man sich nicht zu diesem Zwecke durch Digestion des gewöhnlichen Bleiessigs mit überschüssigem Oxyd eine möglichst basische Acetatlösung herstellen, so kann man auch die Fällung mit gewöhnlichem Bleiessig unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit bewerkstelligen. Der Bleiniederschlag wird so schnell als möglich abfiltriert und dabei vor Einwirkung der Luftkohensäure, welche ihn wiederum zersetzt, geschützt. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht ratsam. Aus der filtrierten Flüssigkeit ist durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure der Überschufs des zugesetzten Bleis zu fällen; ein schnelles Sedimentieren des Bleisulfates erreicht man, wenn man der Flüssigkeit vor Zusatz der Schwefelsäure ca. 40 Tropfen einer wässrigen Gelatinelösung (1:20) zumischt. Die wiederum filtrierte Flüssigkeit darf, wenn das Bier unverfälscht war, nun nicht mehr bitter schmecken, falls man einige Tropfen derselben auf die Zunge bringt.

Man versetzt die Flüssigkeit nun mit soviel Ammoniakliquor, dafs alle Schwefelsäure und ein Teil der Essigsäure neutralisiert werden (Methylviolett darf durch einige Tropfen der erstern nicht blau gefärbt werden). Darauf wird im Wasserbade auf 250—300 ccm verdunstet. Dieser Rückstand wird, um Dextrin etc. zu fällen, mit 4 Raumteilen absolutem Alkohol gemengt, die Mischung gut durchgeschüttelt, 24 Stunden in den Keller gestellt und schliesslich wieder filtriert. Nachdem dann aus dem Filtrate der gröfsere Teil des Alkohols wieder abdestilliert worden, wird der sauer reagierende wässrige Rückstand der Destillation successive mit Petroleumäther, Benzin, Chloroform ausgeschüttelt, später auch die Ausschüttelung mit den drei Flüssigkeiten in der angegebenen Reihenfolge wiederholt, nachdem der wässrigen Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak eine deutlich alkalische Reaktion gegeben worden.

Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei Bearbeitung nach dieser Methode folgendes Verhalten:

#### Saure Ausschüttelungen.

Petroleumäther.<sup>1</sup> Der feste Anteil des aus der Petroleumätherausschüttelung erhaltenen Verdunstungsrückstandes schmeckt kaum bitterlich, wird durch konzentrierte Schwefel-

<sup>1</sup> Derselbe mufs zwischen 63 und 60° sieden.

säure<sup>1</sup>, durch Schwefelsäure und Zucker, desgleichen durch Salpetersäure nur gelblich, durch konzentrierte Salzsäure fast farblos gelöst.

Benzin<sup>2</sup> entzieht nur sehr geringe Quantitäten einer harzigen Substanz, welche gegen die bezeichneten Säuren sich ähnlich der durch Petroleumäther isolierten verhält. Auch diese Substanz schmeckt nur schwach bitterlich.

Chloroform verhält sich ähnlich wie Benzin.

#### Ammoniakalische Ausschüttelungen.<sup>3</sup>

Petroleumäther nimmt so gut wie nichts auf.

Benzin entzieht nur Spuren einer Substanz, welche keine charakteristischen Farbenreaktionen gibt.

Bierwürze verhält sich dem gegorenen Biere gleich.

In verfälschten Bieren lassen sich nach der beschriebenen Methode folgende Zusätze nachweisen:

1. *Wermutkraut*. In der Petroleumätherausschüttelung der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Öl, welches an seinem Geruch erkannt werden kann, und ein Teil des Bitterstoffes. Der Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung wird von konzentrierter Schwefelsäure braun gelöst, worauf später violette Färbung der in der feuchten Zimmerluft stehenden Lösung eintritt. Mit Schwefelsäure und etwas Zucker versetzt, gibt er allmählich rotviolette Lösung. Wird ein Teil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reduziert die filtrierte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid und Kaliumquecksilberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Bromkalium, Jodkalium, Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert.

Benzin und Chloroform nehmen gleichfalls Bitterstoff auf (Absinthiin), welcher wie oben beschrieben reagiert.

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit gibt an Petroleumäther u. s. w. keine charakteristischen Bestandteile ab.

2. *Ledum palustre* (Porsch). Im Petroleumätherauszuge findet sich etwas ätherisches Öl mit dem charakteristischen Porschgeruche. Der sehr geringe Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure etwas mehr bräunlich als der des gewöhnlichen Bieres, zeigt aber im übrigen keine auffälligen Verschiedenheiten von demselben.

Benzin und Chloroform entziehen bitterschmeckende,

<sup>1</sup> Überall ist eine möglichst salpetersäurefreie Schwefelsäure gemeint.

<sup>2</sup> Es muß wahres Steinkohlenbenzin mit dem Siedepunkte 80 bis 81° und vor dem Gebrauche rektifiziert sein.

<sup>3</sup> Bevor man alkalisch macht, muß man nochmals mit Petroleumäther ausschütteln, um alle Reste des Chloroforms fortzunehmen.

amorphe Massen, welche mit Schwefelsäure und Zucker rotviolette Lösungen geben, mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) gekocht, den Geruch nach Ericinol entwickeln, Goldchlorid und alkalische Kupferlösung reduzieren, mit Jodjodkalium und Gerbsäure, nicht aber mit basischem Bleiacetat gefällt werden. Durch Benzin werden außerdem kleine Mengen einer Substanz aufgenommen, welche ammoniakalische Silberlösung reduziert, durch Chloroform einer solchen, welche durch Kaliumquecksilberjodid gefällt wird.

Auch hier bieten die Ausschüttelungen aus ammoniakalischer Flüssigkeit nichts Charakteristisches dar.

3. *Menyanthes trifoliata* (Bitterklee, Dreiblatt). Im Petroleumätherauszuge findet man nur Spuren des Bitterstoffes. Benzin und noch reicher Chloroform nehmen den Bitterstoff (Menyanthin) auf, dessen Geschmack der Verdunstungsrückstand erkennen läßt. Letzterer gibt außerdem beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) den Geruch des Menyanthols, er reduziert ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung und wird durch Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt oder doch getrübt.

In den ammoniakalischen Ausschüttelungen ist nichts Charakteristisches zu finden.

4. *Quassia*. Petroleumäther nimmt nur sehr geringe Spuren des äußerst bitterschmeckenden Quassiins auf, die durch keine sonstigen Reaktionen sich von den aus reinem Bier erhaltenen Massen unterscheiden. Größere Mengen von Quassiin werden durch Benzin und namentlich durch Chloroform isoliert. Dasselbe färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker bläulich, wirkt schwach reduzierend auf ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid (Chloroformrückstand), fällt Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und (schwach) basisches Bleiacetat.

5. *Colchicumsamen*. Petroleumäther liefert Massen, ähnlich den aus unverfälschtem Bier isolierten, Benzin nimmt geringe Mengen von Kolchicin und Kolchicein auf, welche bitter schmecken, durch konzentrierte Schwefelsäure gelb gelöst werden, in dieser Lösung durch Salpeter violett, blau und später grün gefärbt werden, und welche auch mit Salpetersäure (1,30 spezifisches Gewicht) die letztere Farbenreaktion geben. Setzt man zu der Lösung in Salpetersäure, nachdem diese wieder abgeblasst ist, Kalilauge bis zu stark alkalischer Reaktion, so stellt sich eine sehr haltbare kirsch- bis blutrote Färbung ein. Der Chloroformrückstand liefert größere Mengen der beiden bezeichneten Bestandteile der Zeitlose, so daß außer den erwähnten Farbenreaktionen auch Niederschläge mit den gebräuchlicheren Alkaloidreagenzien eintreten, z. B. mit

Jodjodkalium, Kaliumwismut- und Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Gerbsäure, Chlorwasser u. s. w. Aber in der Regel finden sich diesem Rückstande einige andre Bestandteile beigemengt, welche die Farbenreaktionen zu stören vermögen. Um sie fortzuschaffen, kann man entweder den nach Verdunsten der durch Chloroform ausgeschüttelten Massen bleibenden Rückstand wiederum in heißem Wasser lösen, dann aufs neue mit Chloroform ausschütteln und dies mehrere mal wiederholen, oder man kann von der Thatsache Gebrauch machen, daß das Kolchicin, nachdem es aus dem Rückstande der Chloroformauszüge durch Wasser aufgenommen worden, durch Gerbsäure gefällt, aus dem Niederschlage aber durch Bleioxyd wieder in Freiheit gesetzt wird, während die fremden Substanzen an Gerbsäure gebunden bleiben. Will man letztern Weg benutzen, so filtriert man das Kolchicintannat ab, mischt dasselbe noch feucht mit Bleioxyd, erwärmt mit Wasser oder Alkohol, filtriert, verdunstet das Filtrat und macht mit dem Rückstande desselben die Farbenreaktionen.

Ein normaler Bierbestandteil, welcher in seinen Reaktionen dem Kolchicin ähnelt, und auf welchen VAN GELDERN, DANNENBERG und GRIESSMAYER aufmerksam gemacht haben, bleibt bei Anwendung der hier empfohlenen Isolier- und Reinigungsmethoden ausgeschlossen, kann also zu Irrtümern nicht Anlaß geben.

Sollte man durch Chloroform aus saurer Lösung nicht alles Kolchicin in Lösung gebracht haben, so würde dasselbe aus ammoniakalischer Flüssigkeit in Benzin und Chloroform übergehen.

6. *Kokkelskörner* (Cocculi indici). Petroleumäther und Benzin nehmen aus dem mit Kokkelskörnern verfälschten Biere nur solche Bestandteile wie aus reinem Bier auf. Durch Chloroform, noch leichter durch Amylalkohol, wird das Pikrotoxin der Flüssigkeit entzogen, dasselbe hinterbleibt in den meisten Fällen beim Verdunsten der Ausschüttelung so unrein, daß es nicht direkt zur Farbenreaktion verwendet werden darf. Man kann sich zunächst davon überzeugen, ob durch einen Teil des Rückstandes alkalische Kupferlösung reduziert wird, und ob ein anderer Teil des Rückstandes, nachdem er in Wasser gelöst worden, auf Fische giftig wirkt. Ist dies der Fall, so löst man den Rest des Rückstandes wieder in warmem Wasser, filtriert, schüttelt wieder mit Chloroform aus und wiederholt dies so oft, bis der Rückstand der Chloroformausschüttelung nach freiwilligem Verdunsten bei Zimmertemperatur kristallinisch erscheint. Wieder in Alkohol gelöst und langsam verdunstet, muß er dann in langen nadelförmigen Kristallen hinterbleiben, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen und welche, wenn man sie mit ca. 5—6 Gewichts-

teilen Salpeterpulver innig mengt, dann mit soviel reiner konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, daß gerade eine plastische Masse entsteht, endlich aber Natronlauge (1,3 spezifisches Gewicht) bis zur stark alkalischen Reaktion zusetzt, eine ziegelrote Flüssigkeit liefern. Besser noch modifiziert man die LANGLEYSche Reaktion derart, daß man das Pikrotoxin mit wenig konzentrierter Salpetersäure durchfeuchtet, die Säure auf dem Wasserbade verjagt, dann mit recht wenig reiner konzentrierter Schwefelsäure den Rückstand trinkt und endlich Natronlauge zusetzt. — R. PALM hat gefunden, daß das Bleihydroxyd die Fähigkeit besitze, mit dem Pikrotoxin eine unlösliche Verbindung einzugehen und darauf folgendes Verfahren gegründet. Das betreffende Bier etc. wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand in wenig Wasser gelöst und die angesäuerte filtrierte Lösung mit Ather ausgeschüttelt. Der ätherische Verdampfungsrückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung über Tierkohle filtriert und das Filtrat bis zur vollständigen Fällung mit Bleiessig vermisch, wobei jedoch ein Überschufs des letzteren zu vermeiden ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wird jetzt mit frisch gefälltem Bleihydroxyd anhaltend geschüttelt. War Pikrotoxin im Biere enthalten, so ist dasselbe in dem Bleihydroxyd enthalten und dieses gibt dann auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die bekannte safrangelbe Farbenreaktion, die sich mehrere Stunden unverändert hält, aber auf Zusatz von Alkalien verschwindet und durch Zufügen starker Säuren wieder zum Vorschein gebracht werden kann.

7. *Kolocynthin*. Das Kolocynthin dieser geht in Petroleumäther und Benzin nicht über, wird aber durch Chloroform ausgeschüttelt. Es ist äußerst bitter, wird durch Gerbsäure aus seiner Wasserlösung gefällt, wirkt auf alkalische Kupferlösung reduzierend und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot, in FRÖHDES Reagens<sup>1</sup> violett. Letztere Reaktionen gelingen aber nur dann, wenn man das Kolocynthin durch mehrmaliges Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt hat.

8. *Weidenrinde*. Das Salicin, welches in manchen Weidenrinden vorkommt, läßt sich durch Petroleumäther, Benzin, Chloroform nicht gut, wohl aber durch Amylalkohol aus sauren Auszügen gewinnen. Es entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1:4) den Geruch der salicyligen Säure. In konzentrierter Schwefelsäure soll es sich rot, in FRÖHDES Reagens violettrot lösen. Beide Reaktionen gelingen nur dann, wenn das Salicin sehr

<sup>1</sup> 0,01 Natriummolybdat in 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

rein ist, was erst durch mehrmaliges Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln der filtrierten Lösungen mit Amylalkohol zu erreichen ist.

9. *Strychnin* wird nicht der sauren, sondern erst der ammoniakalisch gemachten Lösung entzogen und zwar in geringer Menge durch Petroleumäther, leichter durch Benzin und Chloroform. Zum Nachweis des Alkaloides verwendet man namentlich die bekannte Reaktion desselben gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat (besser Ceroyd). Auch

10. *Atropin* und

11. *Hyoscyamin* werden erst aus ammoniakalischer Lösung und zwar mit Benzin und Chloroform ausgeschüttelt. Sie werden durch die meisten Gruppenreagenzien für Alkaloide gefällt, müssen aber, da gute Farbenreaktionen fehlen, durch physiologische Versuche konstatiert werden.

Man modifiziert das Verfahren, wenn man

12. *Aloe* nachweisen will, derart, dafs man bei der Vorbereitung das Bier nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausschüttelt. Nach Verdunstung der Amylalkoholausschüttelung mufs ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloegeschmack zeigt, mit Brombromkalium, basischem Bleiacetat und salpetersaurem Quecksilberoxydul Niederschläge liefert, alkalische Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen reduziert. Gerbsäure mufs ihn gleichfalls fällen, im Überschusse zugesetzt aber den Niederschlag teilweise wieder lösen. Kocht man einen Teil des Rückstandes mit konzentrierter Salpetersäure, welche letztere im Dampfbade später wieder verjagt wird, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, blutrote Färbung annimmt.<sup>1</sup>

13. *Enzian*. Auch hier wird bei der Vorbereitung eine Fällung mit neutralem Bleiacetat vorgenommen, filtriert und aus dem Filtrate dann mit der gerade nötigen Menge von Schwefelsäure der Bleiüberschufs entfernt. Man verdunstet zur Sirupkonsistenz, unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Aus dem neutralisierten Dialysate wird nochmals durch neutralisiertes Bleiacetat alles dadurch fällbare niedergeschlagen, filtriert, das Filtrat mit basischem Bleiacetat und Ammoniak versetzt und dadurch das Enzianbitter gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrierte Flüssigkeit wird mit Benzin oder Chloroform ausgeschüttelt. Das durch

<sup>1</sup> Das nach diesem Verfahren bearbeitete normale Bier gibt an Amylalkohol eine Masse ab, welche durch Gerbsäure gefällt wird. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat wird sie gefällt, während sie die übrigen Reaktionen der Aloebestandteile nicht teilt.

diese isolierte Enzianbitter wird in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braun gefärbt, darf aber durch dasselbe nicht gefällt werden. Ein Niederschlag kann erfolgen, wenn noch Reste von normalen Bierbestandteilen vorhanden sind, deren Eisenverbindung abfiltriert werden muß. Enzianbitter reduziert ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung. Es wird durch Bromkalium und Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid getrübt.

14. *Pikrinsäure* wird zum Teil durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen und verhält sich in den hier vorliegenden Lösungen gegen die zum Ausschütteln benutzten Flüssigkeiten anders wie in Lösung mit reinem Wasser. Aus dem Grunde rät DRAGENDORFF bei der obigen Untersuchung auf Quassia u. s. w. nur im Auge zu haben, daß sich möglicherweise Anzeichen für Pikrinsäure finden lassen. Als solche bezeichnet er gelbe Farbe und bitteren Geschmack des vom Bleisulfat abfiltrierten Fluidums, sowie des Rückstandes der Ausschüttelung mit Petroleumäther, Benzin u. s. w. Sollte in letztern wirklich Pikrinsäure vorliegen, so wird auch wohl ein Teil des Rückstandes kristallinisch sein und — in Wasser aufgenommen — mit verdünnter Kalilauge und etwas Cyankalium gekocht, eine rotbraune Lösung von Isopurpursäure liefern.

H. BRUNNER hat empfohlen, zum Nachweis der Pikrinsäure entfettete Wolle in dem mit Salzsäure angesäuerten Biere 24 Stunden zu digerieren, diese dann mit destilliertem Wasser auszuwaschen und ihr die Pikrinsäure durch Ammoniakflüssigkeit wieder zu entziehen. Der letztere Auszug wird im Wasserbade konzentriert, später mit etwas Cyankalium versetzt und ausgetrocknet. Auch hier muß ein dunkelroter, in Wasser löslicher Rückstand von Isopurpursäure bleiben. FLECK rät dagegen, das Bier (500 ccm) zur Sirupkonsistenz zu bringen, den Rückstand mit 10 Raumteilen absolutem Alkohol zu versetzen, den abfiltrierten Niederschlag gut mit Alkohol auszuwaschen, Filtrat und Waschalkohol zu verdunsten und aus dem hier bleibenden Rückstande die Säure durch Auskochen mit Wasser, aus dem Verdunstungsresiduum dieser Lösung aber durch Äther zu extrahieren. Die so erhaltene Pikrinsäure kann, nachdem sie aus reinem Chloroform oder Benzin umkristallisiert wurde, gewogen und später zu der schon erwähnten Isopurpursäurereaktion verbraucht werden.

Von HUSSON ist ein ähnliches Verfahren mitgeteilt worden<sup>1</sup>, welches seiner Übersichtlichkeit wegen ebenfalls in folgender Tabelle mitgeteilt sein möge.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, daß bitterer, ekelhafter

<sup>1</sup> *Corr.-Bl. anal. Chem.* 1880.

Tabelle der Hauptverfälschungen des Bieres von HUSSON.

<p>I.</p> <p>Mit Äther behandeltes Bier bildet eine rein gelb gefärbte Schicht.</p>	<p>Fügt man vorsichtig zu dem abgossenen Äther 2 g Ammoniak, so nimmt die untere Schicht folgende Färbung an:</p> <p>rein gelb, orange gelb, braungelb, rotviolett.</p>	<p>Dampf man den dekantierten Äther ab, so erhält man einen Rückstand, der folgenden mikroskopischen Befund gibt:</p> <p>kristallinische Blättchen .. Gummigutt. Kristalle, die v. orthorhombischen Prisma abstammen kleine Nadeln, die in harzige Masse eingebettet sind .. Aloe. kleine Nadeln in gelben Tropfen eingeschlossen .. Sauerampfer u. Rhabarber.</p>
<p>II.</p> <p>Mit Äther behandeltes Bier bildet keine gelbe Schicht. Dieselbe ist ungefärbt oder von unschreiblicher Schmutzfarbe. In diesem Falle wird das Bier zur Sirupkonsistenz eingedampft und in der Hitze mit Amylalkohol extrahiert.</p>	<p>Der Rückstand von der Verdampfung des Amylalkohols liefert, unter dem Mikroskop betrachtet, entweder sofort oder nach Behandlung mit Essigsäure ein kristallines Produkt, bestehend aus</p> <p>Nadeln; Nadeln und Kristallen, die von der kubischen Form abstammen .. Kristallen, die einfach vom Kubus abstammen .. Essenzöl .. Absinth. Dieser Rückstand liefert nach Behandlung mit Schwefelsäure- und Salpetersäurealkohol dicke, gebrochene Prismen .. Dieser Rückstand liefert nach Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure- und Salzsäurealkohol kleine Nadeln .. Bitterklee. Enzian, Tausengüldenkraut. Buchsbäum. Hopfen.</p>	<p>die Nadeln sind breit und oft gebrochen. Mauerflechte, lang und zu Bündeln vereinigt. .... Isländische Flechte, die Nadeln sind klein, zu seltenen Gruppen vereinigt; der Rückstand gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine schön violette Färbung. .... Brechnuß. Kokkelskörner. Quassia.</p>

Geschmack, alkalische Reaktion und folgende Eigentümlichkeiten dem oben erwähnten Hopfenalkaloid zukommen. Phosphormolybdänsäure erzeugt einen weissen, dann dickgelben Niederschlag, welcher, mit Ammon vorsichtig geschüttelt, grün wird, von einer blauen Zone umgeben ist und sich in mehr Ammon zu einer blauen Flüssigkeit auflöst; Säuren färben diese Lösung wieder grün. — Bromdämpfe erzeugen eine schwefelgelbe Färbung. — Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt schmutzigrüne, dann rotbraune Färbung. — Wir wollen aber noch bemerken, daß namentlich bei den ersten Ausschüttelungen stets geringe Rückstände verbleiben, die bitter schmecken, die jedoch ausschließlich als vom Hopfenharze herrührend zu erachten sind.

Eine zwar nur empirische, aber bisweilen doch von gutem Erfolge begleitete Vorprüfung besteht darin, daß man das auf ein drittel im Wasserbade konzentrierte Bier mit Kochsalz oder starker Sodalösung kocht. Es entwickelt sich dabei ein vegetabilischer Geruch, der auf den fremden Bitterstoff hinführt.

Merkwürdig genug bleibt die Sache bei alledem. Es werden thatsächlich tausende von Zentnern, teils unter falscher Flagge, teils richtig deklariert, als Hopfensurrogate verarbeitet, selbstredend unschädliche Pflanzenstoffe. Wir haben selbst ein außerordentlich angenehm schmeckendes Bier untersucht, zu welchem keine Spur von Hopfen gekommen war, und welches der Erfinder ganz offen als solches und als Novität zugleich einzuführen gedachte. Und doch konnte kein einziger Pflanzenstoff mit Sicherheit nachgewiesen werden. Es sind mithin entweder die vorhandenen Methoden als ausreichend nicht zu betrachten, oder die Zusätze sind derart verschwindend, daß sie als Fälschungen nicht mehr in Betracht kommen können, und dann kann auf die Untersuchung überhaupt verzichtet werden.

Die nachstehende Tabelle von KÖNIG<sup>1</sup> läßt die durchschnittliche Zusammensetzung der Biere am besten erkennen.

	Spezif. Gewicht	Wasser	Kohlensäure- anhydrit	Alkohol	Extrakt	Eiweißstoffe	Zucker	Dextrin und Gummi	Milchsäure	Glycerin	Asche	Phosphor- säure
		Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Winterbier (Schankbier)	1,0142	91,81	0,228	3,206	4,988	0,811	0,442	2,924	0,116	0,202	0,200	0,066
Sommerbier (Lagerbier)	1,0159	90,71	0,218	3,679	5,612	0,491	0,872	4,390	0,128	0,218	0,223	0,070
Exportbier . . .	1,0237	88,72	0,245	4,066	7,227	0,710	0,900	—	0,166	—	0,267	0,082
Porter und Ale	1,0153	88,52	0,213	5,164	6,321	0,730	0,844	—	0,325	—	0,273	0,115

<sup>1</sup> Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel.

Endlich mögen noch zwei Gutachten folgen, um die Form zu zeigen, in welcher wir solche abzugeben pflegen.

1. Bericht  
No.  
an Herrn Gastwirt N. in L.  
über  
Bier.

Das mittels Begleitschreiben vom (Datum) zur Begutachtung anher eingelieferte Bier, welches madeirafarben, spiegelklar, kohensäurereich, von lieblichem Geruch und reinem Geschmack nach Malz und Hopfen war, ergab bei der Untersuchung folgende Zahlen:

Spez. Gewicht bei 15°	1,0164
do. entgeistet	1,0229
Alkohol	3,71 %
Extrakt	5,90 %
Mineralbestandteile	0,32 %
Phosphorsäure	0,085 %
Stammwürze	13,3°
Vergärung	56°

Hopfensurrogate waren nicht nachzuweisen.

Auf Grund dieser Ermittlungen wird begutachtet:

dafs das übersandte Bier ohne Anwendung von Surrogaten gebraut worden, gut vergoren und gepflegt ist und seiner Beschaffenheit nach in die Klasse der gehaltreicheren Biere gehört.

Leipzig-Schönefeld, September 1884.

Liquidation M. 15.— 3

Unterschrift.

2. Eingangformel wie oben.

Das auf Ihren Wunsch aus einem A. B. No. 1234 gezeichneten, in Ihrem Keller lagernden, mit Blechschild und Siegel verschlossenen Hektoliterfasse von mir selbst entnommene, angeblich der Klosterbrauerei in N. entstammende Bier war von schwarzbrauner Farbe, undurchsichtig und trübe, von widerlichem Geruch, ekelhaftem sauren Geschmack, setzte binnen 12 Stunden in einem Bechergläse von 1 l Inhalt einen zentimeterhohen Bodensatz ab und begann nach 36 Stunden zu schimmeln. Durch die chemische Untersuchung wurden folgende Zahlen ermittelt:

Spez. Gewicht bei 15°	1,0148
Alkohol	3,88 %
Extrakt	4,72 %
Glycerin	0,85 %
Milchsäure	0,26 %
Essigsäure	0,15 %
Mineralbestandteile	0,25 %
Phosphorsäure	0,045 %

Der Niederschlag bestand aus Hefe.

Auf Grund dieses Befundes wird begutachtet:

das vorliegende Bier ist unter Anwendung von Surrogaten gebraut; die Vergärung ist schlecht verlaufen; das Bier in seiner jetzigen Beschaffenheit ist verdorben, ungenießbar und gesundheitsschädlich.

Ort. Datum.

Unterschrift.

Liquidation M. 30.— 3

### Hopfen.

Der Hopfen wird sehr oft zur Begutachtung eingeliefert. Der Träger der spezifischen Wirksamkeit des Hopfens ist das Lupulin (nicht zu verwechseln mit dem GRIESSMAYERSCHEN Alkaloid), kleine goldgelbe, harzige Drüsen, welche zwischen den Brakteen abgelagert sind. Es enthält Hopfenharz, Hopfenbitter, Hopfenöl, Hopfengerbsäure und, als minder wichtig, Wachs, Zucker, Stickstoffbestandteile, fette Säuren, Salze.

Guter Hopfen hat eine mattrosa und gelblichgrüne Farbe, einen aromatischen, in größern Mengen narkotischen Geruch, einen spezifisch bitteren Geschmack und eine harzig-klebrige Beschaffenheit. Alter und am Stocke überreif gewordener Hopfen ist braun, resp. dunkel gefärbt. Oft ist alter Hopfen mit jungem, oft sind verschiedene Hopfenarten miteinander vermischt; hier sind die einzelnen Dolden sorgfältig zu sortieren, Gröfse der Blätter, Form und Nervatur untereinander zu vergleichen. Auch ist zu beachten, ob nicht etwa der Hopfenpilz (Hopfenschwärze, *fumago salicina*) vorhanden sei. Man zählt 100 Dolden ab, trocknet und wägt. Diese pflegen 17—20 g zu wiegen und können 10% Feuchtigkeit enthalten. (Beim Trocknen geht natürlich ätherisches Öl mit fort.) Sodann wird mit feinen Pinseln das Hopfenmehl entfernt; diese Operation geschieht am besten über passenden Sieben. Die Menge derselben beträgt 10 bis über 15%. Das Hopfenmehl darf beim Verbrennen 0,5—1,5% in Salzsäure unlösliche Aschenbestandteile enthalten (Sand). Der Hopfen selbst hinterläßt beim Verbrennen 5—6% Asche. Der Hopfen wird zunächst mit Äther, danach mit Alkohol extrahiert, beides heiß und bis zur völligen Erschöpfung. Der Rückstand des ätherischen Auszuges (das Hopfenharz) beträgt 18—24%, das alkoholische Extrakt ca. die Hälfte davon. — Das Lupulin ist bei frischem Hopfen goldgelb, bei altem Hopfen braun. Schlecht getrockneter, feucht oder milchfarbig gewordener oder sonst verdorbener, alter, überlegener Hopfen wird häufig durch Schwefeln aufgefrischt. Kein Brauer will geschwefelten Hopfen kaufen. Er ist durch die Lupe sehr wohl von ungeschwefeltem zu unterscheiden. An gutem Hopfen sind sowohl an der äußern, wie an der innern Blattseite der Zapfen die mehr oder weniger feingestalteten, Fliegenflügeln ähnlichen Rippchen und Gewebe klar und deutlich zu sehen und ein spiegelnder, fettiger Glanz an den vollkommen glatt und rein erscheinenden Lupulinkörnchen zu erkennen, während der nur schwach geschwefelte Hopfen wie von einem Nebelhauche überzogen und getrübt erscheint; durch denselben erblickt man matt die Konturen der Rippchen und des Gewebes, während auch die Lupulinkörnchen matt und wie angehaucht

erscheinen. Auf der Aufsenseite der Zapfen sind mikroskopische Kristalle von Schwefel zu erkennen, die, sobald der Hopfen auf eine heiße Platte gelegt wird, unter leisem Zischen und der Entwicklung von schwefliger Säure verbrennen (STALLICH). — Chemisch ist auf schweflige Säure zu prüfen. Dies kann geschehen, indem man in einem wässrigen Absud Wasserstoffentwicklung durch Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure hervorruft und mittels Bleipapier auf Schwefelwassergas prüft, oder durch Überführen der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Behandeln des Hopfens mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser und Bestimmen derselben durch Eindampfen des Filtrates unter Zusatz von kohlsaurem Natron, Abscheidung der Kieselsäure durch Befeuchten und Eindampfen mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Reiner Hopfen enthält im Durchschnitt 0,3% Schwefelsäure, während aus geschwefeltem Hopfen erheblich mehr erhalten wird (W. HADELICH).

---

### Wein.

Wer ein zutreffendes Urteil über Wein fällen will, muß ein vollständiges Studium der Önologie absolviert haben. Es genügt keineswegs, die Bestandteile des Weines zu kennen und isolieren zu können, es ist vielmehr die Kenntnis ihrer genetischen Entwicklung von der Rebe bis in die Flasche erforderlich. Ein Expert für Weinangelegenheiten muß die einzelnen Rebsorten, deren Kultur und Verbreitung kennen; er muß wissen, wie in den verschiedenen Weinländern der Most gewonnen, die Gärung geleitet und der Wein gepflegt wird; er muß wissen, welche Veränderungen der Most beim natürlichen Verlaufe der Dinge nimmt, wissen, wie er durch künstliches Eingreifen oder durch krankhafte Verhältnisse verändert wird; er muß mit der Methode der Weinverbesserung, Veredelung und Vermehrung, der Herstellung der Likör- und Kunstweine und der Weinsurrogate vertraut sein; er muß die jährliche Durchschnittsbeschaffenheit der Kreszenzen kennen, wie ihm ebensowenig die Durchschnittspreise derselben unbekannt bleiben dürfen; er muß die Handelsgebräuche und gesetzlichen Bestimmungen kennen, die sich auf den Weinverkehr beziehen. Alles dieses läßt sich nicht kurzer Hand und aus Büchern lernen, sondern erfordert eine eingehende und umfangreiche Praxis. Wir empfehlen zur grundlegenden Orientierung das Studium des VON BABOSCHEN Buches: *Weinbau und Kellerwirtschaft*; auch der Artikel „Wein“ in MUSPRATTS *Technischer Chemie*, sowie

NEUBAUERS *Chemie des Weines* sind empfehlenswert nach dieser Richtung hin. Um auf der Höhe zu bleiben, ist das Halten periodischer Schriften, die den Weinbau, den Weinhandel und die Chemie des Weines betreffen, unerlässlich, und dürften hierfür in erster Linie die *Annalen der Önologie* zu beachten sein.

Was nun die Untersuchung des Weines anbelangt, so kann sich dieselbe erstrecken auf Feststellung der Identität, der Reinheit und der Güte. Im ersteren Falle handelt es sich um Kontrollanalysen, im zweiten Falle um den allgemeinen Begriff „Wein“, im dritten Falle um eine bestimmte Sorte. Der erste Fall ist der einfachste und bei der jetzt für Deutschland eingeführten Übereinstimmung der Methode leicht zu erledigen. Der zweite Fall ist schon schwieriger, da die Beurteilung der gewonnenen Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Gesichtspunkten aus und auf Grund abweichender Erfahrungen verschiedenartig geschehen kann; ganz grobe Abnormitäten werden jedoch stets übereinstimmend festzustellen sein. Der dritte Fall wird in den seltensten Fällen vom Chemiker zu erledigen sein. Ist es schon nicht möglich, die einzelnen Weinsorten auf chemischem Wege (z. B. Rudesheimer von Johannisberger, Mosel- von Aarwein, Bordeaux von Burgunder) voneinander zu unterscheiden, so wird die Taxierung gewisser Jahrgänge und Lager ganz unmöglich, wenn nicht Vergleichungsobjekte vorliegen, bei Prüfung welcher auch dann noch die Zunge mitzuwirken hat. Da die Zungenprüfung jedoch den exakten Forschungsmitteln nicht mehr zuzurechnen ist, so hat sich der Chemiker — wenn er sie nicht etwa im Interesse seines eignen Kellers ausübt — derselben zu entschlagen und in entsprechenden Fällen die Beurteilung einem anerkannten Weinkenner und Feinschmecker anheimzustellen.

Der Begriff Wein läßt sich nach zwei Seiten hin definieren. Man kann unter diesem Namen verstehen entweder kunst- und gewerbegerecht vergorenen und geklärten Traubensaft, oder ein aus Traubensaft nach den Regeln der Kunst bereitetes wohlschmeckendes Getränk. Wir halten im Verein mit den Weinproduzenten nur die erste Definition für richtig, während man andererseits vielfach, und zwar im Sinne der Weinhändler, sich für die letztere Definition entscheidet, insofern man mäßig gezuckertem (gallisiertem, also immerhin gekünsteltem) Weine ebenfalls den Namen „Wein“ zuerkennen will, während ein wirklicher reiner Wein den Namen „Naturwein“ führen soll. — Wenn freilich einerseits anerkannt werden muß, daß wir der Einführung der gespritzten, gegipsten, gekochten, aus Rosinen und aus Trestern bereiteten Weine zum Nachtheile der einheimischen Produktion machtlos gegenüberstehen, wenn auch unsern Weinproduzenten, insbesondere denen, die sich nicht bevorzugten Besitzes zu erfreuen haben und etwa

alle 4 Jahre nur eine erträgliche Ernte machen, aus national-ökonomischen Gründen nicht zu nahe getreten werden darf, so erscheint doch der Ausweg, das Gallisieren ohne weiteres zu gestatten, als ein sehr bedenklicher, da mit der Weinverbesserung stets eine Weinvermehrung, d. h. Verdünnung, Hand in Hand geht, die sehr weit getrieben werden kann, ohne strafbar zu werden.

Um Klarheit darüber zu erlangen, auf welche Gegenstände sich die Untersuchung des Weines zu beziehen hat, und in welchem Umfange dieselbe auszuführen ist, erscheint es erforderlich, nicht bloß die Bestandteile des natürlichen Weines aufzuführen, sondern auch die Veränderungen zu schildern, welche derselbe durch die allgemein üblichen Verbesserungs-, Veredelungs- und Vermehrungsmethoden erleidet.

Im reinen Weine sind vorhanden:

Flüchtige Bestandteile: Wasser, Alkohol und Homologe, Önanth- und andre Äther (Riechstoffe), flüchtige Säuren (Essigsäure). Nichtflüchtige, sogenannte Extraktbestandteile: feste Säuren (Äpfel-, Bernstein-, Weinsäure), Gerbsäure, Farbstoff (im Rotwein), Zucker, Gummi, Pektinstoffe, Glycerin, Eiweißstoffe, Salze der organischen Säuren, insbesondere weinsaures Kalium und Calcium, Salze der unorganischen Säuren, insbesondere Phosphate und Sulfate, gebunden an Kalium, Calcium und Magnesium. Diese Stoffe sind je nach der Beschaffenheit und Vergärung des Mostes in den verschiedensten Verhältnissen im Weine enthalten. Von Einfluß auf die Beschaffenheit des Mostes sind wiederum Boden-, Düngungs- und Witterungsverhältnisse, so daß verschiedene Jahrgänge desselben Geländes abweichende Zusammenstellung zeigen können. Die Kenntnis der Durchschnittsbeschaffenheit der hauptsächlichsten Weine ist dem Chemiker unentbehrlich, weshalb auf die in den oben angeführten Hilfsmitteln enthaltenen Tabellen verwiesen wird.

Ein Teil der Stoffe ist nicht genau zu ermitteln; es betrifft dies die Riechstoffe, welche die Blume, das Aroma des Weines bilden und durch Einwirkung der Pflanzensäuren auf die Alkohole erst beim Lagern entstehen. Merkwürdig ist es, daß Tresterweine oft ein sehr stark entwickeltes Aroma haben, gleichsam als ob ein Teil der riechenden Bestandteile von den Hülsen geliefert, aber erst durch wiederholte Gärung erschlossen würde. — Die Hülsen enthalten ferner den Farbstoff der Weine. Der Saft sämtlicher Weinsorten, mit Ausnahme der Färbertraube, ist farblos. Läßt man aber die Hülsen der tiefblauen Trauben mit dem Most vergären, so geht das in ihnen enthaltene Önocyanin unter dem Einfluß der freien Säuren in Rot über und bewirkt die Färbung des Weines; gleichzeitig werden kleine Mengen Önotannin gelöst. — Der im Most ent-

haltene Zucker geht bei der Gärung fast vollständig in Kohlensäure und Alkohol über, von welchen erstere entweicht. Bei einzelnen Weinen wird die Gärung unterbrochen; andern Weinen wird eingekochter Most nebst Kognak zugesetzt, wodurch dieselben natürlich sehr zuckerreich werden (Likörweine). Bei der Gärung entsteht Glycerin; gleichzeitig werden organische Säuren gebildet. Zweifellos sind die letztern aber auch schon in der Traube resp. im Most vorhanden, sei es im Zustande der Freiheit oder in Form saurer Salze. Beim Umschlagen des Weines wird die Menge der flüchtigen Säuren wesentlich erhöht, und es ist neben Essigsäure auch Buttersäure und Valeriansäure nachzuweisen; gleichzeitig entsteht Milchsäure, während die Säure des Weinstein allmählich total verschwindet. — Die Eiweißstoffe des Mostes dienen (nebst den Phosphaten) in erster Linie zur Ernährung der Hefe. Mit dieser wird zwar der größte Teil derselben wieder abgeschieden, indessen bleibt immerhin eine gewisse Menge im fertigen Wein, deren Bestimmung unter Umständen zur Erkennung der Reinheit mit beitragen kann. — Pektinstoffe, Gummi, Pflanzenschleim sind in ganz kleinen Mengen vorhanden und passieren unter dem Sammelnamen der nicht bestimmbaren Extraktivstoffe. Sie stammen aus denselben Kohlehydraten, aus welchen die Pflanze den Zucker bildete; über den physiologischen Hergang dabei ist wenig oder nichts bekannt. — Von den anorganischen Stoffen nehmen die Phosphate ein besonderes Interesse in Anspruch, weil von ihnen ein Teil zum Aufbau der Hefe verbraucht und mit ausgeschieden wird; immerhin ist ihre Menge im Wein, den andern Salzen gegenüber, erheblich. Im übrigen werden alle diejenigen Salze im Weine wiedergefunden, die die Pflanze während ihrer Vegetation in der Traube abgelagerte, obwohl einzelne derselben sowohl bei der Gärung als wie beim Lagern auf dem Fafs nicht unerhebliche Zersetzungen erleiden.

Wie bereits erwähnt, gewähren Jahre, in denen die Trauben nicht völlig reif oder sonst beschädigt wurden, einen zuckerarmen, sauren Most, aus dem ein trinkbarer Wein nicht zu gewinnen ist (manche Trauben sind zwar immer sauer). Um hier Abhilfe zu schaffen, ist ein Verfahren von L. GALL empfohlen worden, wonach auf Grund der ermittelten Durchschnittsbeschaffenheit des guten Mostes dem sauren Moste ein berechnetes Quantum in Wasser gelöster Zucker vor der Vergärung zugesetzt wird. Dieses *Gallisieren* soll nach dem Vorschlage der Sachverständigen-Kommission in Deutschland gestattet sein, und das so gewonnene Produkt als Wein verkauft werden dürfen, wenn die dabei verwendete Menge Wasser das doppelte Gewicht des zugesetzten Zuckers nicht über-

steigt. Diese Lizenz müfste aber zu einer ungeheuren Panscherei führen, wenn nicht auch die Menge des Zuckers, welche einem sauren Moste zugesetzt werden darf, genau bestimmt resp. begrenzt würde. Das von GALL selbst angegebene Verhältnis kann als normal nicht angesehen werden. GALL verlangt zunächst die Herstellung eines Normalmostes, welcher 0,6% Säure, 24% Zucker und 75,4% Wasser enthält. Würde man einen Most mit 1,62% Säure und 14,9% Zucker haben, wie solcher in minderguten Weinjahren sehr häufig ist, so würde man, wie leicht zu berechnen ist, je 100 l Most 49,9 kg Zucker und 120,1 l Wasser zusetzen müssen, um GALLS Normalmost zu erreichen. Aus 100 l Traubensaft würden somit 270 l Most geworden sein, der überwiegend aus Zuckerwasser besteht. Der daraus hervorgehende Wein würde sicher zu demselben Preise in den Handel gebracht werden, wie ein auf gutem Boden gewachsener Naturwein, denn im Geschmack vermögen selbst gewiegte Kenner und Feinschmecker einen Unterschied oft nicht herauszufinden. Sollte es je gestattet werden, einen solchen Wein ohne Deklarationsvermerk verkaufen zu dürfen, so könnte das nur zum Nachteil der Besitzer besserer Gelände und Rebsorten, sowie solcher, die gröfsere Mühe auf Düngung und Pflege verwenden, zur Schädigung des grofsen Publikums, und allein nur zum Nutzen der Weinhändler geschehen, die nebenbei in den gallisierten Weinen das schönste Material zum Verschneiden edlerer und Kabinettweine finden. — Will man den Verkauf gallisierter Weine ohne Deklaration freigeben, so mufs man davon ausgehen, einen Most zu bereiten, der einem Durchschnittsmost ohne wesentliche Verminderung seiner Hauptbestandteile entsprechen würde. Unsere fertigen deutschen Weine enthalten im Durchschnitt 0,6—0,8% Säure und 8—9 Vol.-Proz. Alkohol. Dieselben gehen aus Mosten mit 0,8—1,0% Säure und 16—18% Zucker hervor; ein solcher Most würde daher als Normalmost zu betrachten sein. Unter Benutzung der oben angenommenen Zahlen würden jenem Moste hiernach 38,67 l Wasser und 11,03 kg Zucker pro 100 l zuzusetzen sein, um unsern Normalmost zu erreichen. Es würde dies immerhin einer Weinvermehrung von ca. 50% gleichkommen, indessen liefse sich diese wohl, als durch klimatische Verhältnisse geboten, für erlaubt hinstellen, während jene, um 170%, durch nichts zu rechtfertigen sein würde. Eine Klärung dieser Verhältnisse ist nur auf gesetzlichem Wege möglich.

Wenn von einzelnen Sorten behauptet wird, dafs bei Verwendung von Rohrzucker der Wein einen spitzen, unbefriedigenden Geschmack annähme, so wollen wir dies, obwohl wir persönlich oft das Gegenteil davon bemerkt haben, nicht bezweifeln, müssen aber auf der andern Seite konstatieren, dafs bei Verwendung von käuflichem Trauben-(Stärke-)zucker Nebensubstanzen in den

Wein übergehen (BÉCHAMPS Amylin), während gleichzeitig Amylalkohol und Derivate gebildet werden, wobei der Wein einen fremdartigen, unangenehmen Geschmack annimmt und nachteilige Folgen nach dem Genusse hervorrufft. Die früher oft geleugnete schädliche Wirkung des unvergärbaren Anteils des Stärkezuckers auf den menschlichen und tierischen Organismus ist nunmehr außer allen Zweifel gestellt.

Bisweilen wird dem Moste Marmor oder Kreide zur Abstumpfung der Säure, und dann erst Zucker zugesetzt, ein Verfahren, welches nach seinem Erfinder Chaptalisieren genannt wird. Dieses Verfahren ist durchaus unzulässig, da bei Ausführung desselben Stoffe (Weinsäure) aus dem Weine entfernt werden, die durchaus hinein gehören, und andre Stoffe (äpfel-saures Calcium) aufgenommen werden, die man nicht darin haben will.

*Petiotisierte* Weine (nach PÉTIOT, dem Erfinder der Methode so benannt) sind Tresterweine. Die nicht völlig ausgepressten Trester werden mit Zuckerwasser, dem etwas Weinsäure zugesetzt wird, übergossen und zum Vergären gebracht. Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt. Die ausgepressten Flüssigkeiten werden miteinander vereinigt und durch Zusatz von Tannin, Alaun, Glycerin und Farbstoff je nach Bedarf abgerundet. Solche Weine haben oft ein sehr schönes Arom und eine feurige Farbe, klären sich schnell und sind sehr haltbar. Sie zeichnen sich aus durch geringen Extraktgehalt, durch große Mengen freier Weinsäure und durch den Mangel an Phosphaten. Bisweilen enthalten sie noch beträchtliche Mengen unzersetzten Zucker. Sie werden vorzugsweise in Frankreich erzeugt und dort *Piquettweine* genannt, bei uns in Deutschland heißen sie *Façonweine*. Die von einer bekannten Firma, deren Reklamen alle Zeitungen füllen, unter dem großsprechenden Namen „reine, ungegipste Naturweine“ in den Handel gebrachten Sorten bestehen ganz oder doch zum größten Teil aus derartigen Tresterweinen.

Unter *Scheelisieren* (Erfinder SCHEELE) versteht man einen Zusatz von einigen Prozenten Glycerin zum Wein, der den letzteren dadurch voller auf der Zunge erscheinen läßt. Dieses Verfahren findet vorzugsweise in Norddeutschland Anwendung, woselbst auch das Strecken oder Sprietten der Rotweine durchaus usancemäßig betrieben wird. Leichte französische Weine werden mit schweren dunklen Weinen (Roussillon, Benicarlo) verschnitten und mit einer Mischung von Alkohol und Wasser versetzt; oft erhalten sie zudem noch einen Zusatz von Glycerin.

Das *Pasteurisieren* (PASTEUR) besteht in einem Erhitzen der Weine auf 70°, wodurch Pilzsporen und sonstige Gärungserreger unschädlich gemacht werden sollen.

Das *Gipsen* der Trauben oder des Mostes ist eine Manipulation, welche vorzugsweise in Frankreich, Spanien, Portugal, Griechenland ausgeführt wird und gleichzeitig Klärung und Haltbarkeit des Weines bewirken soll; außerdem wirkt der Gips aber auch wasserentziehend, macht alkoholreicher und schafft eine schöne feurige Farbe. Hierbei findet jedoch eine Einwirkung auf den Weinstein statt; weinsaures Calcium wird ausgeschieden; Kaliumbisulfat wirkt auf Kaliumphosphat ein, und wird zu neutralem Sulfat unter Abscheidung freier Phosphorsäure.

Andre *Klärungsmittel* sind leimgebende Substanzen, auch Eiweiß, Milch, Blut, Gelatine. In Spanien, auch in Österreich, wird Thonerde (spanische Erde) zum Klären des Mostes verwandt. — Um Weinen besondern Glanz zu geben, werden sie auch wohl mit reinem oder gebranntem Alaun versetzt. Alaunzusatz ist unter allen Umständen als gesundheitsschädlich zu betrachten.

Alle diese nach der einen oder der andern der hier beschriebenen Methoden erzeugten weinartigen Getränke sind aber noch unschuldige Kinder gegen die Unholde, die ausschließlich aus Schnaps, Weinsteinsäure, Glycerin, Zucker, Honig, Tannin oder Katechu, Essenz und Farbe bestehen und denen als Grundkörper Rosinen, Feigen, Datteln, Johannisbrod, Tamarinden, selbst gebackene Äpfel und Birnen, Flieder- und Möhrensaft in Extraktform zugesetzt werden. Diese *Kunstweine* sind, wenn sie geschickt zusammengesetzt sind, durchaus nicht leicht zu erkennen, zumal auch die anorganischen Stoffe in berechneten Mengen in ihnen oft zu finden sind. Über die Fabrikation der Kunstweine, insbesondere der Ungar- und Süßweine, sind ganze Bücher geschrieben, die eingehende Vorschriften zur Herstellung der Weine enthalten.<sup>1</sup> Wir empfehlen dieselben angelegentlichst zum Studium, desgleichen die Preiskurante der Öl- und Essenzfabrikanten, aus denen man ersehen kann, was alles fabriziert und verbraucht wird.

Hierbei würde auch des *Färbens* der Weine zu gedenken sein. Kunst- und Façonweine enthalten bisweilen gar keinen natürlichen Farbstoff, während helle Rotweine durch Koupieren mit dunkleren Weinen (Roussillon) oder mit andern Farbstoffen (Hollunder, schwarze Malven, Heidelbeeren, seltener Kochenille, Kermes, Farboldextrakte oder Teerfarbstoffe) nachgefärbt werden. Neuerdings werden auch sehr ergiebige Färbepreparate verwendet, welche echten Weinfarbstoff enthalten, häufig aber stark eisen- und thonerdehaltig sind.

<sup>1</sup> MAIER, *Ausbrüche, Sekte und Süßweine*. Verlag von A. HARTLEBEN in Wien.

Endlich würde auch der sogenannten *Konservierungsmittel*, wie Salicyl- und schweflige Säure, zu erwähnen sein, welche, da der Wein dieser Stoffe keineswegs notwendig zur Konservierung bedarf, auch nicht verwendet werden sollten; indessen ist das Ausschwefeln der Fässer eine so uralte Gewohnheit, daß weder Belehrungen, noch Verbote, noch Strafen hinreichen dürften, diesem Unfug zu steuern. Wiederholtes Ausschwefeln erzeugt aus der schwefligen Säure Schwefelsäure, die teils zersetzend auf den Weinstein und sulfatbildend wirkt, teils frei im Wein vorhanden erscheint. Zusatz von Salicylsäure ist unbedingt zu verwerfen.

Wie bekannt, hat im Frühjahr 1884 eine Kommission von Sachverständigen unter dem Vorsitze des Direktors des Deutschen Reichsgesundheitsamtes getagt, um eine Verständigung bezüglich allgemein anzuwendender Untersuchungsmethoden und Beurteilungsgrundsätze herbeizuführen. Die Beschlüsse dieser Kommission sind im *Reichsanzeiger* (1884. Nr. 154) publiziert und von einzelnen Regierungen (z. B. der sächsischen) den öffentlichen Chemikern zur Nachachtung empfohlen worden. Da aber einerseits dieses Buch weit über Deutschlands Grenzen hinaus benutzt wird, anderseits differierende Ansichten, die auf Gründen beruhen, respektiert werden müssen, so wird eine kritisch-kommentatorische Besprechung der betreffenden Kommissionsbeschlüsse unsrer Abhandlung die Selbständigkeit, und jedem Experten, der unsre Anleitung benutzt, die Möglichkeit wahren, nach eigenem Ermessen und auf Grund eigener Erfahrungen zu handeln. Wir wollen hier unmittelbar hinzufügen, daß wir selbst uns nur bei gerichtlichen Fällen, oder wo eine Kontrolle in Frage kommt, strikte an die erwähnten Beschlüsse halten, daß aber in allen Privatangelegenheiten den von uns persönlich empfohlenen Methoden und Anschauungen der Vorzug gegeben wird.

Als Einleitung dient die von der Kommission empfohlene

Instruktion über das Erheben, Aufbewahren und Einsenden von Wein behufs Untersuchung durch den Sachverständigen.

1. Von jeder Probe ist mindestens 1 Flasche ( $\frac{3}{4}$  l) möglichst vollgefüllt zu erheben.
2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen durchaus rein sein; am geeignetsten sind neue Flaschen und Korke. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen das Vorhandensein von Unreinigkeiten nicht erkannt werden kann, sind nicht zu verwenden.
3. Jede Flasche ist mit einem anzulebenden (nicht anzubindenden) Zettel zu versehen, auf welchem der Betreff und die Ordnungszahl des beizulegenden Verzeichnisses der Proben angegeben sind.
4. Die Proben sind, um jeder Veränderung derselben, welche unter Umständen in kurzer Zeit eintreten kann, vorzubeugen, sobald als möglich in

das chemische Laboratorium zu schicken. Werden sie aus besonderen Gründen einige Zeit an einem andren Orte aufbewahrt, so sind die Flaschen in einen Keller zu bringen und stets liegend aufzubewahren.

5. Werden Weine in einem Geschäft entnommen, in welchem eine Verfälschung stattgefunden haben soll, so ist auch eine Flasche von demjenigen Wasser zu erheben, welches mutmaßlich zum Verfälschen der Weine verwendet worden ist.

6. Es ist in vielen Fällen notwendig, dafs zugleich mit dem Wein auch die Akten der Voruntersuchung dem Chemiker eingesandt werden.

Was sodann die Weinuntersuchung selbst betrifft, so lauten die Beschlüsse der Kommission wie folgt:

#### A. Analytische Methoden.

**Spezifisches Gewicht.** Bei der Bestimmung desselben ist das Pyknometer oder eine mittels des Pyknometers kontrollierte WESTPHALsche Wage anzuwenden. Temperatur 15° C.

**Weingeist.** Der Weingeist wird in 50 bis 100 ccm Wein durch die Destillationsmethode bestimmt. Die Weingeistmengen sind in der Weise anzugeben, dafs gesagt wird: in 100 ccm Wein bei 15° C. sind n g Weingeist enthalten. Zur Berechnung dienen die Tabellen von BAUMHAUER oder von HEHNER.

(Auch die Mengen aller sonstigen Weinbestandteile werden in der Weise angegeben, dafs gesagt wird: in 100 ccm Wein bei 15° C. sind n g enthalten.)

**Extrakt.** Zur Bestimmung desselben werden 50 ccm Wein, bei 15° C. gemessen, in Platinschalen (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, Gewicht ca. 20 g) im Wasserbade eingedampft und der Rückstand 2½ Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt. Von zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, welche über 0,5 g Zucker in 100 ccm enthalten, ist eine geringere Menge nach entsprechender Verdünnung zu nehmen, so dafs 1,0 bis höchstens 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen.

**Glycerin.** 100 ccm Wein (Süßweine siehe unten) werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf ca. 10 ccm gebracht, etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und bis fast zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 ccm Weingeist und 56 Vol.-Prozt., kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, gießt die Lösung durch ein Filter ab und erschöpft das Unlösliche durch Behandeln mit kleinen Mengen desselben erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50 bis 150 ccm ausreichen, so dafs das Gesamfiltrat 100 bis 200 ccm beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Konsistenz. (Das Abdestillieren der Hauptmenge des Weingeistes ist nicht ausgeschlossen.) Der Rückstand wird mit 10 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, in einem verschließbaren Gefäfs mit 15 ccm Äther vermischt bis zur Klärung stehen gelassen und die klar abgessene event. filtrierte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschließbaren Wägegläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fließt, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschranke trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen.

Bei Süßweinen (über 5 g Zucker in 100 ccm Wein)<sup>1</sup> setzt man zu 50 ccm in einem geräumigen Kolben etwas Sand und eine hinreichende Menge pulverig-gelöschten Kalk und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade.

<sup>1</sup> Hier dürfte wohl ein Schreib- oder Druckfehler untergelaufen sein und es wird heißen müssen 0,5 in 100 ccm. Die Kommission hat viele der Vereinbarungen des Ver. anal. Chemiker acceptiert, in diesen sind 0,5 als Grenze angenommen. Diese Grenzzahl hat die Kommission auch unter Extrakt und unter Zucker angenommen, Schließlich ist es auch gar nicht möglich, in Weinen mit 5% Zucker das Glycerin auf die erstangegebene Methode genau zu bestimmen.

Nach dem Erkalten werden 100 ccm Weingeist von 96 Vol.-Prozt. zugefügt, der sich bildende Niederschlag absetzen gelassen, letzterer von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Weingeist von derselben Stärke nachgewaschen. Den Weingeist des Filtrats verdampft man und behandelt den Rückstand nach dem oben beschriebenen Verfahren.

Freie Säuren (Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandteile des Weines). Diese sind mit einer entsprechend verdünnten Normallauge (mindestens  $\frac{1}{3}$ -Normallauge) in 10 bis 20 ccm Wein zu bestimmen. Bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$ -Normallauge sind mindestens 10 ccm Wein, bei  $\frac{1}{3}$ -Normallauge 20 ccm zu verwenden. Es ist die Tüpfelmethode mit empfindlichem Reagenspapier zur Feststellung des Neutralisationspunktes zu empfehlen. Erheblichere Mengen von Kohlensäure im Wein sind vorher durch Schütteln zu entfernen.

Die „freien Säuren“ sind als Weinsteinensäure ( $C_4H_6O_6$ ) zu berechnen und anzugeben.

Flüchtige Säuren. Dieselben sind durch Destillation im Wasserdampfstrom und nicht indirekt zu bestimmen und als Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) anzugeben.

Die Menge der „nichtflüchtigen Säuren“ findet man, indem man die der Essigsäure äquivalente Menge Weinsteinensäure von dem für die „freien Säuren“ gefundenen, als Weinsteinensäure berechneten Wert abzieht.

Weinstein und freie Weinsteinensäure. a. Qualitative Prüfung auf freie Weinsteinensäure: Man versetzt zur Prüfung eines Weines auf freie Weinsteinensäure 20 bis 30 ccm mit gefältem und dann feingeriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtriert nach einer Stunde ab, setzt zur klaren Lösung 2 bis 3 Tropfen einer 20prozentigen Lösung von Kaliumacetat und läßt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Das Schütteln und Stehenlassen muß bei möglichst gleichbleibender Temperatur stattfinden. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsteinensäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinstens nötig.

b. Quantitative Bestimmung des Weinstens und der freien Weinsteinensäure: In 2 verschließbaren Gefäßen werden je 24 ccm Wein mit 200 ccm Äther-Alkohol (gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe 2 Tropfen einer 20prozentigen Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0,2 g Weinsteinensäure) zugesetzt worden waren. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei niedriger Temperatur (zwischen 0 bis 10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltriert, mit Äther-Alkohol ausgewaschen und titriert. Es ist zweckmäßig, die Ausscheidung durch Zusatz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muß neutral oder sauer sein. Der Zusatz einer zu großen Menge von Kaliumacetat kann verursachen, daß sich weniger Weinstein abscheidet.)

Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesamtweinsteinensäure-Bestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetat von neuem ein Niederschlag entsteht.

In besonderen Fällen empfiehlt es sich, zur Kontrolle die folgende von NESSLER und BARTH angegebene Methode anzuwenden:

„50 ccm werden zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft (zweckmäßig unter Zusatz von Quarzsand), der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Vol.-Proz. und nötigenfalls mit Hilfe eines Platinspatels sorgfältig alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter Umschütteln weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesamte zugesetzte Weingeistmenge 100 ccm beträgt. Man läßt verkorkt etwa 4 Stunden an einem kalten Ort stehen, filtriert dann ab, spült den Niederschlag und wäscht das Filter mit Weingeist von 96 Vol.-Proz. aus; das Filter gibt man in den Kolben mit dem zum Teil flockig-klebrigen, zum Teil kristallinischen Niederschlag zurück, versetzt mit etwa 30 ccm warmem Wasser, titriert nach dem Erkalten die wässrige Lösung des Weingeistniederschlags und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, wenn zäh-

klumpige, sich ausscheidende Pektinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschließen.

Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0,5 ccm einer 20prozentigen, mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsteinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von (Quarzsand und) Weingeist von 96 Vol.-Proz. zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt etwa 4 Stunden kalt stehen gelassen, abfiltriert, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, titriert und für ein Äquivalent Alkali 2 Äquivalente Weinsteinsäure in Rechnung gebracht.“

Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, daß sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist.

Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Wert der Methoden.

Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure. Methoden zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Zitronensäure können zur Zeit nicht empfohlen werden.

Salicylsäure. Zum Nachweise derselben sind 100 ccm Wein wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform ist zu verdunsten und die wässrige Lösung des Verdampfungsrückstandes mit stark verdünnter Eisenchloridlösung zu prüfen. Zum Zweck der annähernd quantitativen Bestimmung genügt es, den beim Verdunsten des Chloroforms verbleibenden Rückstand, der nochmals aus Chloroform umzukristallisieren ist, zu wägen.

Gerbstoff. Falls eine quantitative Bestimmung des Gerbstoffes (event. des Gerb- und Farbstoffes) erforderlich erscheint, ist die NEUBAUERSche Chamaëleonmethode anzuwenden.

In der Regel genügt folgende Art der Beurteilung des Gerbstoffgehaltes: In 10 ccm Wein werden, wenn nötig, mit titrierter Alkaliflüssigkeit die freien Säuren bis auf 0,5 g in 100 ccm abgestumpft. Sodann fügt man 1 ccm einer 40prozentigen Natriumacetat- und zuletzt tropfenweise unter Vermeidung eines Überschusses 10prozentige Eisenchloridlösung hinzu. 1 Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von je 0,05% Gerbstoff. (Junge Weine werden durch wiederholtes energisches Schütteln von der absorbierten Kohlensäure befreit.)

Farbstoffe. Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe zu prüfen. Schlüsse auf die Anwesenheit anderer fremder Farbstoffe aus der Farbe von Niederschlägen und andern Farbenreaktionen sind nur ausnahmsweise als sicher zu betrachten.

Zur Ermittlung der Teerfarbstoffe ist das Ausschütteln von 100 ccm Wein mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak zu empfehlen. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen.

Zucker. Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumkarbonat nach der FEHLINGSSchen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen, und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, die über 0,5 g Zucker in 100 ccm enthalten) unter Berücksichtigung der von SOXHLET bez. ALLIHN angegebenen Modifikationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Stark gefärbte Weine sind bei niederem Zuckergehalt mit gereinigter Tierkohle, bei hohem Zuckergehalt mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumkarbonat zu versetzen.

Deutet die Polarisation auf Vorhandensein von Rohrzucker hin (vergl. unter: Polarisation), so ist der Zucker nach der Inversion der Lösung (Erhitzen mit Salzsäure) in der angeführten Weise nochmals zu bestimmen. Aus der Differenz ist der Rohrzucker zu berechnen.

Polarisation. 1. Bei Weißweinen: 60 ccm Wein werden in einem Maßcylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Zu 30 ccm des Filtrats setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natrium-

karbonat, filtriert nochmals und polarisiert das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10:11, die Berücksichtigung finden muß.

2. Bei Rotweinen: 60 ccm Wein werden mit 6 ccm Bleiessig versetzt und zu 30 ccm des Filtrates 3 ccm der gesättigten Natriumkarbonatlösung gegeben, nochmals filtriert und polarisiert. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 5:6.

Die obigen Verhältnisse (bei Weiß- und Rotweinen) sind so gewählt, daß das letzte Filtrat ausreicht, um die 220 mm lange Röhre des WILDschen Polaristrobometers, deren Kapazität ca. 28 ccm beträgt, zu füllen.

An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Tierkohle verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumkarbonat nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines nicht verändert.

Beobachtet man bei der Polarisation einer Schicht des unverdünnten Weines von 220 mm Länge eine stärkere Rechtsdrehung als  $0,3^{\circ}$  WILD, so wird folgendes Verfahren notwendig:

210 ccm des Weines werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen einer 20prozentigen Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 ccm Weingeist von 90 Vol.-Proz. Die weingeistige Lösung wird, wenn vollständig geklärt, in einen Kolben abgossen oder filtriert und der Weingeist bis auf ungefähr 5 ccm abdestilliert oder abgedampft.

Den Rückstand versetzt man mit etwa 15 ccm Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Tierkohle, filtriert in einen kleinen graduierten Cylinderröhre und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 30 ccm beträgt.

Zeigt dasselbe bei der Polarisation jetzt eine Drehung von mehr als  $+0,5^{\circ}$  WILD, so enthält der Wein die unvergärbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin).

Wurde bei der Prüfung auf Zucker mit FEHLINGscher Lösung mehr als 0,3 g Zucker in 100 ccm gefunden, so kann die ursprünglich durch Amylin hervorgebrachte Rechtsdrehung durch den linksdrehenden Zucker vermindert worden sein; obige Alkoholfällung ist in diesem Fall auch dann vorzunehmen, wenn die Rechtsdrehung geringer ist als  $0,3^{\circ}$  WILD. Der Zucker ist aber vorher durch Zusatz reiner Hefe zum Vergären zu bringen.

Bei sehr erheblichem Gehalt an (FEHLINGsche Lösung) reduzierendem Zucker und verhältnismäßig geringer Linksdrehung kann die Verminderung der Linksdrehung durch Rohrzucker oder Dextrine oder durch Amylin hervorgerufen sein. Zum Nachweis des ersteren wird der Wein durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 50 ccm Wein 5 ccm verdünnte Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,10) invertiert und nochmals polarisiert. Hat die Linksdrehung zugenommen, so ist das Vorhandensein von Rohrzucker nachgewiesen. Die Anwesenheit der Dextrine findet man, wie bei Abschnitt „Gummi“ angegeben. Bei Gegenwart von Rohrzucker ist dem Weine möglichst reine, ausgewaschene Hefe zuzusetzen und nach beendeter Gärung zu polarisieren. Die Schlussfolgerungen sind dann dieselben wie bei zuckerarmen Weinen.

Zur Polarisation sind nur große, genaue Apparate zu benutzen.

Die Drehung ist nach LANDOLT (*Zeitschr. für analyt. Chemie.* 7. 9) auf WILDsche Grade umzurechnen:

$1^{\circ}$ WILD	=	$4,6043^{\circ}$ SOLEIL,
$1^{\circ}$ SOLEIL	=	$0,217189^{\circ}$ WILD,
$1^{\circ}$ WILD	=	$2,89005^{\circ}$ VENTZKE,
$1^{\circ}$ VENTZKE	=	$0,346015^{\circ}$ WILD.

Gummi (arabisches). Zur Ermittlung eines etwaigen Zusatzes von Gummi versetzt man 4 ccm Wein mit 10 ccm Weingeist von 96 Vol.-Proz. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich erst nach vielen Stunden. Der entstehende Niederschlag haftet zum Teil an den

Wandungen des Glases und bildet feste Klümpchen. In echtem Weine entstehen nach kurzer Zeit Flocken, welche sich bald absetzen und ziemlich locker bleiben. Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein zur Sirupdicke einzudampfen, mit Weingeist von obiger Stärke auszuziehen und den unlöslichen Teil in Wasser zu lösen. Man versetzt diese Lösung mit etwas Salzsäure (vom spezifischen Gewicht 1,10) erhitzt unter Druck zwei Stunden lang und bestimmt dann den Reduktionswert mit FEHLINGScher Lösung unter Berechnung auf Dextrose. Bei echten Weinen erhält man auf diese Weise keine irgend erhebliche Reduktion. (Dextrine würden auf dieselbe Weise zu ermitteln sein.)

**Mannit.** Da man in einigen Fällen das Vorkommen von Mannit im Weine beobachtet hat, so ist beim Auftreten von spießförmigen Kristallen im Extrakt und Glycerin auf Mannit Rücksicht zu nehmen.

**Stickstoff.** Bei der Bestimmung des Stickstoffs ist die Natronkalkmethode anzuwenden.

**Mineralstoffe.** Zur Bestimmung derselben werden 50 ccm Wein angewandt. Findet eine unvollständige Verbrennung statt, so wird die Kohle mit etwas Wasser ausgelaugt und für sich verbrannt. Die Lösung dampft man in der gleichen Schale ein und glüht die Gesamtmenge der Asche schwach.

**Chlorbestimmung.** Der Wein wird mit Natriumkarbonat übersättigt, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Wasser erschöpft. In dieser Lösung ist das Chlor titrimetrisch nach VOLHARD oder auch gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Weine, deren Asche durch einfaches Glühen nicht weiß wird, enthalten in der Regel erhebliche Mengen von Chlor (Kochsalz).

**Schwefelsäure.** Diese ist im Wein direkt mit Baryumchlorid zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure ist nur dann auszuführen, wenn die qualitative Prüfung auf ein Vorhandensein anormalen Mengen derselben schiefen läßt. (Bei schleimigen oder stark trüben Weinen ist die vorherige Klärung mit spanischer Erde<sup>1</sup> zu empfehlen.)

Kommt es in einem besonderen Falle darauf an zu untersuchen, ob freie Schwefelsäure oder Kaliumsulfat vorhanden, so muß der Beweis geliefert werden, daß mehr Schwefelsäure zugegen ist, als sämtliche Basen zur Bildung neutraler Salze erfordern.

**Phosphorsäure.** Bei Weinen mit nicht deutlich alkalisch reagierender Asche ist die Bestimmung in der Weise auszuführen, daß der Wein mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird; alsdann ist die Molybdänmethode anzuwenden. Reagiert die Asche erheblich alkalisch, so kann die salpetersaure Lösung derselben unmittelbar zur Phosphorsäurebestimmung verwendet werden.

Die übrigen Mineralstoffe des Weines (auch event. Thonerde) sind in der Asche bez. dem Verkohlungsrückstande nach bekannten Methoden zu bestimmen.

**Schweflige Säure.** Es werden 100 ccm Wein im Kohlensäurestromen nach Zusatz von Phosphorsäure abdestilliert. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 ccm Normal-Jodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestilliert ist, wird das Destillat, welches noch Überschufs von freiem Jod enthalten muß, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Baryumchlorid versetzt.

**Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein.** Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen. Namentlich sind alle auf einzelne Reaktionen sich stützenden Methoden, Obstwein vom Traubenwein zu unterscheiden, trügerlich; auch kann nicht immer aus der Abwesenheit von Weinsteinensäure oder aus der Abwesenheit geringer Mengen derselben mit Gewißheit geschlossen werden, daß ein Wein kein Traubenwein sei.

<sup>1</sup> Dieselbe muß natürlich selbst sulfatfrei sein. Derartige Erde ist zu beziehen von MORITZ AMSON in Stuttgart.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist unter allen Umständen nötig, einmal, um die Identität des Weines festzustellen, sodann zur Ermittlung von Extrakt- und Alkoholgehalt auf indirektem Wege. Als Pyknometer wählt man am besten ein Kölbchen mit ausgezogenem Halse und Glasstöpselverschluss, nicht mit Haarröhrchen. Die Regelung der Temperatur ( $15^{\circ}$ ) hat durch Einstellen des fast gefüllten Pyknometers in kaltes Wasser, welches event. langsam zu erwärmen ist, zu geschehen. — Die Verwendung der MOHR-WESTPHALSchen Wage ist ebenfalls empfehlenswert.

Der Alkohol kann auf verschiedene Weise ermittelt werden. Wir übergehen die Bestimmung mittels Vaporimeters und Ebullioskopes, obwohl beide Methoden gute Resultate geben, und wenden uns der durch die Kommissionsbeschlüsse empfohlenen direkten, darauf der unter gewöhnlichen Verhältnissen von uns angewendeten indirekten Methode zu. Von 50 ccm Wein, dem zur Verhinderung des Schäumens eine Messerspitze Tannin zugesetzt werden kann, werden unter Anwendung eines Kühlers etwa zwei Dritteile abdestilliert. Das Destillat wird in einem Pyknometer von 50 ccm Inhalt aufgenommen, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, auf  $15^{\circ}$  temperiert und gewogen. Mit dem ermittelten spezifischen Gewicht (natürlich für 100 ccm zu verdoppeln) geht man in die HEHNERsche Tabelle und ermittelt daraus den Alkoholgehalt für 100 ccm Wein. Der Tanninzusatz hat zu unterbleiben, wenn der entgeistete Wein, welcher sodann ebenfalls mit Wasser auf 50 ccm zurückzubringen ist, zur Ermittlung des Extraktgehaltes auf direktem Wege benutzt werden soll. Sehr dicke Süßweine sind entsprechend zu verdünnen. Das alkoholische Destillat wird später auf schweflige Säure geprüft.

Für Laboratorien, in welchen viele Weinanalysen ausgeführt werden, ist von B. LANDMANN<sup>1</sup> ein Apparat zur gleichzeitigen Destillation von sechs Proben konstruiert worden, dessen Einrichtung aus den beiden folgenden Holzschnitten (S. 168) ersichtlich ist. Vorhandensein von Gasleitung wird vorausgesetzt.

Bedeutend abgekürzt wird das Verfahren nach der indirekten Methode. Man ermittelt zu dem Zweck das spezifische Gewicht des reinen und des entgeisteten Weines, nachdem derselbe auf sein ursprüngliches Volumen zurückgebracht worden, und berechnet die Differenz:

z. B. Wein	entgeistet	1,0080
" " "	rein	0,9960
	Differenz	0,0120

<sup>1</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie. Bd. 22. S. 394.

Tabelle von OTTO HEHNER  
zur Ermittlung des Alkoholgehaltes aus dem spez. Gewicht bei 15,5° C.

Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichtsprozent absolute Alkohols	Volumprozent absolute Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichtsprozent absolute Alkohols	Volumprozent absolute Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichtsprozent absolute Alkohols	Volumprozent absolute Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichtsprozent absolute Alkohols	Volumprozent absolute Alkohols
1,0000	0,00	0,00	0,9969	1,75	2,20	0,9939	3,47	4,34	0,9909	5,31	6,63
0,9999	0,05	0,07	8	1,81	2,27	8	3,53	4,42	8	5,37	6,71
7	0,16	0,13	7	1,87	2,35	7	3,59	4,49	7	5,44	6,78
6	0,21	0,20	6	1,94	2,43	6	3,65	4,56	6	5,50	6,86
5	0,26	0,33	5	2,00	2,51	5	3,71	4,63	5	5,56	6,94
4	0,32	0,40	4	2,06	2,58	4	3,76	4,71	4	5,62	7,01
3	0,37	0,46	3	2,11	2,62	3	3,82	4,78	3	5,69	7,09
2	0,42	0,53	2	2,17	2,72	2	3,88	4,85	2	5,75	7,17
1	0,47	0,60	1	2,22	2,79	1	3,94	4,93	1	5,81	7,25
0	0,53	0,66	0	2,28	2,86	0	4,00	5,00	0	5,87	7,32
0,9989	0,58	0,73	0,9959	2,33	2,93	0,9929	4,06	5,08	0,9899	5,94	7,40
8	0,63	0,79	8	2,39	3,00	8	4,12	5,16	8	6,00	7,48
7	0,68	0,86	7	2,44	3,07	7	4,19	5,24	7	6,07	7,57
6	0,74	0,93	6	2,50	3,14	6	4,25	5,32	6	6,14	7,66
5	0,79	0,99	5	2,56	3,21	5	4,31	5,39	5	6,21	7,74
4	0,84	1,06	4	2,61	3,28	4	4,37	5,47	4	6,28	7,83
3	0,89	1,13	3	2,67	3,35	3	4,44	5,55	3	6,36	7,92
2	0,95	1,19	2	2,72	3,42	2	4,50	5,63	2	6,43	8,01
1	1,00	1,26	1	2,78	3,49	1	4,56	5,71	1	6,50	8,10
0	1,06	1,34	0	2,83	3,55	0	4,62	5,78	0	6,53	8,18
0,9979	1,12	1,42	0,9949	2,89	3,62	0,9919	4,69	5,86	0,9889	6,64	8,27
8	1,19	1,49	8	2,94	3,69	8	4,75	5,94	8	6,71	8,35
7	1,25	1,57	7	3,00	3,76	7	4,81	6,02	7	6,78	8,45
6	1,31	1,65	6	3,06	3,83	6	4,87	6,10	6	6,86	8,54
5	1,37	1,73	5	3,12	3,90	5	4,94	6,17	5	6,93	8,63
4	1,44	1,81	4	3,18	3,98	4	5,00	6,24	4	7,00	8,72
3	1,50	1,88	3	3,24	4,05	3	5,06	6,32	3	7,07	8,80
2	1,56	1,96	2	3,29	4,12	2	5,12	6,40	2	7,13	8,88
1	1,62	2,04	1	3,35	4,20	1	5,19	6,48	1	7,20	8,96
0	1,69	2,12	0	3,41	4,27	0	5,25	6,55	0	7,27	9,04

Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols
0,9879	7,33	9,13	0,9849	9,43	11,70	0,9819	11,69	14,46	89	14,00	17,26
8	7,40	9,21	8	9,50	11,79	8	11,77	14,56		14,09	17,37
7	7,47	9,29	7	9,57	11,87	7	11,85	14,65		14,18	17,45
6	7,53	9,37	6	9,64	11,96	6	11,92	14,74		14,27	17,59
5	7,60	9,45	5	9,71	12,05	5	12,00	14,84		14,36	17,70
4	7,67	9,54	4	9,79	12,13	4	12,08	14,93		14,45	17,81
3	7,73	9,62	3	9,86	12,22	3	12,15	15,02		14,55	17,92
2	7,80	9,70	2	9,93	12,31	2	12,23	15,12		14,64	18,03
1	7,87	9,78	1	10,00	12,40	1	12,31	15,21		14,73	18,14
0	7,93	9,86	0	10,08	12,49	0	12,38	15,30		14,82	18,25
0,9869	8,00	9,95	0,9839	10,15	12,58	0,9809	12,46	15,40	0,9779	14,91	18,36
8	8,07	10,03	8	10,23	12,68	8	12,54	15,49		15,00	18,48
7	8,14	10,12	7	10,31	12,78	7	12,62	15,58		15,08	18,58
6	8,21	10,21	6	10,38	12,87	6	12,69	15,68		15,17	18,68
5	8,29	10,30	5	10,46	12,96	5	12,77	15,77		15,25	18,78
4	8,36	10,38	4	10,54	13,05	4	12,85	15,86		15,33	18,88
3	8,43	10,47	3	10,62	13,15	3	12,92	15,96		15,42	18,98
2	8,50	10,56	2	10,69	13,24	2	13,00	16,05		15,50	19,08
1	8,57	10,65	1	10,77	13,34	1	13,08	16,15		15,58	19,18
0	8,64	10,73	0	10,85	13,43	0	13,15	16,24		15,67	19,28
0,9859	8,71	10,82	0,9829	10,92	13,52	0,9799	13,23	16,33	0,9769	15,75	19,39
8	8,79	10,91	8	11,00	13,62	8	13,31	16,43		15,83	19,49
7	8,86	11,00	7	11,08	13,71	7	13,38	16,52		15,92	19,59
6	8,93	11,08	6	11,15	13,81	6	13,46	16,61		16,00	19,68
5	9,00	11,17	5	11,23	13,90	5	13,54	16,70		16,08	19,78
4	9,07	11,26	4	11,31	13,99	4	13,62	16,80		16,15	19,87
3	9,14	11,35	3	11,38	14,09	3	13,69	16,89		16,23	19,96
2	9,21	11,44	2	11,46	14,18	2	13,77	16,98		16,31	20,06
1	9,29	11,52	1	11,54	14,27	1	13,85	17,08		16,38	20,15
0	9,36	11,61	0	11,62	14,37	0	13,92	17,17		16,46	20,24

Spez. Gew.	Gewichts- prozent	Volum- prozent	Spez. Gew.	Gewichts- prozent	Volum- prozent
0,9779	14,91	15,40	0,9769	15,75	19,39
8	15,00	15,49	8	15,83	19,49
7	15,08	15,58	7	15,92	19,59
6	15,17	15,68	6	16,00	19,68
5	15,25	15,77	5	16,08	19,78
4	15,33	15,86	4	16,15	19,87
3	15,42	15,96	3	16,23	19,96
2	15,50	16,05	2	16,31	20,06
1	15,58	16,15	1	16,38	20,15
0	15,67	16,24	0	16,46	20,24

Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols	Spez. Gew. bei 15,5° C.	Gewichts- prozent absoluten Alkohols	Volum- prozent absoluten Alkohols
0,9759	16,54	20,33	0,9729	18,92	23,19	0,9699	21,38	26,13	5	23,23	28,31
8	16,62	20,43	8	19,00	23,28	8	21,46	26,22	4	23,31	28,41
7	16,69	20,52	7	19,08	23,38	7	21,54	26,31	3	23,38	28,50
6	16,77	20,61	6	19,17	23,48	6	21,62	26,40	2	23,46	28,59
5	16,85	20,71	5	19,25	23,58	5	21,69	26,49	1	23,54	28,68
4	16,92	20,80	4	19,33	23,68	4	21,77	26,58	0	23,62	28,77
3	17,0	20,89	3	19,42	23,78	3	21,85	26,67	0,9669	23,69	28,86
2	17,08	20,99	2	19,50	23,88	2	21,92	26,77	8	23,77	28,95
1	17,17	21,09	1	19,58	23,98	1	22,00	26,86	7	23,85	29,04
0	17,25	21,19	0	19,67	24,08	0	22,08	26,95	6	23,92	29,13
0,9749	17,33	21,29	0,9719	19,75	24,18	0,9689	22,15	27,04	5	24,00	29,22
8	17,42	21,39	8	19,83	24,28	8	22,23	27,13	4	24,08	29,31
7	17,50	21,49	7	19,92	24,38	7	22,31	27,22	3	24,15	29,40
6	17,58	21,59	6	20,00	24,48	6	22,38	27,31	2	24,23	29,49
5	17,67	21,69	5	20,08	24,58	5	22,46	27,40	1	24,31	29,58
4	17,75	21,79	4	20,17	24,68	4	22,54	27,49	0	24,38	29,67
3	17,83	21,89	3	20,25	24,78	3	22,62	27,59	0,9659	24,46	29,76
2	17,92	21,99	2	20,33	24,88	2	22,69	27,68	8	24,54	29,86
1	18,00	22,09	1	20,42	24,98	1	22,77	27,77	7	24,62	29,95
0	18,08	22,18	0	20,50	25,08	0	22,85	27,86	6	24,69	30,04
0,9739	18,15	22,27	0,9709	20,58	25,19	0,9679	22,92	27,95	5	24,77	30,13
8	18,23	22,36	8	20,67	25,27	8	23,00	28,04	4	24,85	30,22
7	18,31	22,46	7	20,75	25,37	7	23,08	28,13	3	24,92	30,31
6	18,38	22,55	6	20,83	25,47	6	23,15	28,22	2	25,00	30,40
5	18,46	22,64	5	20,92	25,57	5	23,23	28,31			
4	18,54	22,73	4	21,00	25,67	4	23,31	28,40			
3	18,62	22,82	3	21,08	25,76	3	23,38	28,49			
2	18,69	22,92	2	21,15	25,86	2	23,46	28,58			
1	18,77	23,01	1	21,23	25,95	1	23,54	28,67			
0	18,85	23,10	0	21,31	26,04	0	23,62	28,76			

Dieselbe wird vom spezifischen Gewichte des Wassers (Wein ohne Extrakt) abgezogen:  $1,0000 - 0,0120 = 0,9880$ , worauf die Zahl erhalten wird, welche das spezifische Gewicht des Weines ohne Extrakt ausdrückt. Der HEHNERSchen Tabelle wird mit dieser Zahl der Alkoholgehalt entnommen. Noch einfacher ist die direkte Subtraktion der letzten Dezimalstellen vom spez. Gewicht des entgeisteten Weines (ohne 1) vom spez. Gewicht des reinen Weines:

$$\begin{array}{r} 0,9960 \\ 0080 \\ \hline 0,9880 = 7,27\% \text{ Alkohol.} \end{array}$$

Stets wird die Menge des Alkohols in Gewichtsprozenten angegeben; sämtliche Angaben in der Weinanalyse überhaupt beziehen sich auf 100 ccm Wein.

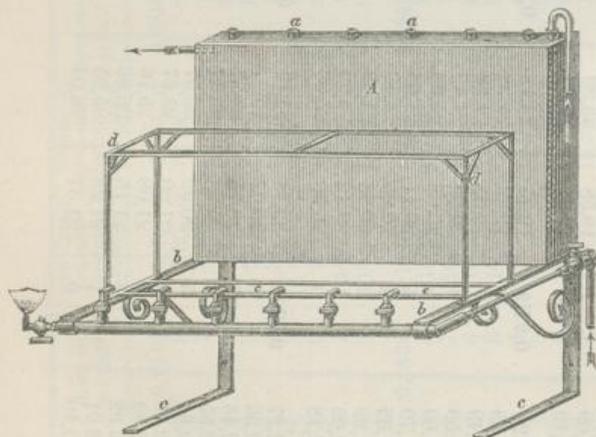


Fig. 58.

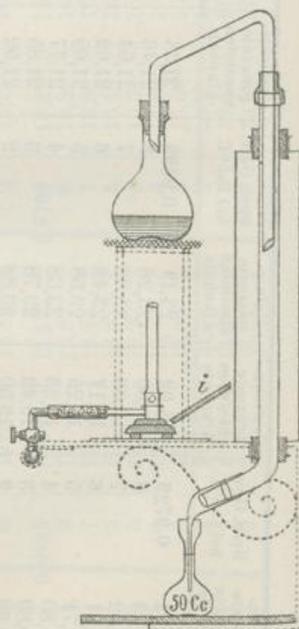


Fig. 59.

Die Resultate sind nahezu übereinstimmend; die Anwendung der letzteren Methode spart aber dem Experten Zeit und Arbeit, und dem Auftraggeber Geld. Bei gerichtlichen Untersuchungen ist stets die direkte Methode in Anwendung zu bringen.

Wie der Alkohol, so ist auch das Extrakt auf direktem und auf indirektem Wege zu bestimmen. Die Methode der

direkten Bestimmung ist ausreichend genau in den mitgeteilten Kommissionsbeschlüssen beschrieben. Den Trockenkasten läßt man sich derart konstruieren, daß nicht bloß die Außenwand, sondern auch die den Kasten durchziehenden, Kammern bildenden, Innenwände doppelt sind und mit kochendem Wasser gefüllt werden können. Nachdem im offenen Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz eingedampft, wird im Wassertrockenkasten die vorgeschriebene Zeit nachgetrocknet und darauf im Exsikkator zum Erkalten gebracht. Die Beschaffenheit des Extraktes läßt bisweilen eine Diagnose auf einzelne Eigentümlichkeiten des Weines stellen. Das Extrakt ist z. B. klebrig und schmierig, auch wohl süßlich schmeckend, wenn größere Mengen Glycerin zugegen sind. Spiessige Kristalle zeigen die Anwesenheit von Mannit an (dürfte wohl nur sehr selten vorkommen!); besonders brillante Farbe deutet auf zugesetzten Farbstoff hin.

Die indirekte Bestimmung geschieht durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes des mit Wasser auf sein Urvolumen zurückgebrachten, entgeisteten Weines bei 15° und Aufsuchen der entsprechenden Zahl in der nachstehenden Tabelle, welche die Extraktprocente angibt.

Tabelle von HERMANN HAGER

zur Berechnung des Extraktgehaltes aus dem spez. Gewicht des entgeisteten Weines bei 15°.

Spez. Gew.	Prozent Extrakt						
1,0046	1,00	1,0069	1,52	1,0092	2,03	1,0115	2,52
1,0047	1,02	1,0070	1,55	1,0093	2,05	1,0116	2,54
1,0048	1,04	1,0071	1,57	1,0094	2,07	1,0117	2,57
1,0049	1,06	1,0072	1,59	1,0095	2,09	1,0118	2,59
1,0050	1,08	1,0073	1,61	1,0096	2,11	1,0119	2,61
1,0051	1,10	1,0074	1,64	1,0097	2,14	1,0120	2,64
1,0052	1,12	1,0075	1,66	1,0098	2,16	1,0121	2,66
1,0053	1,15	1,0076	1,68	1,0099	2,18	1,0122	2,68
1,0054	1,17	1,0077	1,70	1,0100	2,21	1,0123	2,70
1,0055	1,19	1,0078	1,72	1,0101	2,23	1,0124	2,72
1,0056	1,22	1,0079	1,75	1,0102	2,25	1,0125	2,75
1,0057	1,25	1,0080	1,77	1,0103	2,27	1,0126	2,77
1,0058	1,27	1,0081	1,79	1,0104	2,30	1,0127	2,79
1,0059	1,30	1,0082	1,82	1,0105	2,32	1,0128	2,82
1,0060	1,32	1,0083	1,84	1,0106	2,34	1,0129	2,84
1,0061	1,34	1,0084	1,86	1,0107	2,36	1,0130	2,86
1,0062	1,37	1,0085	1,88	1,0108	2,38	1,0131	2,88
1,0063	1,39	1,0086	1,90	1,0109	2,40	1,0132	2,90
1,0064	1,42	1,0087	1,92	1,0110	2,42	1,0133	2,92
1,0065	1,44	1,0088	1,94	1,0111	2,44	1,0134	2,94
1,0066	1,46	1,0089	1,96	1,0112	2,46	1,0135	2,96
1,0067	1,48	1,0090	1,98	1,0113	2,48	1,0136	2,98
1,0068	1,50	1,0091	2,00	1,0114	2,50	1,0137	3,00

Der Vorzug der indirekten Methode der direkten gegenüber liegt nicht allein in der schnelleren und bequemeren Ausführbarkeit, zumal in Verbindung mit der indirekten Methode der Alkoholbestimmung, sondern vor allen Dingen darin, daß von verschiedenen Experten, die mit demselben Material arbeiten, unter allen Umständen gleiche Zahlen und übereinstimmende Resultate erhalten werden, was unter Anwendung der direkten Methode erfahrungsgemäß nicht immer der Fall ist.

Die Zahlen, welche nach der letztbeschriebenen Methode erhalten werden, weichen wenig von denjenigen ab, welche die erstbeschriebene Methode gewährt, meistens sind sie eine Kleinigkeit niedriger und nur bei zuckerreichen Dickweinen sind sie etwas höher, als die nach der direkten Methode ermittelten Zahlen.

Man kann endlich, wie man für Bier den SULLIVANSchen Divisor zur Ermittlung des Extraktgehaltes anwendet, für Wein den HOUDARDSchen Multiplikator benutzen. Man ermittelt zu dem Zweck das spezifische Gewicht des entgeisteten und wieder aufgefüllten Weines bei 15° auf vier Dezimalstellen und multipliziert die letzten derselben mit der Zahl 2,25. Das Produkt ist der Wirklichkeit annähernd entsprechend.

Überall ist es notwendig, Dickweine soweit zu verdünnen, daß der Gehalt an Extrakt 3% nicht übersteigt.

Die Bestimmung des Glycerins geschieht nach der in den Kommissionsbeschlüssen angegebenen Methode. Das Aufkochen des mit Alkohol aufgenommenen Verdunstungsrückstandes geschieht in einem gewöhnlichen Kochfläschchen, das Verdunsten des weingeistigen Auszuges besser in einem ERMENYERSchen Kölbchen, welches man in ein, auf dem Wasserbade befindliches, ebenfalls Wasser enthaltendes Gefäß setzt, um jedes Aufkochen und Spritzen möglichst zu vermeiden. Zum Durchschütteln mit Äther wählt man einen mit gut schließendem Glasstöpsel versehenen Cylinder. Einmaliges anhaltendes, derbes Schütteln befördert die Abscheidung der flockigen Stoffe, welche sich meist auf die Gefäßwänden ablagern. Das Eindampfen und Trocknen der abgegossenen resp. filtrierten Flüssigkeit geschieht in einem Wägegläschen, dessen Wänden eine Höhe von 40 mm haben sollen.

Süßweinen soll gelöschter Kalk zugesetzt werden, um den vorhandenen Zucker in Zuckerkalk überzuführen; ein Zuviel ist jedoch möglichst zu vermeiden. Man setzt den Kalk messerspitzenweise allmählich dem erwärmten Weine unter stetem Umschütteln zu und hört damit auf, wenn der eigentümliche Zuckerkalkgeruch eine gewisse ätzende Beschaffenheit annimmt. Man trägt die breiige Masse in einen, einen Teil des gemessenen

Alkohols enthaltenden Schüttelcylinder ein, spült mit dem Reste des Alkohols gut wirtschaftlich nach und schüttelt anhaltend und energisch. Das Filtrat wird alsdann konzentriert, mit Äther geschüttelt, und im übrigen verfahren wie oben angegeben. Dieses Verfahren stammt von NESSLER und BARTH.

E. BORGMANN, welcher sich sehr viel mit Glycerinermittlungsmethoden beschäftigt hat, wendet bei Süßweinen das folgende Verfahren an, welches auch seiner Zeit von der freien Vereinigung süddeutscher Chemiker adoptiert wurde. 100 ccm Wein werden in einer Porzellanschale mit etwas Quarzsand auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende sirupartige Masse zieht man sodann nach und nach mit einem abgemessenen Volumen absolutem Alkohol (100—150 ccm, je nach dem Zuckergehalte) aus und vereinigt die Auszüge in einem geräumigen Glaskolben. Hierzu fügt man auf 1 Tl. des angewandten Alkohols  $1\frac{1}{2}$  Tle. Äther, schüttelt gut durch und läßt die Masse so lange ruhig stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. An dem Boden hat sich der größte Teil des Zuckers als sirupartige Masse abgesetzt, während in der Äther-Alkohollösung das ganze Glycerin vorhanden ist. Man gießt die klare Lösung von dem Bodensatze ab, was sich leicht vollkommen bewerkstelligen läßt, und spült letzteren noch einigemal mit geringen Mengen eines Gemisches von 1 Tl. Alkohol und  $1\frac{1}{2}$  Tln. Äther nach. Die vereinigten Lösungen destilliert man sodann ab, bringt den Rückstand mit Hilfe von etwas Wasser in eine Porzellanschale und verfährt damit gerade so, wie mit einem eingedampften, nicht zuckerhaltigen Weine.

Das, was man schliesslich erhält und zur Wägung bringt, ist zwar keineswegs reines Glycerin. Man nimmt es aber für solches und wendet auf dasselbe die weiter unten folgenden Verhältniszahlen an.

Neuere Methoden zur Bestimmung des Glycerins sind von R. DIETZ und von L. LEGLER<sup>1</sup> ausgearbeitet und empfohlen worden. Nach der Methode des erstgenannten ist es möglich, grössere Mengen zur Wägung zu bringen, indessen ist die Entfernung aller Kohlehydrate Hauptbedingung. Zu diesem Zwecke treten folgende Vorbereitungen ein:

a. Bei ausgegorenen, zuckerarmen Weiss- und Rotweinen. 20 ccm werden nach dem Entgeisten mit überschüssiger Kalkmilch fast zur Trockne gebracht; der Rückstand wird mit 20 ccm 96prozentigem Alkohol ausgekocht; nach dem Erkalten werden 30 ccm wasserfreier Äther zugesetzt, worauf filtriert und mit Alkoholäther (2:3) nachgewaschen wird; die Lösung wird im Wasserbade verdampft, der Rückstand getrocknet und gewogen (Rohglycerin).

<sup>1</sup> *Repert. anal. Chem.* 1886. S. 631.

b. Bei Süßweinen ist auf 20 ccm Wein und der nötigen Menge Kalkmilch 1 g Sand beim Eindampfen zuzusetzen; die Alkohol und Äthermengen sind zu verdoppeln.

Von dem isolierten Rohglycerin werden 0,1—0,2 g (nicht mehr) in 10—20 ccm Wasser gelöst; darauf werden in einem Kolben 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm Natronlauge (10% NaOH) dazu gegeben. Die Mischung wird 10—15 Minuten lang unter öfterem Abkühlen ununterbrochen umgeschüttelt. Dann wird die ausgeschiedene Benzoylverbindung mit der alkalischen Flüssigkeit zerrieben, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen, im Filter 2—3 Stunden lang bei 100° getrocknet und gewogen. 0,385 g des Estergemenges entsprechen 0,1 g Glycerin.

Die Bestimmung der freien Säuren geschieht durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge, von welcher 1 ccm = 0,0075 g Weinsäure entspricht. Die sauer reagierenden Bestandteile des Weines umfassen sowohl die fixen (Äpfel-, Bernstein-, Weinsäure), als wie die flüchtigen Säuren (Essig-, Valerian-, Propionsäure); ferner nehmen saure Salze (Weinstein, unter Umständen auch Bisulfat), sowie unter abnormen Verhältnissen fremde Säuren (schweflige Säure) an der entsprechenden Reaktion teil. Alles wird auf Weinsäure berechnet und, wo nötig, diese selbst für sich bestimmt. Blankem Wein setzt man einen Tropfen Lackmus zu, um die Annäherung des Neutralisationspunktes beobachten zu können; bei Rotwein ist ein derartiger Zusatz nicht nötig. Man tröpfelt, sobald sich eine Farbenveränderung nach Zusatz der Natronlauge zeigt, von der Flüssigkeit auf empfindliches rotes Lackmuspapier und betrachtet die Saturation für vollendet, sobald der eingesogene Tropfen einen ausgeprägt blauen Fleck auf dem Papier zurückläßt. Hat man oft tupfen müssen und dadurch viel Material verloren, so wiederholt man die Operation, läßt dann aber sofort die annähernd nötige Menge Lauge in den Wein. Bei Anwendung von 7,5 ccm erhält man den Prozentgehalt in direkt verwendbaren Zahlen.

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren geschah bisher wohl oft durch andauerndes Erhitzen einer gemessenen Quantität Wein, in welcher vor und nach dem Erhitzen der Säuregehalt ermittelt wurde; die Differenz sollte dem Gehalte an flüchtigen Säuren entsprechen. Diese Methode ist jedoch deshalb nicht zulässig, weil einmal die Essigsäure angesichts ihres hohen Siedepunktes (119°) durch einfaches Kochen nicht völlig zu vertreiben ist, sodann aber auch die festen Säuren, teils durch Ätherbildung, teils infolge anderer Ursachen, Zersetzungen erleiden, und so bei der Berechnung Differenzen hervorrufen, die von der Wirklichkeit erheblich abweichen.

Die von uns früher mitgeteilte Methode von WEIGERT —

wiederholte Destillation aus dem Kochsalz- oder Chlorcalciumbade unter gleichzeitiger Evakuierung mittels der BUNSENSchen Wasserluftpumpe — ist, obwohl sie gute Resultate gibt, etwas umständlich und durch die nun vorgeschlagene Methode von B. LANDMANN<sup>1</sup> verdrängt worden. Dieselbe beruht auf der That- sache, daß von außen reichlich zugeführte Wasserdämpfe aus konzentrierten, siedenden Flüssigkeiten die Essigsäure mit fort- nehmen. Das Verfahren geht aus der Beschreibung des Apparates, der sich aber wohl handlicher zusammensetzen ließe, hervor.

Das ca. 300 ccm fassende Destillationskölbchen *B* enthält 50 ccm Wein, dem man zur Ver- meidung des Schäumens eine Messer- spitze Tannin zugesetzt hat, und steht einerseits mit einem etwa 500 ccm fassenden, 300 ccm Wasser enthaltenden Kolben *A*, andererseits mit dem Kühler *C* in Verbindung; das Dampfzuleitungsrohr reicht in *B* bis nahe auf den Boden und ist unten stark verengt, damit die Wasserdämpfe den Wein mit großer Lebhaftigkeit durchströmen. Das Destillationsrohr ist etwa 6 mm weit und über dem Stopfen in eine Kugel aufgeblasen. Die Flüssigkeiten in beiden Kolben werden gleichzeitig zum Kochen erhitzt, dann die Flamme unter *B* kleiner gemacht und so lange destilliert, bis das Destillat 200 ccm beträgt, was in höchstens  $\frac{3}{4}$  Stunden der Fall ist.

Um bei etwaiger Unterbrechung der Arbeit ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhüten, ist im Kolben noch ein Sicherheitsrohr anzubringen. Das Destillat wird unter Zusatz von einigen Tropfen Lackmustinktur mittels  $\frac{1}{10}$ -Normal- natronlange titriert, das Ergebnis auf Essigsäure berechnet (1 ccm = 0,006 g).

Um den Gehalt an fixen Säuren zu finden, wird das Er- gebnis auf Weinsäure (1 ccm = 0,0075 g) umgerechnet und

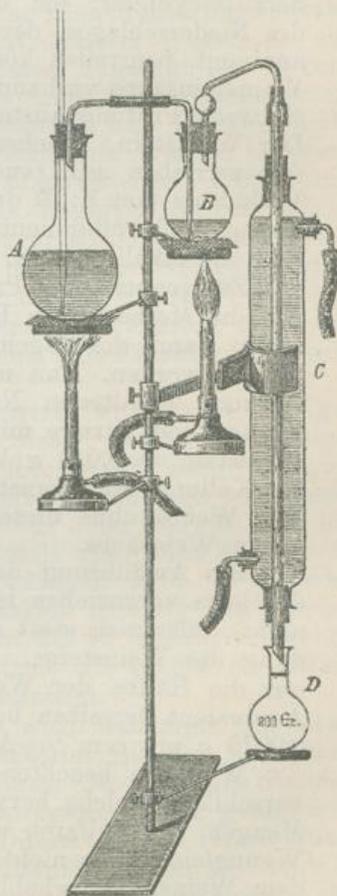


Fig. 60.

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. Bd. 22. S. 516.

die gefundene Menge von der Menge der zuerst bestimmten Gesamtsäure abgezogen.

Reiner Wein enthält nur sehr geringe Mengen freier Weinsäure (höchstens ein Fünftel der Gesamtsäure), Kunstweine dagegen enthalten oft sehr große Mengen derselben. Eine Bestimmung der Weinsäure (wie auch des Weinstein) erscheint daher in manchen Fällen geboten. Der quantitativen Prüfung hat stets eine qualitative Prüfung voraufzugehen. Das Verfahren ist in den Beschlüssen der Kommission genau angegeben. Man verwende bei der quantitativen Prüfung möglichst spitz ausgezogene Absatz-(Kelch-)gläser, oder graduierte Schüttelcylinder; bei einiger Übung wird man an der Höhe des Niederschlages, der übrigens oftmals eine bläuliche Farbe annimmt, beurteilen können, ob normale oder abnorme Mengen Weinsteinensäure vorhanden sind, und ob man also von der quantitativen Prüfung abstecken kann oder sie vornehmen muß. — Der Weinstein, welcher zur Sättigung verwendet wird, muß fein zerrieben sein (auch der präzipitierte) und wird in dem Verhältnis von 1:10 dem Weine zugesetzt. Die Kaliumacetatlösung muß völlig neutral, kann allenfalls schwach sauer, darf aber nie alkalisch sein.

Zur quantitativen Prüfung ist in den Kommissionsbeschlüssen erst die Methode von BERTHÉLOT und FLEURIEU (etwas modifiziert), dann die allgemein gebräuchliche ältere Methode empfohlen worden. Man nehme zum Lösen der nach der ersteren Methode erhaltenen Niederschläge nicht zu große Mengen Wasser und titriere mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatron (1 ccm = 0,0188 g Weinstein = 0,014 g Weinsäure). Was an Weinstein in dem mit Kaliumacetat versetzten Wein mehr gefunden wird, als in dem Weine ohne diesen Zusatz, entspricht der vorhandenen freien Weinsäure.

Bei Ausführung der zweiten Methode, die der ersteren durchaus vorzuziehen ist (ganz genaue Resultate geben beide nicht), läßt man statt 4 besser 12 Stunden Zeit zur Ausscheidung des Weinstein. Da bei der Titrierung des Bitartrates nur die Hälfte der Weinsäure zur Aktivität gelangt, ist das Äquivalent derselben bei der Berechnung zu verdoppeln (statt 0,0075 g pro ccm  $\frac{1}{10}$ -Alkali 0,015 g).

Wohl zu beachten ist die Schlußnotiz der Kommissionsvorschläge, welche hervorhebt, daß die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten den Wert der Methoden beeinträchtigt. Wengleich zwar nicht, wie bisweilen angenommen wird, mit dem Weinstein erhebliche Mengen von Bisulfaten (z. B. aus gegipsten Weinen) ausgeschieden werden — es wird tatsächlich nur neutrales Sulfat ausgeschieden, welches auf die Bestimmung des Weinstein keinen Einfluß ausübt —, so ist doch freie Weinsäure nicht zu ermitteln, da solche alsbald als Wein-

stein niedergeschlagen wird und so die genaue Bestimmung des präformierten Weinsteins auch problematisch erscheinen läßt.

Auf die Isolierung der übrigen festen Säuren im Weine wird der Chemiker in den meisten Fällen verzichten müssen. Ein Verfahren, nach welchem die Gesamtweinsäure, Bernstein- und Äpfelsäure quantitativ zu ermitteln ist, und welches bis heute als das beste gilt, ist von C. SCHMITT und C. HIEPE<sup>1</sup> mitgeteilt worden. Hiernach werden 200 ccm Wein auf die Hälfte konzentriert und, erkaltet, mit Bleiessig bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach einiger Zeit wird der Bleiniederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis nur noch eine schwache Bleireaktion im Filtrate eintritt. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser in ein Becherglas gespritzt, noch mehr Wasser zugefügt (ca. 22 ccm im ganzen), und dann wird so lange heiß Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Zersetzung vollständig ist. Es wird heiß filtriert und das Schwefelblei mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verdampft, bis ungefähr 50 ccm übrig sind, sodann mit Kalilauge genau neutralisiert und wiederum konzentriert. Jetzt wird mit einem Überschusse einer gesättigten Lösung von Calciumacetat versetzt und unter öfterem Umrühren 4 bis 6 Stunden stehen gelassen. Dann wird filtriert, und zwar mit gerade so viel Wasser ausgewaschen, daß Filtrat und Waschwasser 100 ccm beträgt.

Der Niederschlag von Calciumtartrat wird durch heftiges Glühen in Ätzkalk übergeführt und dieser, je nach der Menge, mit 10—15 ccm Normalsalzsäure übergossen, nach erfolgter Lösung mit Wasser verdünnt und mit Normallauge der Säureüberschufs zurücktitriert, und zwar aus einer Bürette, die ein sehr genaues Ablesen gestattet, so daß man noch die Bruchteile oder  $\frac{1}{10}$  ccm einigermaßen schätzen kann. Für jedes ccm Normalsäure, das durch den Ätzkalk gesättigt ist, werden 0,075 g Weinsäure berechnet und zu der so erhaltenen Menge noch 0,0286 g addiert<sup>2</sup>, welche Summe die in 200 ccm Wein enthaltene Gesamtweinsäure repräsentiert.

Das Filtrat vom Calciumtartrat wird verdampft, bis etwa noch 20 bis 30 ccm übrig sind, und erkaltet mit dem dreifachen Volumen 96prozentigem Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Dieses Gewicht repräsentiert die Kalksalze der Äpfelsäure, der Bernsteinsäure, der noch in Lösung gebliebenen Weinsäure und der Schwefelsäure des Weines. Der gewogene Niederschlag wird in einem Becher-

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* Bd. 21. S. 539.

<sup>2</sup> Der in Lösung gebliebenen Menge Calciumtartrat (0,0358 g) entsprechend.

glase mit heißem Wasser und der eben zur Lösung erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, filtriert, das Filtrat heiß mit Kaliumkarbonat bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt und das Calciumkarbonat abfiltriert. Das Filtrat, welches nun die genannten Säuren wieder als Kaliumsalze enthält, wird mit Essigsäure neutralisiert, bis auf einen kleinen Rest verdampft und siedendheiß mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag — kohlen-saures und schwefelsaures Baryum, da die kleine Menge Weinsäure unter diesen Umständen kaum gefällt wird — wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt. Das Baryumsulfat bleibt auf dem Filter und wird mit demselben geglüht und gewogen; das Baryumsuccinat geht in Lösung, und wird diese wieder mit Schwefelsäure gefällt. Aus dem Gewicht dieses schwefelsauren Baryums wird die Bernsteinsäure berechnet. 233 Baryumsulfat entsprechen 118 Bernsteinsäure. Die Bernsteinsäure, sowie die Schwefelsäure und die in Lösung gebliebene Menge Weinsäure = 0,0286 g berechnet man auf die Gewichte der entsprechenden Kalkverbindungen und subtrahiert dieselben vom Gewicht des Gesamtkalkniederschlages; der Rest ist äpfelsaures Calcium, von dem 172 = 134 Äpfelsäure entsprechen.

Ein Verfahren zur Bestimmung der Zitronensäure ist von NESSLER und BARTH empfohlen worden.<sup>1</sup> Hiernach werden 100 ccm Wein auf etwa 7 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit 80prozentigem Weingeiste alles darin Unlösliche abgeschieden, nach etwa einstündigem Stehen filtriert, der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser auf etwa 25 ccm gebracht und durch Zusatz von etwas dünner Kalkmilch ein Teil der Säure abgestumpft (Rotweine erhalten hier einen Zusatz von etwas ausgelaugter Tierkohle); nun wird filtriert. Das Filtrat, welches noch deutlich sauer sein muß, wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen des Weines gebracht und etwa 0,5—1 ccm einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsäuren Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Teil der Äpfelsäure (ein anderer Teil derselben ist als saures Bleisalz in der sauren verdünnten Flüssigkeit in Lösung geblieben), Phosphorsäure, eine Spur Schwefelsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Es wird abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zusammen mit dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser energisch durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die oben genannten Säuren enthält, abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff-

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. Bd. 23. S. 28.

wasser ausgewaschen, Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 ccm betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtriert, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch  $\frac{1}{2}$  bis 1stündiges Stehen die event. vorhandene Weinsäure in Form von weinsaurem Calcium in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heißem Wasser auf und konzentriert nochmals, bis das zitronensaure Calcium kristallinisch sich abscheidet. Einmal ausgeschieden, löst es sich in heißem Wasser nicht mehr; es wird abfiltriert, heiß ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Teile zitronensaures Calcium entsprechen 73,68 Teilen Zitronensäure.

Wenn bisweilen angenommen wird, daß reine Weine Zitronensäure nicht enthalten, so ist von FR. MUSSET, welcher ebenfalls ein Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Säuren des Weines<sup>1</sup> veröffentlicht hat, festgestellt worden, daß alle sauren Weine (süße und Südweine sind jedoch nicht von ihm untersucht worden) wechselnde, aber stets erhebliche Mengen derselben enthalten. Zahlenangaben sind leider nicht gemacht worden.

Allen diesen vorbeschriebenen und andern Methoden gegenüber bemerkt der Kommissionsbericht lakonisch: Methoden zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Äpfel-, Bernstein- und Zitronensäure können zur Zeit nicht empfohlen werden, — und er hat recht!

Es würde an dieser Stelle noch der Prüfung auf Salicylsäure zu gedenken sein, deren Anwendung als Konservierungsmittel in Frankreich direkt verboten ist und die auch bei uns durchaus nicht notgedrungen zum Weine gehört. Der Nachweis ist leicht zu erbringen, wenn man verfährt, wie in den Kommissionsbeschlüssen angegeben ist. Schon Spuren von Salicylsäure in wässriger Lösung werden durch Eisenchlorid tiefviolett gefärbt.

Zur Ausführung der durch NEUBAUER modifizierten LÖWENTHALSchen Methode zur Bestimmung des Gerb- (und Farb-) stoffes im Wein<sup>2</sup> bedarf man:

1. einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung (1,333 g : 1 l), von welcher ca. 24 ccm 0,063 g Oxalsäure entsprechen;

2. einer als Indikator dienenden Indigokarminlösung (30 g teigförmiger, reinsten Indigokarmin werden zu 1 l gelöst, das Filtrat wird in kleinen, gut verschlossenen Flaschen 1 Stunde

<sup>1</sup> *Pharm. Centralh.* Bd. 24. S. 510.

<sup>2</sup> *Annal. d. Önologie.* II. 1.

lang auf 70° erhitzt; beim Gebrauch ist die Lösung soweit zu verdünnen, daß 20 ccm von etwa 7—9 ccm Chamäleonlösung entfärbt werden);

3.  $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäurelösung;
4. verdünnter Schwefelsäure (1 : 4);
5. gut ausgewaschener, reiner Tierkohle.

Behufs Einstellung der Titer werden 20 ccm Indigokarminlösung in weißer Schale oder in einem, in einer solchen stehenden, geräumigen Becherglase mit 1 l Wasser verdünnt und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure vermischt. Nun wird unter stetem Umrühren langsam und tropfenweise Chamäleon aus einer Glashahnbürette zugelassen, bis die anfangs blaue Lösung durch Grün in reines Goldgelb übergegangen ist, worauf der Wirkungswert notiert wird. — Andererseits werden 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäure nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure auf 60° erwärmt, sodann mit Chamäleon bis zur bleibenden (schwachen) Rötung versetzt; der Wirkungswert wird ebenfalls notiert.

Behufs der Ausführung werden 100 ccm Wein durch Erhitzen vom Alkohol befreit, worauf der Wein durch Auffüllen mit Wasser auf sein ursprüngliches Gewicht zurückgebracht wird. Nun werden, wie bei der Titerstellung angegeben, 10 ccm Wein mit 1 l Wasser, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 20 ccm Indigokarminlösung vermischt, worauf mit Chamäleon gelb titriert wird.

Die Berechnung ist ziemlich einfach. Entsprechen z. B. 20 ccm Indigokarminlösung 9 ccm Chamäleon, und 25 ccm Chamäleon 0,063 Oxalsäure, und hätten 10 ccm Wein (inkl. der Zumischung) zur Entfärbung 23 ccm Chamäleon gebraucht, so würde (0,063 g Oxalsäure = 0,04157 g Gerbsäure) anzusetzen sein:

$$25 : 0,04157 = 230 : x = 0,382$$

d. h. 100 ccm Wein enthalten 0,382 g Gerb- (und Farb-)stoff. Da jedoch im Wein noch andre Körper enthalten sind, welche durch Chamäleon oxydiert werden, so ist ein Teil des entgeisteten Weines mit Tierkohle zu entfärben; gleichzeitig wird die Gerbsäure entfernt. Mit 10 ccm des entfärbten und entgerbsäuerten Weines ist dieselbe Operation zu wiederholen und das Resultat von der erstgefundenen Zahl in Abzug zu bringen.

Zu beachten hierbei ist, daß die Indigolösung für sich immer etwas mehr Chamäleon zur Entfärbung verbrauchen soll, als der Wein für sich, so daß man gerbsäurereichen Weinen nicht 20, sondern 30—40 ccm Indigolösung zusetzt und danach natürlich auch die Rechnung abändert.

Einfacher ist das ursprüngliche Verfahren von LÖWENTHAL, welcher statt der Oxalsäure direkt eine Gerbsäurelösung (1 : 1000)

anwendet, deren Wirkungswert (in Verbindung mit Indigolösung) auf Chamäleon zunächst für sich ermittelt wird, worauf die Wirkungsweise des Chamäleons auf Wein (und Indigolösung) ermittelt und daraus das Resultat berechnet wird.

Weniger empfehlenswert ist die Methode zur Approximativbestimmung von NESSLER und BARTH<sup>1</sup>, deren Wortlaut als zweiter Abschnitt des betreffenden Artikels der Kommissionsbeschlüsse reproduziert ist. Der Umfang des Niederschlages, sowie die Intensität der Schwärzung kann mit Gerbstofflösungen von bekanntem Gehalt verglichen werden (sehr trügerisch!). — Zur Beseitigung des Einflusses von Pektin- und andern Körpern, die teils ein Gelatinieren, teils Färbungen oder Ausscheidung von braunen und grauen Niederschlägen bewirken, haben NESSLER und BARTH<sup>2</sup> ein modifiziertes Verfahren angegeben, wie folgt:

„12 ccm Wein werden zur Abscheidung jener Körper mit 30 ccm Weingeist versetzt, umgeschüttelt, wenn sich die Trübung flockig zusammengeballt hat, 35 ccm (entsprechend 10 ccm Wein) durch ein Faltenfilter abfiltriert, auf etwa 6–7 ccm eingedunstet und mit Wasser, bis die Flüssigkeit 10 ccm beträgt, in ein Reagensglas gespült, welches, oben ca. 16 mm weit, nach unten schlank cylindrisch auf ca. 8 mm lichte Weite so ausgezogen ist, daß der enge Raum etwa 4 ccm beträgt; der letztere ist bürettenartig in  $\frac{1}{10}$ -ccm geteilt; außerdem besitzt das Reagensglas bei 10, 11, 20, 22 ccm Gehaltsmarken. In diesem Rohr wird 1 ccm konzentrierte Lösung von essigsauerm Natron und 1–2 Tropfen 10prozentige Eisenchloridlösung hinzugefügt, umgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen. Hat sich das gerbsaure Eisenoxyd gleichförmig abgesetzt, so entspricht 1 ccm Niederschlag 0,033%, 3 ccm = 0,10%, 6 ccm = 0,2% Gerbstoff.



Fig. 61.

Für die sich homogen absetzenden Niederschläge ergibt sich also folgende Tabelle über den approximativen Gerbstoffgehalt:

ccm Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines	ccm Niederschlag nach 24 Stunden	Gerbstoffgehalt des Weines
0,1	0,003 %	2,0	0,07 %
0,2	0,007 "	3,0	0,10 "
0,3	0,010 "	4,0	0,13 "
0,4	0,013 "	5,0	0,17 "
0,5	0,017 "	6,0	0,20 "
0,6	0,020 "	9,0	0,30 "
0,7	0,023 "	12,0	0,40 "
0,8	0,027 "		
0,9	0,030 "		
1,0	0,033 "		

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. Bd. 22. S. 595.

<sup>2</sup> Zeitschr. anal. Chem. Bd. 23. S. 320.

Setzt sich der Niederschlag aus irgend einem Grunde nicht ab, dann ist eine Vergleichsprüfung der Farbenintensität oder Undurchsichtigkeit mit Flüssigkeiten von bekanntem Gerbstoffgehalt vorzunehmen. In dem in Figur 61 abgebildeten Gläschen nach obigem Verfahren angestellte Versuche haben folgende Anhaltspunkte für die Schätzung des Gerbstoffgehalts ergeben: Die Eisenniederschläge wurden durch Aufschütteln gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt und es zeigten sich

- bei 0,05 % Gerbstoffgehalt: die oberen 18 mm dicken Flüssigkeitsschichten völlig undurchsichtig, die unteren 8 mm dicken Flüssigkeitsschichten nur äußerst schwach durchscheinend;
- bei 0,02 % Gerbstoff: obere Schichten durchscheinend, untere durchsichtig;
- bei 0,01 % obere und untere Schichten deutlich durchsichtig, die Flüssigkeit dunkelblaugrau;
- bei 0,005 % die Flüssigkeit lichtblaugrau;
- bei 0,002 % " " noch deutlich grünlichgelb;
- bei 0,001 % " " sehr schwach grünlichgelb. Weine mit mehr als 0,05 % Gerbstoff; bei denen sich die Gerbstoffniederschläge nach 24 Stunden nicht völlig absetzen, sind mit gemessenen Mengen Wasser soweit zu verdünnen, bis ihr Gerbstoffgehalt innerhalb der aufgeführten Zahlenwerte liegt.

Bei Rotweinen mit hohem Gerbstoffgehalt führt man die Fällung des Gerbstoffs als Eisenoxydsalz am besten zunächst in graduierten Cylindern zu 25 ccm aus, erleichtert das Absetzen des Niederschlages alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 ccm, und erst wenn er sich auch dann nicht absetzen mag, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Wein eine kolorimetrische Vergleichsprüfung in oben beschriebenen Gläschen vor.

Wir suchen alle kolorimetrischen Methoden gern zu umgehen. Die vorgeschriebene Methode speziell würde auch wohl kaum von der Kommission empfohlen worden sein, wenn nicht der Vater der ersteren einen überall erkennbaren Einfluss auf die letztere ausgeübt hätte. — Wir wollen daher zur Auswahl noch zwei Methoden mitteilen, die beide exakte und zuverlässige Resultate durch Wägung gewähren.

Nach E. WOLFF wird eine gemessene Quantität Wein mit essigsaurer Kupferoxydlösung gefällt. Das gefällte Kupfer-tannat wird gesammelt, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, geglüht (unter Zusatz einer Spur Salpetersäure) und gewogen. (1 Tl. Kupferoxyd = 1,304 Tl. Gerbsäure.)

Nach GIRARD werden Violinsaiten aus Hammeldärmen, bevor dieselben geölt worden (nur vom Fabrikanten zu beziehen), verwendet. Man bestimmt durch Austrocknen den Wassergehalt, weicht einige Stunden in Wasser ein und legt,

nachdem die Saiten aufgedreht sind, sie in den Wein hinein. Nach 48 Stunden ist der gesamte Farb- und Gerbstoff auf den Saiten niedergeschlagen. Man spült mit Wasser ab, trocknet wiederum bei 100° und wägt. Die Gewichtszunahme entspricht dem Gehalt an Gerbsäure und Farbstoff. Auf 100 ccm Wein werden 4—5 g Darm verwendet.

Bezüglich fremder Farbstoffe im Wein nehmen die Kommissionsbeschlüsse nur Rücksicht auf Teerfarbstoffe im Rotwein und anerkennen offen, daß andre organische Farbstoffe nicht mit genügender Sicherheit zu erkennen sind. Behufs Ausführung der angegebenen Prüfung empfehlen NESSLER und BARTH<sup>1</sup> folgendes Verfahren:

„100 ccm Rotwein werden in einem etwa 180—200 ccm fassenden verschließbaren Cylinder mit 5 ccm starkem Ammoniak alkalisch gemacht, mit 30 ccm Äther energisch durchgeschüttelt und unter fest aufgesetztem Stopfen einige Zeit zur Trennung der ätherischen Schicht von dem Wein stehen gelassen. Die Trennung geht in Cylindern von etwa 30 mm Weite ziemlich rasch und vollständig vor sich, auch wenn man bis zur Bildung einer vollständigen Emulsion durchgeschüttelt hatte; sie vollzieht sich desto langsamer und unvollkommener, je ausgedehnter die Berührungsschicht beider Flüssigkeiten ist. Man gießt nun 20 ccm der klaren ätherischen Flüssigkeit ab, was leicht gelingt, ohne daß man zu filtrieren<sup>2</sup> braucht, und dunstet in einem Porzellanschälchen über einem weissen Wollfaden von genau 5 cm Länge bei gewöhnlicher Temperatur ein. Der während des Verdunstens zum Teil am Rande der Porzellanschale sich ansetzende Rückstand wird durch leichtes, vorsichtiges Umschwenken wieder in dem noch nicht verdunsteten Äther gelöst und so der eventuell extrahierte Farbstoff so gut wie vollständig auf der Faser des Wollfadens fixiert.

Zeigt der Wollfaden eine rosa oder rote Färbung, so wird deren Intensität durch kolorimetrischen Vergleich mit Fäden von bekanntem Fuchsingehalt bestimmt, die man sich am besten auf folgende Weise dauernd brauchbar herstellt:

Man löse 10 mg Fuchsin unter gelindem Erwärmen in etwa 50 ccm wässriger Flüssigkeit, welche etwas Zitronensäure und etwas Weingeist enthält, lasse erkalten und bringe diese Lösung auf 100 ccm. Die Flüssigkeit entspricht einem Fuchsingehalt von 10 g im Hektoliter. Durch geeignete Verdünnung, am besten mit Weiß- oder fuchsinfreiem Rotwein, stelle man sich

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* Bd. 23. S. 318.

<sup>2</sup> Ein Abfiltrieren der ätherischen Lösung vermeide man unter allen Umständen, da geringe Mengen von Fuchsin vollständig vom Filtrierpapier zurückgehalten werden und sich dem Nachweis entziehen.

Flüssigkeiten her, welche einem Gehalt von 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1 mg Fuchsin im Hektoliter entsprechen, und behandle je 100 ccm dieser Flüssigkeit genau nach der oben angegebenen Methode; man wird finden, daß, wenn aller Farbstoff aus 20 ccm der ätherischen Fuchsinlösung auf den 5 cm langen Wollfäden fixiert ist, sich 5 mg Fuchsin im Hektoliter noch deutlich, 2 mg im Hektoliter soeben noch nachweisen lassen.

Die so bereiteten Wollfäden lassen sich mit je einem gleich langen circa 3 mm breiten Stückchen rein weißem Karton in Glasröhrchen von 5 mm lichter Weite und circa 80 bis 90 mm Länge so einschmelzen, daß der Karton die Unterlage des Fadens bildet und auf der vom Faden abgewandten Seite den der Färbung entsprechenden Fuchsingehalt verzeichnet trägt.

Werden diese Vergleichsproben in einer Hülse mit geschwärzten Wänden aufbewahrt, so büßen sie durch diese Abhaltung von Licht und Luft nichts von ihrer Farbenintensität ein und können bei jeder späteren, positives Resultat ergebenden Fuchsinprüfung nach obiger Methode zur kolorimetrisch-quantitativen Bestimmung des Fuchsin benutzt werden.

Zweckmäßigerweise schliesse man sich auch einen Wollfaden, der zur Prüfung eines fuchsinfreien Rotweins gedient hat, wie oben beschrieben, in ein Glasröhrchen ein.<sup>4</sup>

Die sogenannten Säurefarben, z. B. Fuchsin S., rosanilinsulfosaures Natrium, entziehen sich diesem Nachweise. Man schüttelt zu dem Zwecke 100 ccm Wein mit 20 ccm farblosem Amylalkohol ohne irgend welchen Zusatz und prüft die Alkoholschicht spektroskopisch. Man wird bei Gegenwart von Fuchsin S. (aber auch, wenn gewöhnliches Fuchsin vorhanden war) zwischen D und E den charakteristischen Rosanilinabsorptionsstreifen wahrnehmen. Wird nun der Wein mit Ammoniak übersättigt und geschüttelt, so erscheint die Alkoholschicht rot gefärbt, wenn gewöhnliches Fuchsin vorhanden war, wogegen sie farblos bleibt bei Gegenwart von Fuchsin S.<sup>1</sup>

Zur Erkennung des Sulfofuchsin im Weine sind fernerhin folgende Methoden bekannt geworden. BLAREZ schüttelt 20 ccm Wein mit 5 g Bleibioxyd. Mit Sulfofuchsin gefärbte Weine liefern ein rosa bis rot gefärbtes Filtrat, während reine oder mit andern roten Farbstoffen gefärbte Weine ein farbloses oder schwach rotes Filtrat liefern. Oder nach CAZENEURE: Man erhitzt 10 ccm des verdächtigen Weines mit einer Mischung von Mercuriacetat und Magnesia usta, etwa einer Messerspitze voll, zum Kochen, filtriert und versetzt das farblose Filtrat mit etwas Säure, wobei eine Rotfärbung eintritt, wenn Sulfofuchsin

<sup>1</sup> R. KATSER, *Repert. anal. Chem.* Bd. 4. S. 296.

zugegen war. Oder man schüttelt 50 ccm des Weines mit 50 g Manganhyperoxyd, filtriert und säuert das Filtrat an. Bei Gegenwart von vegetabilischen oder Azofarbstoffen, sowie Fuchsin, bleibt das Filtrat farblos, während es sich rot färbt, wenn Sulfofuchsin zugegen war.

Eine Methode, nach welcher neben den Sulfosäuren auch Orseille erkannt werden kann, ist von J. HERZ veröffentlicht worden. Man vermischt nach ihm 50 ccm Wein mit 20 bis 30 ccm gesättigter Magnesiumsulfatlösung und setzt 10 bis 20 ccm Natronlauge zu. Durch die Magnesia werden alle Farbstoffe, mit Ausnahme der Orseille und der Sulfosäuren, gefällt. Erstere liefert ein blaues Filtrat, letztere treten beim Übersättigen des Filtrates mit Schwefelsäure hervor. (Etwa vorhandenes Fuchsin läßt sich dem getrockneten Niederschlage mit Äther entziehen.) — Wird der ursprüngliche Wein mit Amylalkohol verdunstet, so ist der Rückstand bei Gegenwart von

	mit konz. Schwefelsäure	konz. Salzsäure	Natronlauge
Orseille .....	violett blau	rot	blau
Bordeaux B.....	karmin	karmin	karmin
Ponceau RRR.....	dunkelrot	carmoisin	blau
Cassissine .....	purpur	gelbbraun	rot
Vinicoline Bordelaise...	kirschrot	rot	braun

Bezüglich der Erkennung anderer Farbstoffe verweisen wir auf die größeren Arbeiten von GAUTIER<sup>1</sup> und STIERLIN.<sup>2</sup> — Folgende Proben muß jedoch jeder Wein aushalten.

1. Reiner Wein (es handelt sich ausschließlich um Rotweine), mit Bleiessig versetzt, gibt einen dicken, graublauen bis blaugrünen Niederschlag und ein farbloses oder nur sehr schwach rötliches Filtrat.

2. Reiner Wein, mit Ammon versetzt, bis er stark danach riecht, dann mit etwa halb so viel Schwefelammonium durchgeschüttelt, liefert einen mifsfarbigem Niederschlag und ein flaschengrünes Filtrat (FILOHL).

3. Reiner Wein, mit gleichem Volumen konzentrierter Salpetersäure versetzt, bleibt über eine Stunde unverändert in der Farbe (SULZER).

4. Reiner Wein wird durch reduzierende Mittel (Zink und Schwefelsäure) nicht entfärbt (GAUTIER).

5. Reiner Wein, auf festen Wiener Kalk getropfelt, erzeugt einen dunkellehmfarbigem Fleck (CARPÈNE); auf animalisierter

<sup>1</sup> Über betrügerische Farben der Weine. DINGL. *Polyt. Journ.* Bd. 222. S. 372 und 475.

<sup>2</sup> Notizen über Farbstoffe, welche zum Färben der Weine benutzt werden. *Chem.-techn. Mitteil.* 1875—76. S. 271.

Kreide (d. h. solche, die in Eiweiß getaucht und wieder getrocknet ist) einen grünen Fleck (GAUTIER).

6. Reiner Wein wird durch eine Mischung von essigsaurer Natronlösung (15:100) mit kalt gesättigter Alaunlösung (100) in der Farbe nicht verändert (NESSLER).

7. Reiner Wein, mit gleichem Volumen einer Lösung von Bleizucker, Ätzkali und Schwefelsäure versetzt, liefert ein farbloses Filtrat (MONESTIER).

8. Reiner Wein färbt Bleizuckerpapier (Önokrine) graublau, nach dem Trocknen bleifarben.

9. Rotwein, mit einer Messerspitze voll Brechweinstein im Reagensglas erwärmt, ändert seine Farbe nicht, dagegen wird Wein mit Kirschsafft schön purpurfarben, mit Heidelbeeren und Hollunder glänzend rotviolett, mit Malven schmutzig violett gefärbt. Die Farbenänderungen sind intensiver als diejenigen mit gewöhnlichem oder Ammoniakalaun (AMBÜHL. Sehr zu empfehlen).

Ad 1. Bleiessig schlägt die meisten Pflanzenfarbstoffe nieder; ein rötlich gefärbtes Filtrat wird erhalten von Fuchsin, Farbholz, Kochenille, Kermes.

Ad 2. Rote Filtrate liefern Farbhölzer und Kochenille, braune Filtrate Heidelbeeren, Pappelmalve, Hollunder, Klatschmohn (beide Nüancierungen in grün überspielend).

Ad 3. Ein Wechsel der Nüance tritt binnen fünf Minuten ein bei Gegenwart des Farbstoffes der Farbhölzer, der Heidelbeeren, Fliederbeeren, Maulbeeren und Malven, sowie des Fuchsin. Ist außer Fuchsin kein anderer Farbstoff zugegen, so erfolgt völlige Entfärbung.

Ad 4. Die meisten Anilinfarbstoffe werden durch frisch entbundenen Wasserstoff zerstört.

Ad 5. Malven, Heidelbeeren, Blauholz geben bläuliche Flecke, Fuchsin, Rotholz und Kochenille geben rötliche Flecke.

Ad 6. Wird die Lösung blau, war der Wein gefälscht, wird sie violett, bleibt Zweifel, außer bei italienischen Weinen, die violett gefärbt erscheinen.

Ad 7. Die Probe ist von MONESTIER im *Bulletin de la Société chimique* veröffentlicht; genaue Verhältnisse sind nicht angegeben. Das Filtrat soll deutlich die Nüance des betreffenden Farbstoffes zeigen.

Ad 8. Ein Streifen Bleizuckerpapier wird in echten Wein getaucht, ein anderer Streifen in den fragwürdigen; beide werden abgeschüttelt und nebeneinander auf eine weiße Fläche gelegt. Fuchsin färbt schön rot, Kochenille rosaviolett, Hollunder- und Malvenblüten färben grün, Rotholz und Kermes färben schmutzig-gelb, Indigo färbt blau.

Weisse Weine werden mit Zuckerfarbe goldgelb und mit Moselgrün (Jodgrün) oder Esmeraldin grünlich gefärbt.

Die Zuckerfarbe erkennt man beim Vermischen des Weines mit Eiweiß; reine Weine werden getrübt, und das Filtrat erscheint heller, als der ursprüngliche Wein war, während gefärbte ihre goldgelbe Farbe behalten. Das Eiweiß muß frisch und mit gleichem Volumen Wasser, dem 10% Alkohol beigemischt sind, verdünnt sein. — Mit Esmeraldin gefärbte Weine werden durch Alkalien bläulich gefärbt (Azurinbildung), während aus dem Jodgrün durch Säuren die Pikrinsäure abgeschieden und durch die bekannten Reagenzien erkannt werden kann (Ausziehen des konzentrierten mit Schwefelsäure versetzten Weines mit Amylalkohol und Eindampfen des Auszuges mit Cyankalium — blutrote Färbung; Kochen des konzentrierten Weines mit Wolle oder Seide — Gelbfärbung).

Die Prüfung auf Zucker kann approximativ nach NESSLER und BARTH<sup>1</sup> ausgeführt werden.

Man entfärbt den Wein vermittelst Tierkohle und macht das Filtrat mit kohlensaurem Alkali in Substanz alkalisch. 5 ccm des behandelten Weines werden mit 2 ccm FEHLINGScher Lösung in ein Reagensröhrchen gebracht und im lebhaft kochenden Wasserbade erwärmt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist; verlor die letztere hierbei völlig ihre blaue Farbe, dann enthält der Wein mehr als 0,2% Zucker und die Zuckerbestimmung muß nach einer der folgenden Methoden vorgenommen werden; ist die Flüssigkeit dagegen noch deutlich blau, so setzt man weitere 5 ccm Wein zu; tritt nun Entfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0,2 und 0,1%, bleibt noch ein blauer Farbenton in der Flüssigkeit zurück, dann enthält der Wein weniger als 0,1% Zucker.

Empfehlenswerter, weil quantitativ genau, ist das auf ähnlichem Prinzip beruhende Verfahren, welches E. SCHMIDT in seinem *Lehrbuch der Pharm. Chemie* zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harn mitgeteilt hat, ein Verfahren, welches ebenfalls für die Prüfung des entfärbten und neutralisierten Weines ganz vorzüglich zu verwenden ist. Man fülle in sechs dünnwandige, aber weite Reagensgläser je 5 ccm frisch bereitete FEHLINGSche Lösung, verdünne dieselbe mit der vierfachen Menge Wasser und füge zum Inhalte des Glases I 1 ccm, zu II 2 ccm, zu III 3 ccm, zu IV 4 ccm, zu V 5 ccm und zu VI 6 ccm des vorbereiteten Weines, schüttele um und setze die Gläser 10—15 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad. Nun sehe man zu, wo Entfärbung resp. völlige Reduktion stattgefunden hat. Ist es nicht deutlich zu erkennen, so filtriere

<sup>1</sup> *Zeitschr anal. Chem.* Bd. 22. S. 163.

man von den zweifelhaften Flüssigkeiten kleine Proben ab und prüfe das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung auf Kupfer. Hat man nun entdeckt, daß z. B. in V Reduktion stattgefunden hat, in IV aber nicht, so wird jetzt eine neue Fällung der Gläser vorgenommen und der FEHLINGSchen Lösung 4,2 ccm, 4,4 ccm, 4,6 ccm, 4,8 ccm des entfärbten Weines zugesetzt, die Operation wiederholt und nun genau ermittelt, innerhalb welcher engeren Grenzen sich der Zuckergehalt befindet. 1 ccm FEHLINGSche Lösung entspricht 0,005 g Traubenzucker. Bei andern Verdünnungsverhältnissen ist das Reduktionsverhältnis ein anderes; reine FEHLINGSche Lösung wirkt schwächer reduzierend, als verdünnte. — Diese Methode bezieht sich auf gewöhnliche Weine, die unter 0,5% Zucker enthalten. Zuckerreichere Weine müssen verdünnt oder nach dem folgenden Verfahren behandelt werden.

Das von den Kommissionsbeschlüssen empfohlene Verfahren von SOXHLET<sup>1</sup> ist ein titrimetrisches. Nach ihm werden die Kupferlösung und die Lösung des weinsauren Alkalis getrennt aufbewahrt und beim Gebrauch zu gleichen Raumteilen miteinander vermischt (34,639 g reines, lufttrockenes, kristallisiertes Kupfersulfat in 500 ccm Wasser, und 173 g kristallisiertes weinsaures Kalium-Natrium, sowie 50 g reines käufliches Ätznatron in Stängelchen in 500 ccm Wasser gelöst). Die Zuckerlösung muß annähernd 1% Zucker enthalten. (Durch Vorprüfung zu ermitteln: 50 ccm FEHLINGSche Lösung werden in einer tiefen Porzellanschale zum Sieden erhitzt; man läßt aus einer Bürette so lange von der fraglichen, entfärbten und neutralisierten Flüssigkeit zu, bis die Lösung nach 2 Minuten langem Kochen nicht mehr blau erscheint, und rechnet auf 50 ccm FEHLING 0,2375 Traubenzucker). Süßweine müssen dementsprechend verdünnt, zuckerarme Weine konzentriert werden. Übrigens gibt ja der Extraktgehalt vielfach einen ungefähren Maßstab ab, das Rechte zu treffen. Zur endgültigen Prüfung werden wiederum 50 ccm FEHLING unter Zusatz von 23—24 ccm des so vorbereiteten Weines 2 Minuten lang zum Kochen erhitzt, worauf nach kurzem Absetzenlassen die ganze Flüssigkeit auf ein entsprechend großes Filter von dickfilzigem Papier gegeben wird. Man beobachtet die Farbe des Filtrates und prüft, wenn es gelblich ist, nach dem Ansäuern mit Essig- oder Salzsäure mit Blutlaugensalz auf Kupfer. Zeigt Rotfärbung Kupfer an, so wiederholt man die Prüfung unter Zusatz von 1—2 ccm mehr, im entgegengesetzten Falle unter Verwendung von ebensoviel weniger Zuckerlösung (resp. Wein), als vorher. Man wiederholt diese Prüfungen so lange, bis man

<sup>1</sup> Chem. Centralbl. 3. Folge. 9. S. 218. 236.

bei zwei Versuchen, zu welchen nur um 0,1 ccm differierende Mengen des zuckerhaltigen Weines genommen wurden, Filtrate erhält, von welchen das eine kupferhaltig, das andre kupferfrei ist. Die dazwischen liegende Menge Wein wird für diejenigen genommen, welche zur Reduktion des in 50 ccm FEHLINGScher Lösung enthaltenen Kupfersalzes erforderlich ist. Wenn genau so, wie beschrieben, verfahren wird, so entsprechen 50 ccm FEHLINGSche Lösung 0,2375 g Traubenzucker (= 0,2470 g Invertzucker = 0,2572 g Lävulose). Die ermittelte Zuckermenge wird auf Prozente umgerechnet. Z. B. 6 ccm Tokayer werden auf 100 ccm verdünnt zur Herstellung der 1 prozentigen Mischung; von dieser Mischung sind 24,5 ccm zur Reduktion von 50 ccm FEHLING erforderlich. Mithin

$$24,5 : 0,2375 = 100 : x = 0,969$$

und

$$6 : 0,969 = 100 : x = 16,15\% \text{ Trauben-Zucker.}$$

Nach ALLIHN<sup>1</sup> wird das Kupferoxydul reduziert und gewogen. Auch er verwendet getrennte Lösungen (34,6 g Kupfervitriol zu 500 ccm und 173 g Seignettesalz nebst 125 g trockenem, reinem Ätzkali zu 500 ccm) und eine wie vorhin beschrieben vorbereitete Flüssigkeit von ca. 1% Zuckergehalt. Man erhitzt in einem Becherglase von ca. 300 ccm Inhalt 60 ccm FEHLINGSche Lösung und läßt der kochenden Flüssigkeit 25 ccm des Weines zulaufen. Nach einmaligem Aufkochen wird, durch ein, in einer ausgezogenen Röhre befindliches Filter aus Asbest und Glaswolle filtriert, das Kupferoxydul gut ausgewaschen, zuletzt mit Alkohol, und dann im Wasserstoffstrome bei sehr kleiner Flamme (ungefähr 135° heifs), und mit der Vorsicht, daß dieselbe die Glaswolle nicht direkt trifft, reduziert und gewogen. Die nachstehende Tabelle läßt die Beziehungen zwischen Kupfer und Zucker erkennen.

Die ALLIHNSchen Zahlen beziehen sich nur auf Trauben-, nicht aber auf Invertzucker, was unwesentlich erscheint, da nach allseitigem, stillschweigendem Übereinkommen der Invertzucker als Traubenzucker bestimmt wird.

Wenn sich bei der Polarisation des Weines das Vorhandensein von Rohrzucker ergeben hat, so ist derselbe (durch halbstündiges Erhitzen von 200 ccm des entgeisteten und mit Wasser wieder aufgefüllten Weines mit 1—2 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,10 im lebhaft kochenden Wasserbade) zu



Fig. 62.  
Reduktionsröhrchen.

<sup>1</sup> MUSPRATT, *Techn. Chem.* Bd. 7. S. 695.



invertieren. Die invertierte Lösung ist zu entfärben, zu neutralisieren und so zu stellen, daß sie ebenfalls 1% Zucker enthält, sodann genau zu prüfen, wie vorhin angegeben. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ist mit 0,95 zu multiplizieren, da der Rohrzucker als Traubenzucker bestimmt wurde, und 95 Tle. der ersteren 100 Tln. des letzteren entsprechen.

Die in den Kommissionsbeschlüssen mitgeteilte Methode der Polarisation des Weines ist eine rein empirische. Empfohlen ist das WILDsche Polaristrobometer, während für ähnliche Instrumente, die in Deutschland in Gebrauch sind, entsprechende Daten zur Umrechnung auf WILD gegeben sind. Der Gebrauch dieser Instrumente läßt sich vielfach weiter ausdehnen, als zur Polarisation des Weines, und empfehlen wir zur Instruktion in dieser Beziehung das LANDOLTSche Buch: *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen*. Braunschweig.

Sowohl zum Zwecke der Polarisation, als wie auch zum Zwecke der Zuckerbestimmung darf der Alkalizusatz erst gemacht werden, nachdem der Bleiniederschlag filtriert worden ist. — Die zur Polarisation dienenden Flüssigkeiten müssen durchaus farblos sein; eine schwach gelbliche Färbung verhindert schon häufig die genaue Beobachtung und kann erhebliche Fehlerquellen in sich schließen. Bei Verwendung von Tierkohle muß dieselbe gut ausgewaschen sein und stets mit etwas Wasser angeschlämmt werden. Ein Erhitzen der Flüssigkeit mit Tierkohle darf nicht stattfinden; es ist die Entfärbung ausschließlich durch wiederholtes starkes Schütteln zu erreichen zu suchen.

Bei der Polarisation wolle man sich stets in Erinnerung zurückrufen, daß Rohr- und Traubenzucker rechts polarisieren, Fruchtzucker links polarisiert. Trauben- und Fruchtzucker sind im Weinmost enthalten und zwar in verschiedenen Verhältnissen. Sie vergären fast vollständig, so daß der fertige Wein in den meisten Fällen neutral polarisiert oder doch nur eine außerordentlich geringe Drehung zeigt. Wird Trauben-(Stärke-)zucker in den Most gegeben, so gehen die nicht mit vergärenden Substanzen (BÉCHAMPS Amylin) mit in den Wein über und bewirken eine mehr oder weniger erhebliche Rechtsdrehung. Ist der Stärke-zucker nicht völlig vergoren, so wird die Rechtsdrehung noch erhöht. Da der Wein naturgemäß einzelne Körper, u. a. auch Weinsäure, enthält, welche ebenfalls eine geringe Rechtsdrehung bewirken, so ist es nötig, diese abzusecheiden, um auf zugesetzten Stärkezucker zu prüfen. Diese Abscheidung wird durch den Zusatz von Alkohol und Kaliumacetat bewirkt, welchen die Kommissionsvorschläge empfehlen.

Bei der Invertierung von Rohrzucker entsteht Invertzucker, eine aus gleichen Teilen bestehende Mischung von Frucht- und Traubenzucker. Da jedoch das Drehungsvermögen des Fruchtzuckers viel stärker ist, als das des Traubenzuckers, so bewirkt Invertzucker stets eine Linksablenkung, die, wenn gleichzeitig andre, rechts optisch wirksame Substanzen vorhanden sind, vermindernd auf deren Rechtsdrehung einwirkt. Kleine Mengen von Invertzucker können durch Einwirkung der freien Pflanzensäuren auf vorhandenen Rohrzucker entstehen, worauf ebenfalls Rücksicht zu nehmen ist.

Die in den Kommissionsbeschlüssen empfohlene Prüfung hat in erster Linie die Ermittlung von etwa zugesetztem Trauben-(Stärke-)zucker im Auge. Die Beurteilung kann unter folgenden Eventualitäten geschehen. Polarisirt der Wein neutral, so kann er rein sein; es können aber auch rechtsdrehende (Rohrzucker, Amylin) und linksdrehende (Invertzucker) in solchen Mengen vorhanden sein, daß die einen die optische Wirksamkeit der andern gerade aufheben. Man invertirt 50 ccm Wein, wie in den Kommissionsvorschlägen angegeben, entfärbt mit Bleiessig und polarisirt. War nun unvergorener Rohrzucker im Wein vorhanden, so wird durch den gebildeten Invertzucker Linksdrehung bewirkt werden. Ob unvergorener Stärkezucker vorhanden war, hatte man bereits bei der Prüfung mit FEHLINGScher Lösung erfahren. Man läßt, wenn das der Fall war, 50 ccm des entgeisteten und mit Wasser wieder kompletirten Weines, unter Zusatz von etwas gewaschener Hefe, vergären, entfärbt und polarisirt wieder. Wenn nunmehr Rechtsdrehung eintritt, so ist man sicher, daß neben linksdrehendem Zucker auch Stärkezucker vorhanden war, dessen Residuen die Rechtsdrehung bewirken. — Wenn der Wein bei der direkten Prüfung rechts polarisirt, so kann das ebensowohl von unvergorenem Rohrzucker, als wie von Amylin, oder von beiden zugleich bewirkt werden. Bewirkt der invertierte Wein Linksdrehung, so war unvergorener Rohrzucker vorhanden; bewirkt er Rechtsdrehung von über  $0,8^{\circ}$  WILD, so war unreiner Stärkezucker vorhanden; bewirkt er Rechtsdrehung von unter  $0,8$ , aber über  $0,3^{\circ}$  WILD (diese können reine Weine noch zeigen), so wird die Abscheidung der rechtsdrehenden Nichtzuckerstoffe und Konzentration des Weines nach den Kommissionsvorschlägen vorgenommen. Bewirkt das so erhaltene Filtrat ebenfalls Rechtsdrehung von über  $0,5^{\circ}$ , so ist diese ebenfalls von zugesetztem unreinen Stärkezucker abzuleiten. — Polarisirt endlich der Wein bei der direkten Prüfung links, so kann das bewirkt sein von natürlichem Fruchtzucker oder von invertiertem zugesetzten Rohrzucker, es können aber auch daneben kleine Mengen von unvergorenem Rohrzucker oder von Amylin enthalten sein. Nimmt nun die

Linksdrehung im invertierten Wein zu, so war Rohrzucker vorhanden. Einen andren Teil des Weines läßt man vergären und polarisiert wieder; dreht er jetzt rechts, so war auch unreiner Stärkezucker vorhanden. Wein, der natürlichen Fruchtzucker enthielt, bewirkt jetzt keinerlei Ablenkung mehr. Völlig vergorener Rohrzucker ist auf keinerlei Art nachzuweisen. Süß- und Likörweine lassen sich nach der in den Kommissionsvorschlägen angegebenen Methode nicht invertieren. Es wird beim Erhitzen Zucker zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich tief dunkel und ist später weder durch Kohle, noch durch Bleiessig zu entfärben. Man verdünnt daher entweder entsprechend mit Wasser, oder erhitzt 50 ccm Wein mit 20 ccm Wasser mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure zwei Stunden lang auf 60°. Das Wasser entspricht der Menge der in dieser Zeit verdunsteten Flüssigkeit.

Wie schon im Eingange dieses Artikels erwähnt, kann das Polarisationsinstrument auch zu quantitativen Zuckerbestimmungen verwendet werden. Insbesondere kann es im Verein mit der chemischen Prüfung dazu dienen, das Mengenverhältnis zwischen Trauben- und Fruchtzucker genau festzustellen, was bei Süßweinen oder in Mosten (Tokayer etc.) bisweilen wünschenswert ist. Wir lassen hier ein von NEUBAUER gewähltes Beispiel<sup>1</sup> zur Erläuterung folgen. Hätte man mittels FEHLING'scher Lösung 15% Gesamtzucker gefunden, so würde, wäre nur Fruchtzucker (Levulose) vorhanden, bei Beobachtung mit Natriumlicht unter Anwendung eines 100 mm Rohres bei einer Temperatur von 14° ein Ablenkungswinkel von 15° gefunden werden müssen, da das Ablenkungsvermögen für Levulose unter den genannten Bedingungen — 100° beträgt. Die Ablenkung muß daher bei Anwesenheit von Traubenzucker (Dextrose) der Menge desselben entsprechend kleiner ausfallen. Die Differenz der Drehungskonstanten der Levulose und der Dextrose verhält sich zur Drehungskonstante der Dextrose, wie sich verhält die zwischen dem berechneten und gefundenen Drehungswinkel bestehende Differenz zur vorhandenen Menge der Dextrose.

Spezifische Drehung der Dextrose $[\alpha]_D$	= + 51,1
Drehungskonstante der Dextrose	= 1883,3
Spezifische Drehung der Levulose $[\alpha]_D$	= - 100,0
Drehungskonstante der Levulose	= 1000,0
Differenz zwischen beiden Konstanten	= 2883,3

Würde nun für obengedachte Zuckerlösung statt — 15° eine Ablenkung von — 5,202° beobachtet worden sein, so würde die Differenz zwischen berechnetem und gefundenem Drehungswinkel

$$(-15^\circ) - (-5,202^\circ) = -9,788^\circ$$

sein. Hieraus ergibt sich weiter

<sup>1</sup> *Berichte D. Chem. Gesellsch.* Bd. 10. S. 827.

$$2883,3 : 1888,3 = - 9,788 : x$$

$$x = 6,4.$$

Die 15% mittels FEHLINGScher Lösung gefundener Zucker bestehen somit aus 6,4% Dextrose (Traubenzucker) und 8,6% Levulose (Fruchtzucker).

Obgleich es kaum denkbar ist, daß die mit unangenehmem Kratzen im Schlunde, dabei sehr kostbare Ortho-Sulfaminbenzoösäure (FAHLBERGS Sacharin) in der Weinfabrikation, namentlich bei Herstellung von Süß- und Schaumweinen, Anwendung finden werde, ist es doch gut, eine Methode ihrer Ermittlung und Erkennung zu wissen. Eine solche ist von C. SCHMITT veröffentlicht worden.<sup>1</sup> 100 ccm stark angesäuertes Wein werden dreimal mit je 50 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Äther und Petroleumäther ausgeschüttelt. Die ätherischen Ausschüttelungen werden sofort filtriert, mit Natronlauge versetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in einem Silber- (oder Porzellan-) Schälchen mit 0,5—1,0 g festem Ätznatron eine halbe Stunde lang auf 250° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung in einem Scheidetrichter mit Schwefelsäure übersättigt und mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Der freie, Salicylsäure enthaltende Auszug wird abgedampft, der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung geprüft. Es ist SCHMITT gelungen, auf diese Weise noch 0,005 % Saccharin im Wein nachzuweisen.

Die in den Kommissionsvorschlägen angegebene Methode zur Ermittlung des Gummi arabicum und der Dextrine bedarf keiner Erläuterung. Die durch Weingeist ausfällbaren Bestandteile des Weines (Pektinkörper, Salze) lassen sich durch Behandlung mit Säuren nicht in Zucker überführen. Wässrige Gummilösung wird durch Bleiessig gefällt, Dextrinlösung nicht.

Hat man Ursache, auf Mannit zu fahnden, so zieht man das Extrakt resp. das abgeschiedene Glycerin, in welchem die spießförmigen Kristalle auftreten, mit kochendem Alkohol aus und beobachtet, ob sich der Mannit aus der konzentrierten, erkaltenden Flüssigkeit wieder abscheidet.

Die Ausführung einer Stickstoffbestimmung dürfte in den seltensten Fällen notwendig werden. Der Wein wird zu dem Zweck in einem HOFMEISTERSchen Schälchen mit etwas Sand eingetrocknet, der Rückstand mit dem Schälchen zerrieben und verbrannt, wie in den Kommissionsvorschlägen angegeben, oder nach dem Verfahren von KJELDAHL (S. 18) behandelt.

Die Aschenbestandteile des Weines sollen fortab unter dem richtigen Titel „Mineralstoffe“ in den Analysen aufge-

<sup>1</sup> *Pharmac. Zeitung* 1887, S. 474.

führt werden. Man verwendet zur Darstellung derselben das Extrakt von 50 ccm Wein, welches zunächst scharf getrocknet, dann verkohlt wird. Wendet man bei der Verbrennung anfangs eine nur kleine Flamme an, die erst allmählich vergrößert wird, so gelingt es selbst bei zuckerreichen Weinen meist, in kurzer Zeit eine schöne weiße Asche zu erreichen. Ist es von Anfang an versehen, so muß man die Kohle mit kochendem Wasser mehrfach ausziehen, weil die löslichen Salze der Einäscherung hinderlich sind. Kohle nebst aschenfreiem Filter werden getrocknet und in einer Platinschale völlig verascht. Alsdann wird die wässerige Lösung in die Schale gethan, verdampft und der Gesamtrückstand unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniakkarbonatlösung bei Rotglühhitze weiß gebrannt. — Bei zuckerreichen Weinen ist es vorteilhafter, den Zucker durch Vergärung zu entfernen.

Von den einzelnen Aschenbestandteilen wird mitunter die Bestimmung des Chlors nötig, besonders dann, wenn vermutet wird, daß zur Erhöhung des Aschengehaltes ein Zusatz von Kochsalz stattgefunden hat. Empfohlen wird die VOLHARDSche Methode, welche darin besteht, daß die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung der unter Zusatz von Bikarbonat hergestellten Asche mit einem Überschufs von  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung versetzt und unter Verwendung von Eisenalaun- oder Ferrisulfatlösung als Indikator, der Überschufs mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodankaliumlösung zurücktitriert wird.

Die Bestimmung der Schwefelsäure läßt sich, besonders wenn es sich nur darum handelt, zu ermitteln, ob ein gewisser Prozentgehalt an Sulfaten nicht überschritten ist, nach MAHLY mittels einer Chlorbaryumlösung, von welcher 1 ccm = 0,005 g  $\text{SO}_3$  oder bei Verwendung von 10 ccm Wein annähernd 1 g Kaliumsulfat im Liter entspricht (14 g trockenes kristallisiertes Chlorbaryum unter Zusatz von 50 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,10 zu 1 l gelöst) ausführen. Man versetzt zu dem Zweck je 10 ccm Wein, die in Reagensgläschen verteilt sind, mit 0,75, 1,0, 1,5 und 2,0 ccm Chlorbaryumlösung, kocht auf, läßt absetzen, filtriert und prüft, welches Filtrat von Chlorbaryum nicht weiter getrübt wird. Würde z. B. das Filtrat von dem mit 1,5 ccm Barytlösung versetzten Weine nach Zusatz von neuer Barytlösung getrübt, das Filtrat von dem mit 2,00 ccm Lösung versetzten Weine aber nicht mehr getrübt werden, so würde der Wein mehr als 1,5 g, aber weniger als 2,0 g Kaliumsulfat im Liter (also 0,15—0,20 %) enthalten. Selbstverständlich kann auch eine genaue quantitative Bestimmung der Schwefelsäure nötig werden. Dieselbe wird durch Fällung von 100 ccm des mit Salzsäure versetzten, bis zum Kochen erhitzten Weines mit Chlorbaryumlösung, Sammeln,

Waschen, Trocknen, Glühen und Wägen des Niederschlages ausgeführt ( $1 \text{ BaSO}_4 = 0,343 \text{ SO}_3$ ). Zur Entscheidung der Frage, ob freie Schwefelsäure oder Bisulfat im Weine vorhanden sei, wird die quantitative Bestimmung sämtlicher Säuren und Basen notwendig. Es sind die Säuren nach den Regeln der Analyse an die Basen zu binden und ist danach zu berechnen, ob Schwefelsäure übrig bleibt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann, wo es die Umstände erfordern, also bei einer gerichtlichen Analyse, bei welcher man auf Ersparung von Kosten keine Rücksicht zu nehmen hat, nach der Molybdänmethode erfolgen. In jedem andren Falle wolle man die Titriermethode vorziehen. Man löst die Asche von 50 oder 100 ccm Wein durch Kochen in salpetersäurehaltigem Wasser, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und setzt soviel Essigsäure zu, daß der entstandene flockige Niederschlag wieder gelöst wird und die Lösung schwach sauer reagiert. Alsdann wird die fast zum Kochen erhitzte Flüssigkeit mit salpetersaurer Uranlösung ( $1 \text{ ccm} = 0,005 \text{ P}_2\text{O}_5$ ) titriert unter Anwendung von gepulvertem Blutlaugensalz oder frisch bereiteter Blutlaugensalzlösung als Indikator.

Die Bestimmung der Magnesia ist besonders erwünscht, insbesondere, da man sie neuerdings in ein besonderes Verhältnis zur Phosphorsäure gestellt hat; mit ihr kann man die Bestimmung des Kalkes verbinden. Man löst zu dem Zweck die Asche von 150—200 ccm Wein in salzsäurehaltigem Wasser, übersättigt heifs mit Ammoniak, filtriert von den etwa ausgeschiedenen Phosphaten des Eisens und der Thonerde ab, säuert mit Essigsäure schwach an und fällt das kochende Filtrat mit oxalsaurem Ammon. Der gesammelte Niederschlag wird nach den Regeln der Kunst gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen; die letzten Zahlen werden als CaO in Rechnung gestellt. — Das vom oxalsauren Calcium abgelaufene Filtrat wird auf ca. 10—15 ccm konzentriert, nach dem Erkalten mit 5—6 ccm Natriumphosphatlösung (1 : 10) und ebensoviel Ammoniakflüssigkeit versetzt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Der ausgeschiedene Niederschlag wird gesammelt, getrocknet, geglüht und gewogen, worauf für 100 Tle. Pyrophosphat 36,02 Tle. MgO in Rechnung gestellt werden.

Selten nur dürfte die Bestimmung der gesamten Alkalien verlangt werden, wohl aber kann die Bestimmung des Kali allein von großem Nutzen sein. Man verfährt hierzu nach KAYSER<sup>1</sup> wie folgt. Man löst in 100 ccm Wein (Rotwein oder

<sup>1</sup> *Rep. anal. Chem.* Bd. 1. S. 14.

stark gefärbter Weisswein wird zuvor durch Kohle entfärbt) 0,7 g kristallisierte Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) und 2 g Weinsäure, fügt dann 150 ccm Weingeist von 92–94% unter Umrühren hinzu und läßt 24 Stunden stehen; nach dieser Zeit hat sich der gesamte Kaligehalt, mit Ausnahme einer sehr geringen Menge, die in Lösung bleibt, als Weinstein abgeschieden. Denselben bringt man alsdann auf ein kleines Filter, wäscht mit soviel 50prozentigem Weingeist aus, daß das Filtrat 260 ccm beträgt, bringt dann den Weinstein nebst Filter in ein Becherglas und erwärmt bis zur Lösung des Weinstein. Als Lösungsgefäß benutzt man dasselbe Becherglas, in welchem die Weinsteinabscheidung stattgefunden hatte, da fast stets ein Teil des Weinstein fest an den Wandungen desselben haftet und mechanisch sehr schwer von denselben zu entfernen ist. Die erhaltene Weinsteinlösung thut man in einen Schüttelcylinder und bringt sie auf 200 ccm; hiervon nimmt man 50 ccm und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -Natron. Operiert man nach den angegebenen Mengenverhältnissen, so hat man einfach die gebrauchte Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}\text{-Na}_2\text{O}$  (31) mit  $\frac{47 (\text{Ka}_2\text{O})}{10\,000} + 4$  zu multiplizieren, hierzu 0,004 zu addieren, um den Gehalt an Kali in 100 ccm Wein zu finden.

Wir wollen nicht unterlassen, hier eine Art der Weinsteinbestimmung einzuschleiben, die rationell und kurz ausführbar ist. Es werden 200 g Wein zur Sirupkonsistenz eingedampft; der erkaltete Rückstand wird mit Weingeist vom spezifischen Gewicht 0,858 durchgeschüttelt. Der auf einem Filter gesammelte Weinstein wird gut nachgewaschen, getrocknet, eingeäschert; die Asche wird gelöst, ein kohliger Rückstand mit heißem Wasser ausgezogen. Die Lösung des kohlensauren Kaliums wird mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure titriert, und für 1 g Kali werden 4 g Weinstein berechnet. Der Weinstein Gehalt ist ungefähr so hoch, wie der Gehalt der Gesamtasche.

Eisen und Thonerde werden, wenn nötig, nach den Regeln der allgemeinen quantitativen Analyse bestimmt.

Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure von HAAS<sup>1</sup> beruht auf der Überführung derselben in Schwefelsäure. Man verwendet hierzu einen Kolben von 300–400 ccm Inhalt, in welchen man 100 ccm Wein schüttet (welcher jedoch nicht schwefelwasserstoffhaltig sein darf). Der Kork ist doppelt durchbohrt und einerseits mit einem bis fast auf den Boden gehenden Knierohr zur Zuführung der Kohlensäure, andererseits mit einer zweimal rechtwinkelig gebogenen

<sup>1</sup> Ber. d. D. Chem. Ges. Bd. 15. S. 145.

Röhre versehen, die mit einer in Kühlwasser tauchenden PÉLIGORSCHEN Röhre verbunden und während der Destillation ebenfalls gut zu kühlen ist. Die PÉLIGORSCHEN Röhre, welche mit Kugeln von ca. 100 ccm Inhalt versehen sein muß, dient zur Aufnahme von Jodlösung (5 g Jod und 7,5 g Jodkalium zu 1 l), von der soviel vorhanden sein muß, daß sie nach Beendigung der Destillation noch braun erscheint (30—40 ccm). Man destilliert über freiem Feuer mit unterlegtem Drahtnetz etwa die Hälfte des Weines ab, spült den Inhalt der PÉLIGORSCHEN Röhre in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an und fällt die siedende Flüssigkeit mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen. ( $100 \text{ BaSO}_4 = 27,468 \text{ SO}_2$ .)

Der Vollständigkeit halber möge noch ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in Schaumweinen mitgeteilt werden. Man bedarf dazu eines luftdicht schließenden, mit Dreharmen versehenen Champagnerhahnes, welcher mittels Gummirohres mit einer dickwandigen, am andren Ende rechtwinkelig gebogenen, mit Glashahn versehenen Kugelhöhre (die Kugel von einem Inhalt von ca. 50 ccm) verbunden wird. Die Röhre wird zunächst mit zwei kleinen, zum dritten Teile mit Schwefelsäure gefüllten Absorptionsflaschen (für Wasser und Alkohol), sodann mit 5—6 U-förmigen, mit Natriumkalk und Chlorcalcium gefüllten, vorher gewogenen Glasröhren verbunden. Beim Beginn der Arbeit wird die mit Schaumwein gefüllte Flasche in Eis gestellt. Nach gehöriger Abkühlung wird der Stand des Weines im Halse der Flasche mittels eines Feilstriches markiert. Sodann wird der leicht angefettete Bohrer langsam und vorsichtig durch den Kork gedreht, bis das in der Schraube befindliche Bohrloch in der Flasche erscheint. Man öffnet jetzt den Glashahn ein wenig und reguliert durch ferneres Drehen desselben den Ausfluß der Kohlensäure. Wenn die Entwicklung desselben nachläßt, wird die Flasche aus dem Eise genommen und der Eiskübel durch ein, am Boden mit Holzkreuz versehenes, mit Wasser gefülltes, erhitzbares Blechgefäß ersetzt. Das Wasser wird allmählich zum Kochen gebracht und darin erhalten, bis sämtliche Kohlensäure ausgetrieben ist; infolge der Ausdehnung aus der Flasche austretender Wein wird von der Kugel der Kugelhöhre aufgenommen. Nach dem Erkalten wird der Kork gelüftet und kurze Zeit Luft durch den Apparat gesaugt, um letzte Reste Kohlensäure zu verdrängen. Nun werden die U-Röhren wieder gewogen; die Zunahme entspricht der absorbierten Kohlensäure. Um den Inhalt der Flasche zu ermitteln, wird dieselbe mit Wasser bis an den Feilstrich gefüllt und nebst Inhalt auf 25° gebracht, sodann wird der Inhalt geleert und gemessen.

Auf Grund der durch die vorbeschriebenen Methoden ermittelten Resultate hat nun die Beurteilung des Weines zu erfolgen. Wir schicken auch hier wiederum den Wortlaut der vielfach erwähnten „Kommissionsvorschläge“ voraus, um dort anknüpfend unsre persönlichen Ansichten folgen lassen.

B. Anhaltspunkte für die Beurteilung der Weine.

I. a. Prüfungen und Bestimmungen, welche zum Zweck der Beurteilung des Weines in der Regel auszuführen sind:

Extrakt,  
Weingeist,  
Glycerin,  
Zucker,  
freie Säuren überhaupt,  
freie Weinsteinsäure, qualitativ,  
Schwefelsäure,  
Gesamtmenge der Mineralbestandteile,  
Polarisation,  
Gummi,  
bei Rotweinen fremde Farbstoffe.

b. Prüfungen und Bestimmungen, welche außerdem unter besonderen Verhältnissen auszuführen sind:

spezifisches Gewicht,  
flüchtige Säuren,  
Weinstein und freie Weinsteinsäure quantitativ,  
Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure,  
Salicylsäure,  
schweflige Säure,  
Gerbstoff,  
Mannit,  
einzelne Mineralbestandteile,  
Stickstoff.

Die Kommission hält es für wünschenswert, bei der Mitteilung der in der Regel auszuführenden Bestimmungen obige (sub a angeführte) Reihenfolge beizubehalten.

II. Die Kommission kann es nicht als ihre Aufgabe betrachten, eine Anleitung zur Beurteilung der Weine zu geben, glaubt aber auf Grund ihrer Erfahrungen auf folgende Resultate aufmerksam machen zu sollen.

Weine, welche lediglich aus reinem Traubensaftes bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extraktmengen, welche unter 1,5 g in 100 cem liegen. Kommen somit extraktärmere Weine vor, so sind sie zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extraktmengen vorkommen.

Nach Abzug der „nichtflüchtigen Säuren“ beträgt der Extraktrest bei Naturweinen nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen mindestens 1,1 g in 100 cem, nach Abzug der „freien Säuren“ mindestens 1,0 g. Weine, welche geringere Extraktreste zeigen, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges so geringe Extraktreste enthalten.

Ein Wein, der erheblich mehr als 10% der Extraktmenge an Mineralstoffen ergibt, muß entsprechend mehr Extrakt enthalten, wie sonst als Minimalgehalt angenommen wird. Bei Naturweinen kommt sehr häufig ein annäherndes Verhältnis von 1 Gewichtsteil Mineralstoffe auf 10 Gewichtsteile Extrakt vor. Ein erhebliches Abweichen von diesem Verhältnis berechtigt aber noch nicht zur Annahme, daß der Wein gefälscht sei.

Die Menge der freien Weinsteinensäure beträgt nach den bisherigen Erfahrungen in Naturweinen nicht mehr als  $\frac{1}{5}$  der gesamten „nichtflüchtigen Säuren“.

Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gewichtsteilen Weingeist zu 7 Gewichtsteilen Glycerin, und 100 Gewichtsteilen Weingeist zu 14 Gewichtsteilen Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältnis zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist, beziehungsweise Glycerin, zu schließen.

Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Vol.-Proz.) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurteilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen.

Bei Beurteilung von Süßweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maßgebend.

Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzwerte nicht anzunehmen. Die Annahme, daß bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet.

Weine, welche weniger als 0,14 g Mineralstoffe in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mengen von Mineralstoffen vorkommen.

Weine, welche mehr als 0,05% Kochsalz in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden.

Weine, welche mehr als 0,092 g Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ), entsprechend 0,20 Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) in 100 ccm enthalten, sind als solche zu bezeichnen, welche durch Verwendung von Gips oder auf andre Weise zu reich an Schwefelsäure geworden sind.

Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; auch kann der Farbstoff der Rotweine sich in fester Form abscheiden, ohne daß alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigten, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.

Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gärung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, daß ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen, z. B. Honig u. a. stattgefunden habe, denn die erste Gärung kann durch verschiedene Umstände verhindert, oder dem Wein kann nachträglich ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.

Diese „Anhaltspunkte“ bieten dem Chemiker sicher viel schätzbares Material; sie bieten solchen, denen Erfahrungen fehlen, Gelegenheit, mit Zahlen ihr Gewissen beruhigen zu zu können, solchen aber, die Erfahrungen haben und in die Lage kommen, gegen große Gönner vorgehen zu müssen, Gelegenheit, sich hinter Zahlen zu verschanzen. Sie sind nicht zum Schutz und Wohl der Konsumenten gegeben, denn Der müßte ein Stümper in der Weinfabrikation sein, der nicht jedem seiner Weine, die er in den Handel bringt, einen Verschnitt von 33—50% Wasser mit andern oder ohne andre Zuthaten einzuverleiben wissen sollte, ohne unter dem Wirkungskreise dieser Beurteilungsvorschläge strafbar zu werden. Sind schon die Grenzzahlen für Extrakt und Mineralstoffe als sehr niedrig zu bezeichnen, so bleibt es gradezu rätselhaft, weshalb man den Phosphaten so wenig Beachtung geschenkt, diese

kaum erwähnt hat, obgleich die Menge derselben viel mehr Anhalt zur Beurteilung der Reinheit eines Weines darbietet, als wie irgend ein anderer Stoff, Extrakt und Aschengehalt inbegriffen. Tausende von Analysen, die jahraus jahrein von zuverlässigen Chemikern, insbesondere an Weinbauversuchs- und landwirtschaftlichen Anstalten ausgeführt worden sind und ununterbrochen ausgeführt werden, haben ergeben, daß der Phosphorsäuregehalt fertiger Weine zwischen 0,02—0,04%, meist über 0,02, ganz vereinzelt unter, aber stets annähernd 0,02% beträgt. Warum fügte man nicht den Anhaltepunkten noch folgendes hinzu: „Weine, welche nicht mindestens 0,02% Phosphorsäure enthalten, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrgangs ebenso geringe Mengen Phosphorsäure enthalten“? Bei Süßweinen, insbesondere beim Tokayer, ist man sich längst über den Minimalgehalt an Phosphorsäure einig; bei unsern einheimischen Weinen hätte dies noch viel früher geschehen sein können, wenn man nur gewollt hätte; aber man wollte eben nicht. Und deshalb werden wir noch lange gezuckerten Wein für echt trinken müssen, werden die Weinhändler noch viel Wasser für Wein bezahlt erhalten.

Was nun die Ausführung der Untersuchung anbelangt, so ist keineswegs gemeint, daß sämtliche unter I. a des zweiten Teiles der Kommissionsvorschläge aufgeführten Bestimmungen auch allemal wirklich gemacht werden — das machen die Mitglieder der Kommission selber nicht —, sondern es soll das ausgeführt werden, was genügt, um ein klares Bild von der Zusammensetzung und Beschaffenheit eines Weines zu erlangen. Hierbei spielt auch der Kostenpunkt eine wesentliche Rolle. Die Beteiligten unterscheiden die „kleine oder Handelsanalyse“ von der großen, wissenschaftlichen und gerichtlichen Analyse. Die erstere umfaßt die Bestimmung von Alkohol, Extrakt, Asche (Phosphorsäure), Glycerin, Polarisation und ist die gebräuchlichste. Leider lassen sich die aus Staats- und öffentlichen Mitteln unterhaltenen, vielfach aber auch größere Privatlaboratorien hierfür Preise zahlen, mit denen nicht zu konkurrieren ist. Uns haben wiederholt Liquidationen von 5 und 8 Mark für eine derartige Analyse von Chemikern ersten Ranges vorgelegen. Andererseits darf man gerade mit Weinanalysen im Privatverkehr nicht zu hoch hinausgehen, da dies nur nachteilig auf die allgemeine Nahrungsmittelkontrolle wirken würde. — Wo dagegen absolut keine Rücksicht auf den Kostenpunkt zu nehmen ist, wie z. B. bei gerichtlichen Fällen, zumal, da hier die erschöpfendste Gründlichkeit in der Behandlung der Materie ex officio vorausgesetzt wird, gebe man der Untersuchung die weiteste Ausdehnung und versäume nichts zu machen, was auch nur im mindesten dazu beitragen kann, sich

ein richtiges Urteil über den vorliegenden Fall zu bilden. Es ist wohl denkbar, die Analyse noch weiter auszudehnen, als sie im Rahmen der Kommissionsvorschläge vorgezeichnet ist. Man kann, wenn z. B. Zusatz von Wasser oder Gallisierung vermutet oder behauptet wird, auf das Wasser zurückgehen, welches dem Inkulpaten zu Gebote stand, und Parallelen zwischen den Salzen desselben und den Aschebestandteilen des Weines ziehen u. s. w. u. s. w. Ebenfalls möge man sich in diesen Fällen streng an die Methoden halten, welche in den Kommissionsvorschlägen empfohlen sind. Dagegen wolle man sich nicht in seinem Urteil beeinflussen lassen, wenn man auf Grund eigener Erfahrungen von den vorstehenden Anleitungen abweichende Meinungen und Grundsätze zur Anwendung bringen zu müssen glaubt und so zu abweichenden Resultaten gelangt. Selbst ist der Mann! Selbst ist auch der Chemiker, er muß aber alles, was er thut und sagt, verantworten können.

Nach dieser kurzen Abschweifung wenden wir uns der Sache selbst wieder zu. Die Beurteilung eines Weines wird zu erfolgen haben aus der Menge der ihm eigentümlichen Bestandteile und aus dem Verhältnis, in welchem dieselben zu einander stehen.

In den gewöhnlichen gut vergorenen Weinen beträgt der Gehalt an Alkohol 5—8% bei leichten Landweinen, die aus kleinen, zuckerarmen Mosten hervorgegangen sind, 7—9% in den gewöhnlichen Durchschnittsweinen, wie sie meistens zur Untersuchung kommen, 8—11% in bessern, gut gepflegten und Kabinettweinen, 9—13% in alten, schweren Weinen und 12—16% in feurigen Südweinen (Sherry, Portwein, Malaga). Südweine werden häufig an Ort und Stelle mit Alkohol oder Kognak verschnitten. Rotweine werden in Deutschland vielfach „gesprittet“, d. h. dünne, billige französische Weine werden mit dicken, farbstoffreichen, meist aber auch nicht teuren Südweinen (Benicarlo, Roussillon) versetzt und mit einer Mischung von Wasser und Weingeist „gestreckt“. Der Alkohol steht in einem gewissen Zahlenverhältnis zum Glycerin, was sich von gebildeten Panschern jedoch leicht regulieren läßt. Wo eine solche Regulierung nicht stattgefunden hat, läßt sich die Reinheit des Weines aus dem beregten Verhältnis teilweise kontrollieren (siehe Glycerin). Im allgemeinen werden alkoholreiche Weine auch verhältnismäßig hohe Extrakte haben, denn viel Alkohol setzt einen zuckerreichen Most voraus, und ein zuckerreicher Most gewährt wiederum einen guten, gehaltreichen und wertvollen Wein. Wird mithin bei einem geringen Extraktgehalt gleichzeitig ein hoher Gehalt an Alkohol gefunden, so ist es wahrscheinlich, daß dem Moste Zuckerwasser zugesetzt worden war, daß ein gallisierter Wein vorliegt.

Der Extraktgehalt beträgt bei deutschen und französischen Weinen durchschnittlich 1,7—2,3%, selten und bei ganz dünnen Landweinen geht er auf 1,5% herab, indes sind solche Weine stets verdächtig. In edleren und gepflegten deutschen Auslese- und Kabinettweinen, ebenso in einzelnen französischen Rotweinen (Burgunder, Roussillon) steigt der Extraktgehalt bis auf 3,0%. Süßweine, Strohweine, überhaupt Weine, die aus konzentrierten Mosten hervorgegangen sind, enthalten viel mehr Extrakt; so gibt es Ungarausbruchweine mit 25% und griechische Weine (Malvasier) mit 35—40% Extrakt. — Schlechte Jahrgänge liefern nicht immer extraktarme Weine; denn, obwohl nur wenig Zucker vorhanden und infolgedessen auch nur wenig Alkohol entstehen kann, sind doch andre Bestandteile vorhanden, aus denen sonst Zucker gebildet worden wäre. So sind z. B. die Weine der Jahrgänge 1877 und 1879 alkoholarme, sehr sauer und extraktreich und enthalten reichlich Mineralstoffe. Dagegen sind die 1881er Weine bei großer Säure gleichzeitig alkoholreich, Beweis dafür, daß nicht bloß Zucker, sondern auch zuckerähnliche Stoffe unter Umständen Alkohol zu bilden vermögen. Schlechte Weinjahre, in welchen Moste mit 10—15% Zucker und 1,2—1,8% Säure häufig waren, waren die Jahre 1882 und 1887; gute Weinjahre waren die Jahre 1876 und 1884, leidlich gut war auch 1883. Übrigens können auch bei alkoholreichen Weinen verhältnismäßig geringe Extraktmengen vorkommen, nämlich dann, wenn der Most aus großbeerigen, reifen Trauben (Sylvaner, Gutedel, Elbling) gewonnen wurde, während kleinbeerige Trauben (Riefsling) das Gegenteil ergeben. Endlich ist von Einfluß auf die Bildung des Extraktes, ob der Wein längere Zeit mit den Trestern in Berührung gewesen ist oder nicht, ob beim Keltern die Presse schärfer angezogen worden, oder nicht, ob viel edelfaule oder getrocknete Trauben verwendet wurden oder nicht. Überall im ersteren Falle wird der Wein extraktreicher werden, als im andren Falle, doch wolle man stets beachten, daß ein halbwegs guter Wein, möge er hergestellt sein wie er wolle, unter 2% Extrakt nicht hat.

Zur Beurteilung der Reinheit eines Weines ist es jedoch notwendig, die Relation der freien Säuren zum Extrakt näher ins Auge zu fassen. Trinkbare Weine enthalten zwischen 0,5—0,9% freie Säure; selten ist der Säuregehalt kleiner, als 0,5%; ist er größer als 0,9%, so werden die Zähne stumpf und das Gefühl der Säure macht sich unangenehm bemerkbar. Moste enthalten viel mehr Säure. Aber auch im fertigen Wein findet bei längerem Lagern noch ein Rückgehen der Säure statt (Weinsteinabscheidung, Einwirkung auf Alkohol und Zuckerreste). Saure Weine pflegen nie alkoholreich zu sein.

Um aus sehr sauren Mosten einen trinkbaren Durchschnittswein zu bereiten, werden denselben berechnete Mengen Zucker (und Wasser) zugesetzt, d. h. sie werden gallisiert. Dadurch wird der Säuregehalt im fertigen Wein vermindert, der Alkoholgehalt erhöht, der ganze Wein verdünnt. Ist die Verdünnung nicht zu weit getrieben, so muß nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren immer noch ein Extraktrest von mindestens 1,1%, bei französischen Rotweinen noch etwas mehr, nach Abzug der Gesamtsäure ein Extraktrest von mindestens 1% verbleiben. Es ist das ganz erklärlich, wenn man bedenkt, daß saure Weine stets viel Extrakt enthalten müssen, weil die in der Traube vorhandenen Stoffe eben nicht in Zucker umgebildet worden sind.

Was nun die Art der freien Säuren anbetrifft, so ist festgestellt, daß außer der freien Säure des Weinstein kleine Mengen von Äpfel-, Bernstein- und Zitronensäure im Wein vorkommen. Die Menge der freien Weinsäure im Wein beträgt zwischen 0,1 und 0,2%, jedoch nie mehr als ein Fünftel der Gesamtsäure. Hält aber ein Weinschmierer für nötig, bei langgestreckten Weinen Säure zuzusetzen, so wird er nicht Wein-, sondern Zitronensäure wählen, weil auf solche gewöhnlich nicht oder doch weniger intensiv gefahndet wird. Zitronensäure in einem Weine nachzuweisen, zu dessen Extraktvermehrung Tamarinden- oder sonstiges Fruchtmas verwendet worden ist, dürfte kaum je gelingen. Essigsäure ist nur in ganz minimalen Mengen im Wein vorhanden. Beträgt die Menge derselben mehr als 0,15%, so ist der Wein verdorben — er hat einen Stich —, und wird auch die Anwesenheit der *Mycoderma aceti* leicht festzustellen sein.

Für Glycerin wollen die Kommissionsvorschläge ein Verhältnis zu Alkohol angenommen wissen von 7—14:100, das ist eine Differenz von 100%. Aus dieser Annahme wird sich daher in den seltensten Fällen Nutzen ziehen lassen, zumal dem verständigen Fabrikanten an die Hand gegeben ist, wie er etwaigen Schaden zu regulieren hat. Weit aus in den meisten Fällen ist das Verhältnis 10:100 zutreffend. Man wird, wenn man auf ein solches Verhältnis trifft, den Wein zunächst für normal passieren lassen, seine Recherchen aber nach anderer Richtung hin weiter ausdehnen, wenn man dasselbe wesentlich anders vorfindet. Für Süßweine hat jedoch dieses Verhältnis keinen Bestand, weil der Wein einerseits viel unvergorenen Zucker enthält (ungar. Ausbrüche), andererseits zur größeren Haltbarkeit usuell mit Alkohol verschnitten wird (Malaga, Sekte). Auch sehr alte Weine enthalten abnorme große Mengen von Glycerin.

Gerb- (und Farb-)stoff wird um so mehr im Weine vorhanden sein, je länger der Most auf den Treestern gewesen ist,

je stärker die Trester ausgepresst worden. Weißweine enthalten weniger Gerbstoff, als Rotweine; sorgsam gepflegte Ausbruchweine enthalten viel weniger als solche, die aus Trauben stammen, welche mit Kämmen und Kernen verarbeitet werden (spanische, griechische, italienische Landweine). Gute Weißweine enthalten kaum je mehr als 0,01% Gerbstoff. Bei höherem Gerbstoffgehalt (0,03% und darüber) muß auch ein hoher Extraktgehalt vorhanden sein, andernfalls steht zu vermuten, daß der Wein ein Tresterwein sei. (Derselbe würde sich außerdem durch den Mangel an Phosphaten zu erkennen geben und wahrscheinlich eine zugesetzte Pflanzensäure enthalten.) Rotweine pflegen weniger als 0,05% Gerbstoff nicht zu enthalten, meist enthalten sie mehr (bis 0,1%). In den vorerwähnten Südweinen wurden von uns bis 0,4% Gerbstoff gefunden. Auch bei Rotweinen muß einem hohen Gerbstoffgehalt stets ein hoher Extraktgehalt gegenüberstehen. Rotweine, welche weniger als 0,05% Gerbstoff enthalten, sind eines Zusatzes von Weißwein verdächtig.

Man beobachtet an manchen Weißweinen, daß der in geöffneten Flaschen oder in offenen Gläsern stehende Wein in wenigen Stunden nachdunkelt und fast madeirafarben wird. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß entweder gallisierter Tresterwein (BERNBECK) vorliegt, oder daß viel edelfaule Beeren (SCHÄFER-Alzey) mit gekeltert wurden. In beiden Fällen gehen eine Menge von Extraktivstoffen in den Wein über, welche sich bei Zutritt der Luft in humusartige Substanzen verwandeln, die sich allmählich braun färben und absetzen. — Nach anderer Anschauung sollen die im Wein vorkommenden Spuren von Eisenoxydulsalzen sich an freier Luft in Oxydsalze verwandeln und in dieser Form auf einen Teil des Gerbstoffes einwirken.

Der Stickstoffgehalt im Wein pflegt zwischen 0,015—0,03, im Durchschnitt 0,02% zu betragen, welche Zahl, mit der üblichen Zahl 6,25 multipliziert, als Produkt den Gehalt an Proteinstoffen ergeben würde (0,125%). Die Summe von Gerb- und Farbstoff und Proteinsubstanz pflegt in normalen Weinen etwa 0,2% zu betragen.

Was endlich den Zuckergehalt anbetrifft, so enthalten gut vergorene Weine selten mehr als höchstens 0,01% desselben. Ein höherer Gehalt an Zucker setzt auch einen hohen Extraktgehalt voraus und erhöht vor allem den mehrfach erwähnten Extraktrest nach Abzug der Säuren. — Anders ist es bei Süßweinen. Von denselben finden namentlich zwei Sorten, der Malaga und der Tokayer, als Medizinalweine weit verbreitete Verwendung, weshalb es nicht ungerechtfertigt sein dürfte, näher auf dieselben einzugehen. Die Trauben, aus denen der

erstere bereitet wird, werden häufig der Edelfäule überlassen; der aus aufgehängten Trauben abtropfende Most wird aufgefangen. Sonst aber wird Most zuckerreicher Trauben zur Vergärung hingestellt; dieselbe wird durch allmähliches Zusetzen von Kognak aber gedämpft und so lange hingezogen, bis sich ein eigentümliches feines Aroma entwickelt hat. Sodann wird der unvollständig vergorene Wein mit eingekochtem Most und danach mit Kognak so weit verschnitten, daß sowohl der Zucker- als auch der Alkoholgehalt ungefähr je 15% beträgt. Man ersieht hieraus, daß Malaga nicht reduzierenden Zucker nicht enthalten darf (der Nachweis von Stärkezucker ist früher erklärt worden). Ein solcher Wein muß ferner einen hohen Extrakt-, einen hohen Aschengehalt und einen hohen Gehalt an Phosphaten (nicht unter 0,04%  $P_2O_5$  bei einem Extraktrest nach Abzug des Zuckers von 4%) besitzen. — Der Tokayer wird aus Zibeben (am Stocke getrocknete Trauben) bereitet. Dieselben werden von den Kämmen befreit, vorsichtig, ohne die Kerne zu verletzen, zerquetscht, mit einem geringen Weine übergossen, um zunächst eine Lösung des Zuckers und der fermentierenden Stoffe zu bewirken; selbstredend gehen hierbei auch andre Extraktivstoffe sowie Salze mit in Lösung. Der von den Tretern sanft abgepresste konzentrierte Most wird bei möglichst niedriger Temperatur einer langsamen Vergärung unterworfen. Ist auch diese beendet, so wird mit reinem Kandiszucker versüßt, je nach dem Bedürfnis der Konsumenten (15—25%), und endlich wird der Alkoholgehalt, ebenfalls den Wünschen der Konsumenten entsprechend, (12—20%) abgerundet. So beschreibt v. BABO die Bereitung des süßen Ungarweines und nach dieser Vorschrift wird er auch aus griechischen und kleinasiatischen Rosinen und leichtem ungarischem Landwein unter Zuhülfenahme von Essenzen aller Art in Deutschland fabriziert. Solche Weine können wohl unter dem Namen gesüßte oder Likörweine anstandslos verkauft werden, aber als reine Weine nicht, ebensowenig als Medizinalweine. Dieselben müssen durchaus ohne Zusatz von Zucker hergestellt werden. Man unterscheidet in Ungarn in allgemeinen fünf Sorten. Die gewöhnlichste Sorte ist der Ordinari, ein Wein ohne den spezifischen Ausbruchgeschmack, welcher durch Auspressen der Trauben, aus denen die Trockenbeeren entfernt sind, erhalten wird. Bei der Gewinnung des Szamorodny, eines Weines, welchem auch noch der eigentliche Ausbruchcharakter fehlt, werden den Trauben die Trockenbeeren belassen. Ein guter Wein, welcher bereits als Tokayerausbruch bezeichnet wird, ist der Maszlacz, welcher unter Zusatz von Trockenbeeren bereitet wird, und zwar unterscheidet man ein- bis vierbuttigen Maszlacz, je nachdem auf ein Fass (= 10 Butten) Wein eine bis vier Butten Trockenbeeren mit

vergoren sind. Als echter Tokayer Ausbruch wird ein Wein bezeichnet, zu dessen Herstellung auf ein Fafs Wein ein halbes Fafs (5 Butten) Trockenbeeren verwendet werden. Tokayeressenz wird endlich der Saft genannt, der aus übereinandergeschichteten auserlesenen Trauben und Trockenbeeren vermöge des Druckes der oberen Schichten durch freiwilliges Abtropfen erhalten wird. Alle diese Weine werden aus Trauben des Hegyaljagebirges erzeugt, als dessen Zentralstelle die kleine Stadt Tokaj bezeichnet werden kann, obgleich in unmittelbarer Nähe von Tokaj der beste Wein nicht wächst. Sämtliche Ausbruchweine sind voll, fett, feurig, bernsteinfarbig und haben ein eigenartiges, unbeschreiblich schönes Bouquet. — In ähnlicher Weise bereitet werden die unter dem Namen Menescher- und Rusterausbruch bekannten Weine, die aus den südlichen Komitaten, aus der Umgegend von Arad und Oedenburg stammen. — Es liegt auf der Hand, dafs mit der Konzentration des Mostes der Gehalt an Extraktiv- und Mineralstoffen, sowie an Phosphaten zunimmt. Man findet daher in reinen Tokayer- und ungarischen Südweinen 0,04 bis 0,1%  $P_2O_5$ . Rohrzucker (durch Linkspolarisation nach dem Invertieren erkennbar) darf nicht vorhanden sein, Stärkezucker selbstverständlich noch viel weniger. Es ist freilich auch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dafs selbst gröfsere Mengen von Rohrzucker, zumal bei etwas gesteigerter Temperatur, durch das in der Hefe enthaltene Invertin sehr schnell und so vollständig vergären, dafs der Rohrzucker als solcher für den chemischen Nachweis völlig verloren geht. Um so mehr mufs auch hier gefordert werden, dafs der Extraktrest nach Abzug des Zuckers kein unerheblicher und der Gehalt an Aschenbestandteilen und Phosphorsäure ein ihm entsprechender sei (nicht unter 0,04%).

Die Menge des Weinstein ist kein Kriterium für die Reinheit eines Weines. Für gewöhnlich ist der Gehalt an Weinstein annähernd so grofs, wie der Gehalt an Mineralstoffen, indessen kann durch reichliche Alkoholbildung, durch grofse Abkühlung und durch Einwirkung anderer Bestandteile eine erhebliche Verminderung des normalen Gehaltes bedingt werden. Zusätze von Marmor oder Gips zum Most bewirken eingreifende Zersetzungen und können event. den gesamten Weinstein entfernen. Solche Weine sind zu beanstanden, denn Weinstein ist ein Bestandteil des Weines, der weder fehlen, noch durch andre Salze ersetzt sein darf.

Die Mineralstoffe (Aschenbestandteile) betragen 0,15 bis 0,40% vom Wein, vielfach ungefähr ein Zehntel des Extraktes. Der Chlorgehalt ist auferordentlich gering in normaler Weinasche (nicht über 0,005%). Wird Kochsalz zur

Vermehrung des Aschengehaltes in den Wein gethan, oder kochsalzreiches Wasser zum Verschneiden des Weines benutzt, so wird der Chlorgehalt dementsprechend erhöht. — Größer ist der Schwefelsäuregehalt des Weines; er kann bis zu 0,08% hinaufgehen; er ist vielfach von der Beschaffenheit des Bodens und der Düngung abhängig. Größere Mengen von Sulfaten — ob nicht auch freie Schwefelsäure vorübergehend auftreten kann, ist noch eine offene Frage — können durch wiederholtes Ausschweifen der Fässer unter Zersetzung des Weinstein in den Wein geraten. — Durch das Gipsen der Weine (Bestreuen der Trauben oder Vermischen des Mostes mit Gips), eine in den südlichen Ländern allgemein verbreitete Operation, welche eine möglichst schnelle Klärung der Weine bezweckt und dadurch bewirkt, daß dieselben schneller versendbar, haltbarer und feuriger von Farbe werden, wird ein Teil des Weinstein zersetzt und als weinsaures Kalium ausgeschieden, während eine entsprechende Menge Kaliumsulfat in Lösung geht. Erhebliche Mengen dieses Salzes können in alkoholreichen Flüssigkeiten nie gelöst sein; sie können aber 0,4% erreichen, ein Prozentsatz, der als gesundheitsschädlich angesehen wird. Über das Zutreffende dieser Ansicht liefse sich streiten angesichts der Thatsache, daß die stark sulfathaltigen Rotweine der Würzburger Hofkellerei und des Julius-hospitals (und viele andre, besonders spanische Weine) als überaus heilbringend von Ärzten als Krankenweine empfohlen und von Konsumenten begehrt werden. Mehr als das Vorhandensein der Sulfate dürfte das Fehlen der Tartrate zu monieren sein, da die Weinsäure, als von der Natur erzeugt, einen durchaus wertvollen, charakteristischen und unersetzlichen Bestandteil des Weines bildet. Es ist daher den Sulfaten gegenüber stets die Menge des Weinstein zu ermitteln (am besten aus der Alkalinität der Asche), um festzustellen, ob und wie weit die Umsetzung oder Zerstörung desselben gediehen sei. Aus diesem Grunde wollen auch die Kommissionsbeschlüsse Weine, welche mehr als 0,092% Schwefelsäure (= 0,20% Kaliumsulfat) enthalten, als „zu reich“ an diesen Stoffen bezeichnet wissen, ohne dieselben jedoch als gesundheitsschädlich oder verfälscht oder unter irgend einem andren Titel vom Verkehr auszuschließen. Daß der Sulfatgehalt in konzentrierten Mosten verhältnismäßig groß sein kann, bedarf kaum der Erwähnung.

Der Gehalt an Phosphaten im Wein ist sehr verschieden. Es gibt Moste mit einem Gehalt von 0,08% Phosphorsäure. Indessen geht mit Abscheidung der Hefe und der stickstoffhaltigen Stoffe eine Menge der Phosphate verloren, von denen sich allerdings der größere Teil wieder löst, wenn der Wein längere Zeit auf der Hefe gelassen wird. Der Phosphorsäuregehalt beträgt in gewöhnlichen Weinen zwischen 0,02 und

0,04%, im Mittel 0,03%. Weine, die unter 0,02% Phosphorsäure enthalten, werden von uns beanstandet. Mengen von 0,06% Phosphorsäure kommen in gut gepflegten Auslese- und Kabinettweinen vor; Weine, die aus konzentrierten Mosten bereitet sind (Tokayer, Malaga, Muskatweine) müssen ähnliche Mengen enthalten. Vielfach beträgt der Phosphorsäuregehalt ein Zehntel der Aschenbestandteile, oft sind gröfsere, fast nie geringere Mengen vorhanden. Die Bestimmung der Phosphorsäure sollte nie unterlassen werden.

Nitrate sind im Wein nicht vorhanden. Erhält man mit mittels gut ausgewaschener Tierkohle entfärbtem Weine und schwefelsaurer Diphenylaminlösung (0,01 g Diphenylamin in 100 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure) die blaue Salpetersäurereaktion, so darf man schliessen, dafs der Wein mit nitrathaltigem Wasser verlängert worden sei.

Der Kaligehalt im Weine pflegt etwa zwei Fünftelle, seltener die Hälfte der Aschenbestandteile zu betragen. — Der Magnesiagehalt schwankt in gewöhnlichen Weinen (nicht Dick- und Süfweinen) zwischen 0,015 und 0,03% und bildet häufig, wie die Phosphorsäure, ein Zehntel der Asche. — Eisen- und Thonerde sind nur spurenweise im Weine vorhanden, letztere nie mehr als 0,01%. Zusätze von alau- oder eisenhaltigen Färbemitteln erhöhen den Aschengehalt entsprechend.

Seit sich die Unsitte eingebürgert hat, die Weinfässer mit doppeltschwefligsaurem Calcium auszuspülen, werden oftmals nicht unerhebliche Mengen von schwefliger Säure im Weine nachgewiesen. Dafs dieselbe auch durch übermäfsiges Schwefeln der Fässer in den Wein gelangen kann, ist selbstverständlich. Indessen liegt es nicht im Interesse der Weinverkäufer, den Wein mit gröfseren Mengen dieser Säure zu beladen, da der Farbstoff unter Einwirkung derselben leidet. Wein, in welchem die Säure durch Geruch und Geschmack zu erkennen ist, ist als gesundheitsgefährlich zu betrachten und vom Genufs absolut auszuschliessen — Salicylsäure hat im Weine nichts zu suchen.

Giftige Metalle, wie Arsen und Blei, die beim Spülen der Flaschen mit Schrotkörnern in den Wein gelangen können (Bleizucker wurde auch früher zum Klären verwendet), sowie Baryumsalze, welche zur Entfernung von Schwefelsäure im Überschufs zugesetzt werden, sind in der Asche nach den bekannten analytischen Methoden aufzusuchen.

Ein Verschnitt mit Obstwein ist sehr schwierig oder garnicht zu erkennen, da letzterer, mit Ausnahme der Weinsäure, alle Bestandteile enthält, die im Traubenwein enthalten sind. Da jedoch Obstwein vielfach unter Zusatz von Wasser bereitet wird, so findet man oftmals nur geringe Mengen von

Phosphorsäure und Magnesia in derartigen Verschnittweinen. Apfelwein enthält sehr große Mengen von Apfelsäure, während in Beerenweinen die Zitronensäure vorherrscht.

Endlich würde noch der Veränderungen zu gedenken sein, welche der Wein durch schlechte Behandlung und Aufbewahrung, wie auch durch allerlei Krankheiten erleidet. — So werden dünne Weine, besonders wenn sie in nicht ganz vollen und gut verschlossenen Fässern und in nicht kühlen Kellern lagern, leicht kahmig. Der Wein wird trübe, flockig, nimmt einen faden Geschmack an, und unter allmählichem Schwinden des Alkohols und des Extraktes findet eine stetige Zunahme der Säure statt. Dieser Zustand wird durch den Kahlpilz, *Mycoderma vini*, hervorgerufen. Bei fortschreitender Zersetzung findet unter dem Einflusse der *Mycoderma aceti* Essigsäurebildung statt, und der Wein erhält einen Stich, oder er wird ganz sauer. Ist sämtlicher Alkohol verzehrt, so geht die saure in die faulige Gärung über unter Zerstörung aller organischen Bestandteile des Weines. — Das Zäh- oder Langwerden des Weines, eine Art schleimiger Gärung, bei welcher ebenfalls unter Einwirkung eines Pilzes Zucker in Schleim, der sich in feinen Fäden ausscheidet, verwandelt wird, kommt vorzugsweise in Weinen vor, die mit Rohrzucker versetzt und nicht vollständig vergoren waren. Auch das Bitterwerden der Rotweine wird durch einen Pilz verursacht; es besteht zunächst aus einer Abnahme resp. Zersetzung von Farb- und Gerbstoff. — Das Schwarzwerden des Rotweines ist aufgelöstem Eisen zuzuschreiben, welches als gerbsaures Eisenoxyd ausfällt. Über das Braunwerden resp. über die Ausscheidung brauner Flocken beim Weißwein haben wir uns bereits S. 203 geäußert. — Schwefelwasserstoff kann aus verschiedenen Ursachen in den Wein gelangen, insbesondere wenn Schwefel längere Zeit mit demselben in Berührung bleibt (geschwefelte Trauben); er kann aber auch durch Zersetzung von Salzen oder von Hefe beim Lagern entstehen. Derselbe erteilt dem Weine Geruch und Geschmack, den man mit Böckser bezeichnet. — Alle derartigen Weine, wie sie besprochen, sind nicht trinkbar und als gesundheitsschädlich zu betrachten.

Hat man die zur Beurteilung eines Weines erforderlichen Arbeiten ausgeführt und ein allgemeines Bild über die Zusammensetzung und Beschaffenheit desselben nach den bisherigen Auseinandersetzungen erlangt, so bezeugt man „auf Grund der ermittelten Daten, daß die quantitative Zusammensetzung des betreffenden Weines eine solche sei, wie sie reinen Naturweinen entspricht, so daß der Wein vom chemischen Standpunkt aus nicht zu beanstanden sei.“ Glaubt man das Gegenteil bezeugen zu müssen, so hat man seine Angaben zu begründen. Es ist

nicht immer praktisch, die Gründe sofort im Gutachten mit anzugeben, sondern man wartet besser ab, bis man vom Auftraggeber oder von der Behörde danach gefragt wird. Oft ist es ratsam zu bemerken: „Es bleiben Zweifel bestehen, deren Lösung von einer eingehenderen Analyse zu erwarten ist“, oder „Nähere Details müssen eingehenderer Analyse vorbehalten bleiben.“

Einige Analysen mögen aus der Praxis das Gesagte erläutern. Man habe Weine von folgender Beschaffenheit:

	Weißwein:	Rotwein:
Spez. Gewicht	0,9968	0,9965
do. entgeistet	1,0108	1,0103
Extrakt	2,38%	2,45%
Alkohol	8,64 „	8,50 „
Glycerin	0,80 „	0,65 „
Freie Säure	0,75 „	0,75 „
Weinsteinsäure	vorhanden	—
Mineralbestandteile	0,22 „	0,27 „
Phosphorsäure	0,04 „	0,03 „
Schwefelsäure	—	unter 0,05 „
Polarisation	±	—
Teerfarbstoffe	—	keine

so würden dieselben nicht zu beanstanden sein. Man habe aber Weine von folgender Beschaffenheit:

	Weißwein:	Rotwein:
Spez. Gewicht	0,9909	0,9932
Extrakt	1,50%	1,70%
Alkohol	10,00 „	9,00 „
Glycerin	0,80 „	0,75 „
Freie Säure	0,60 „	0,45 „
Weinsteinsäure	—	0,35 „
Mineralbestandteile	0,14 „	0,20 „
Phosphorsäure	0,017 „	0,014 „
Polarisation	+ 0,5°	±

so würde man den ersteren als mit Stärkezucker gallisiert, den letzteren als Tresterwein zu beanstanden und in diesem die Untersuchung weiter auf Gerbsäure auszudehnen haben. — Hätte man einen andren Wein von folgender Beschaffenheit:

	Rotwein:
Spez. Gewicht	0,9902
Extrakt	1,515%
Alkohol	10,150 „
Glycerin	0,500 „
Freie Säure	0,395 „
Weinsteinsäure	0,320 „
Mineralbestandteile	0,175 „
Phosphorsäure	0,015 „
Schwefelsäure	0,016 „
Farbstoff	Fuchsin

so würde man einen mit Alkohol und Wasser verschnittenen aufgefärbten (Piquette-) Wein vor sich haben, denn 10,15%

Alkohol entsprechen im ungünstigsten Falle 0,7% Glycerin, wahrscheinlich aber 1,01% Glycerin. Addiert man aber die korrespondierenden Zahlen zusammen, unter Hinzufügung der erfahrungsmässigen Durchschnittszahlen für Eiweiss-, Farb- und Gerbstoff, sowie für Zuckerreste und Pektinstoffe dazu, so würde sich folgende Extraktmenge ergeben:

0,395%	freie Säure
0,175	„ Mineralstoffe
1,010	„ Glycerin
0,200	„ Eiweissstoffe
0,500	„ Farb- und Gerbstoff, Zuckerreste
<hr/>	
2,280%	

welche die wirklich gefundene Extraktmenge erheblich übersteigt. Ja man würde, immer unter Annahme des Durchschnittsverhältnisses zwischen Glycerin und Alkohol, sogar ungefähr berechnen können, bis zu welchem Grade die Verdünnung ausgeführt worden sei:

$$1,5:2,28 = 100:152,$$

mithin sind je 1001 Wein mit 521 Wasser und Weingeist verschnitten worden. Das im Weine gefundene Glycerin entspricht ca. 5% Alkohol; es sind aber vorhanden 10,15% Alkohol; das Mehr stammt daher aus dem Zusatze. 5,15:52 ist aber das Verhältnis von ungefähr 1:10, in welcher Verdünnung der Alkohol zugesetzt worden ist.

Ganz besonders günstige Resultate gewährt das Aufbauen der Extraktkoeffizienten bei der Beurteilung der Süßweine. Man habe z. B. einen Malaga von folgender Beschaffenheit:

	Malaga:
Spez. Gewicht	1,0317
Extrakt	17,500%
Alkohol	17,500
Glycerin	1,200
Freie Säure	0,675
Reduzierender Zucker	8,350
Mineralbestandteile	0,333
Phosphorsäure	0,035

so würde sich aus der Summierung der betreffenden Komponenten folgende Extraktmenge ergeben:

0,675%	freie Säure
0,333	„ Aschenbestandteile
8,350	„ reduzierender Zucker
0,500	„ Eiweiss-, Farb- und Gerbstoff
1,300	„ Glycerin
<hr/>	
11,058%	

Da aber thatsächlich 17,500% gefunden sind, so muß die Differenz 17,500—11,058=6,442% durch einen fremden, dem Weine zugesetzten Bestandteil bedingt sein, der, wie näher festzustellen, Rohrzucker, Datteln-, Feigenextrakt oder etwas

Ähnliches sein wird. Außerdem ist dem Weine Alkohol (Kognak) zugesetzt worden, da der Glycingehalt dem Alkoholgehalt nicht entspricht.

So ließen sich die Beispiele bis ins unendliche fortführen, indes wird man bei richtiger Anwendung der mitgeteilten Erläuterungen bald lernen, ein eignes Urteil zu gewinnen, da dieselben hinreichend Spielraum zur Berücksichtigung eigener Beobachtungen und Erfahrungen gewähren.

Behufs allgemeiner Orientierung mögen unter A die Analysen von einigen Kunstweinen, wie sie im Handel vorkommen, unter B (s. folgende Seite) noch einige in neuerer Zeit und mit besonderer Sorgfalt ausgeführte Analysen folgen:

A	Tokayer:	Malaga:	Xeres:
Spez. Gewicht bei 15°	1,0576	1,0218	0,9940
Alkohol (Gew.-Proz.)	13,46	13,54	16,65
Extrakt (berechnet)	20,73	11,10	4,05
do. (gewogen)	—	10,95	3,89
Mineralstoffe	0,18	0,164	0,21
Alkalität	—	0,04	0,4
Phosphorsäure	0,025	0,005	0,011
Schwefelsäure	—	—	0,0227
Chlor	—	—	0,042
Freie Säure	0,55	0,45	0,375
Glycerin	—	0,212	0,484
<sup>1</sup> Polarisation (200 mm)	± 0°	± 0°	— 0,4
do.	— 5,5°	— 2,1°	— 0,4

E. List.

<sup>1</sup> WILD.

B	Bezeichnung und Jahrgang	Trauben- sorte	Spez. Gew.	Alkohol	Extrakt	Mineral- stoffe	Freie Säure	Wein- stein	Glycerin	Schwefel- säure	Phosphor- säure	Kali	Magnesia	Polaris- ation
<b>Rheingau-Weine.</b>														
Aus Königl. Domainen-Kellern.														
1.	Steinberger 1882	Riesling	1,0034	5,30	2,88	0,21	1,30	0,29	0,49	0,009	0,041	0,091	0,020	±
2.	Markbrunner 1882	do.	1,0010	5,76	2,64	0,26	0,78	0,21	0,76	0,017	0,037	0,078	0,029	±
3.	Asmannshäuser 1882	Traminer	0,9992	6,17	2,40	0,27	0,67	—	0,47	0,002	0,057	0,123	0,020	±
<b>Rheinheissische Weine.</b>														
4.	Pettenthaler 1876	Riesling	—	9,34	2,12	0,18	0,57	—	0,93	—	0,0256	0,0795	0,118	±
5.	Anflanger 1878	Auslese	—	8,63	2,49	0,24	0,65	—	0,90	—	0,0387	0,0607	0,0211	±
6.	Liebfrauenmilch 1875	—	—	9,32	3,00	0,30	0,63	—	1,11	0,045	0,048	—	—	±
<b>Moselweine.</b>														
7.	Winninger Berg 1876	Riesling	—	8,22	1,99	0,15	0,64	—	0,66	0,006	0,039	0,078	—	± <sup>0,3°</sup>
8.	do. 1878	—	—	7,92	1,92	0,19	0,77	—	0,66	0,016	—	0,079	—	±
9.	do. 1878	—	—	8,72	2,44	0,20	0,95	—	0,85	0,013	0,056	0,064	—	±
<b>Frankenweine.</b>														
10.	Harfe A. 1876	—	—	0,9956	8,32	2,32	0,19	0,59	0,75	0,042	0,038	0,088	—	±
11.	Stein 1874	—	—	1,9940	8,32	2,07	0,22	0,56	0,80	0,057	0,036	0,092	0,013	±
12.	Leisten 1876	—	—	—	10,15	2,41	0,20	0,80	0,86	0,029	0,051	—	—	±
<b>Rote Bordeauxweine.</b>														
13.	Médoc Margaux 1880	—	—	0,9941	8,82	2,34	0,21	0,56	0,72	0,034	0,027	0,112	0,018	±
14.	Chateau Lahte tirage du Chat. 1871	—	—	—	8,58	2,17	0,24	0,58	0,88	0,021	0,037	0,122	0,013	±
15.	Haut Canon St. Emillion 1874	—	—	—	8,36	2,45	0,21	0,48	0,81	0,006	0,024	0,078	0,012	— <sup>0,2°</sup>

Sämtliche Analysen sind von R. FRAESENUS und E. BOEGMANN ausgeführt und in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* Bd. 22. S. 46. und Bd. 23. S. 44 veröffentlicht.

Bezeichnung	Spez. Gew.	Alkohol	Extrakt	Mineralstoffe	Freie Säure	Glycerin	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Zucker	Farb- und Gerbstoff
<b>Ahrweine.</b>										
Rote Weine aus dem Winzerkasino zu Ahrweiler.										
16. Walpertsheimer Berg, Klevener Rebe 1868	0,9933 %	10,629 %	2,651 %	0,253 %	0,416 %	— %	0,054 %	— %	0,125 %	0,213 %
17. Ahrweiler Berg, Klevener Rebe 1867	0,9952	8,253	2,518	0,181	0,521	—	0,051	—	0,076	0,190
18. Marienthaler Berg, Klevener Rebe 1867	0,9917	10,798	2,319	0,201	0,450	—	0,043	—	0,144	0,168
<b>Ungarweine.</b>										
19. Tokayer Ausbruch	1,106	8,00	28,96	0,53	0,56	0,60	0,066	—	26,60	—
20. do. II.	1,0366	12,05	9,24	0,40	0,60	0,80	0,036	—	8,20	—
21. Tokayer	1,0022	12,35	5,04	0,28	0,54	0,96	0,026	—	3,88	—
<b>Spanische Weine.</b>										
22. Malaga	1,0548	12,80	17,85	0,42	0,46	1,00	0,046	—	—	—
23. Sherry	0,9928	15,46	3,50	0,28	0,45	—	0,028	—	—	—
24. Portwein	1,0171	14,09	10,13	0,42	0,60	0,95	0,056	—	—	—
<b>Griechische Weine.</b>										
25. Malvasier v. Santorin	1,0895	8,46	25,80	0,86	0,60	—	—	—	20,40	0,37
26. Korinther	0,9833	10,50	2,65	0,22	0,60	—	—	—	—	0,15
27. Kamarite	0,9874	11,30	3,30	0,23	0,60	—	—	—	—	0,43
<b>Obstweine.</b>										
28. Apfelwein	—	7,20	2,85	0,30	0,634 Apfelsäure.	0,79	0,012	0,015	—	—
29. Heidelbeerwein	—	11,98	20,03	0,152	0,88	0,44	0,0085	—	14,36	—
30. Stachelbeerwein	—	11,77	17,30	0,170	0,87	—	0,013	—	13,05	—
									Fr. ELSNER.	J. MONTZ

### Spirituosen.

Spiritus ist das aus zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche der Gärung unterlegen haben, gewonnene Destillat. In reinster, wasserfreier Form führt er den Namen Alkohol; zum Genuß mit Wasser verdünnt heißt er Branntwein. Zum Genuß bestimmte spirituöse Pflanzenauszüge heißen Tinkturen oder Essenzen; sind dieselben mit Zucker versüßt, so heißen sie Liköre. Als Branntwein im weiteren Sinne wird jedes spirituöse Getränk bezeichnet, welches, um dem menschlichen Genuße zu dienen, durch die Blase gegangen, d. h. „gebrannt“ (im Gegensatz zu „gebraut“) worden ist.

Die gewöhnlichsten Branntweine sind der **Kartoffel-** und der **Kornschnaps**. Sie sind fast farblos, bei auffallendem Lichte betrachtet einen bläulichen Schimmer zeigend, von eigentümlichem Geruch, scharfem Geschmack, enthalten 30–40% Alkohol, perlen beim Eingießen in ein Gefäß und reagieren neutral. Der Kartoffelschnaps pflegt echt und unverfälscht verkauft zu werden. Er ist an dem ihm eigentümlichen Fuselölgeruch leicht zu erkennen. Der Kornschnaps, als Spezialität auch Nordhäuser Korn genannt, unterliegt bereits Verfälschungen. Man setzt ihm Schwefelsäure zu, um ein schöneres Perlen, was auf eine fortdauernde langsame Ätherbildung zurückzuführen sein dürfte, zu bewirken. Die Schwefelsäure kann ebensowohl nach der NESSLERSchen Methode, als durch die saure Reaktion und Trübung eines entgeisteten Schnapses durch Chlorbaryum erkannt werden. Der Kornschnaps enthält ein eigentümliches Arom, eine Art Fuselöl, welches jedoch vom Kartoffelfuselöl (Amylalkohol) vollständig verschieden ist. Dieses Arom wird nachgemacht (24 Teile Essigäther, 16 Teile Salpeteräthergeist und  $\frac{1}{6}$  Teil Wachholderbeeröl) als Nordhäuser Kornessenz verkauft und hiermit Kartoffelschnaps in Nordhäuser verwandelt. Auch mit reinem Kornfuselöl wird Kartoffelschnaps „echt“ gemacht. Branntweine, welche mehr als 0,3% Fuselöl enthalten, sind vom Genuß auszuschließen.

Für die Erkennung des Fuselöles sind in neuerer Zeit mehrere zuverlässige Methoden bekannt geworden. Das Verfahren von UFFELMANN<sup>1</sup> ist folgendes: Es werden 250 ccm der Flüssigkeit in einer 750 ccm fassenden Flasche mit 100 ccm Äther geschüttelt; dann werden 350 ccm Wasser zugegeben, worauf wieder geschüttelt und die Ätherschicht abgehoben wird. Dasselbe Verfahren wird nochmals wiederholt; die vereinigten Ätherauszüge werden abgedunstet. Im Rückstande wird sich

<sup>1</sup> Arch. Hygiene. 1886. S. 229.

Fuselöl bereits durch den Geruch kundgeben; nur bei Anwesenheit von ätherischen Ölen (Anis-, Pfefferminzöl etc.) wird solches nicht mit genügender Deutlichkeit geschehen. Dagegen entsteht, mit einer Spur reinem, unzersetztem Diamidobenzol versetzt und ins Dunkle gestellt, in kürzester Zeit Gelbfärbung, die jedoch überwiegend dem mitausgezogenen Furfurol zugeschrieben wird. Eine sehr scharfe Reaktion auf das Fuselöl selbst gibt eine durch Salzsäure grün gefärbte, frisch bereitete Lösung des Methylviolett (1:100 Wasser und 2prozentige Salzsäure bis zur deutlichen Grünfärbung). Der Ätherrückstand wird mit der vierfachen Menge dieser Lösung vermischt, worauf, wenn Fuselöl vorhanden, augenblicklich rötlichblaue Tröpfchen erscheinen und auf der Flüssigkeit umherschweben. Es vermögen allerdings auch ätherische Öle geringe Mengen des Farbstoffes abzuscheiden, indessen nur bei starkem Schütteln, nicht aber bei direktem Zulaufenlassen; außerdem erscheint derselbe kaum mattblau, nicht aber rötlichblau, wie das eigentliche Methylviolett. — Dieses Verfahren kann auch zu einer annähernd richtigen quantitativen Bestimmung des Fuselöls benutzt werden. Man vermischt zu dem Zweck den aus 250 ccm Likör erhaltenen Ätherrückstand mit 40 ccm Äther, gießt 5 ccm der oben erwähnten Methylviolettlösung hinzu, schüttelt in einem 25 mm weiten Cylinder gut durch und läßt offen stehen. Sobald während des langsamen Verdunstens des Äthers die geringste Blaufärbung des Restes beobachtet wird, wird die Menge desselben abgelesen; es sind alsdann in je 10 ccm 0,2 g Amylalkohol enthalten. — Einfacher ist das Verfahren, den Ätherrückstand mit der dreifachen Menge Methyllösung (oder auch nur Wasser) zu versetzen und schnell in einen in 0,1 ccm geteilten Messcylinder zu bringen. Das, was sich oben abscheidet, ist Fuselöl, dessen Menge durch Ablesen festgestellt werden kann.

Sehr bekannt geworden ist ein zur quantitativen Bestimmung des Fuselöls von RÖSE<sup>1</sup> empfohlenes Verfahren, welches später von A. STUTZER und O. REITMAYR<sup>2</sup> modifiziert worden, aber immerhin noch sehr umständlich ist. Dagegen erscheint eine von J. FRANKE<sup>3</sup> vorgeschlagene Methode ebenso genau, wie expeditiv. Diese stützt sich auf die Thatsache, daß die Steighöhe wässriger Lösungen organischer Stoffe einer Reihe bei gleichem Prozentgehalt abnimmt mit wachsendem Molekulargewicht des gelösten Körpers. Zur Ausführung dient eine dünnwandige, möglichst enge Kapillarröhre, welche an einer sehr feinen, in halbe Millimeter geteilten Skala befestigt ist (zu haben bei C. GERHARDT in Bonn, nebst Korrektionsabelle).

<sup>1</sup> Ber. über d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. ang. Chemie.

<sup>2</sup> Rep. anal. Chem. 1886. S. 335.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. Spir.-Ind. 1886. S. 301.

Die Skala endigt bei ihrem Nullpunkt in zwei Spitzen, welche mittels eines auf Schrauben beweglichen Statives genau auf die Flüssigkeitsoberfläche eingestellt werden. Die Reinigung dieser Kapillare geschieht durch Durchsaugen von Wasser, Alkohol und über Schwefelsäure getrockneter Luft. Sodann wird die Flüssigkeit (Branntwein, Likör) zwei bis dreimal in die Höhe gesogen, und, nachdem die Flüssigkeitssäule zur Ruhe gekommen, der Stand der unteren Meniskusoberfläche mittels Lupe abgelesen. Erforderlich ist es, daß die Flüssigkeiten, welche untersucht werden sollen, 20 Vol.-Proz. Alkohol enthalten, und, wo dies nicht der Fall ist, die nötige Dichtigkeit durch entsprechende Verdünnung mit Wasser herbeigeführt werden muß. Sehr zuckerhaltige Liköre sind der Destillation zu unterwerfen, worauf das Destillat entsprechend zu behandeln ist. Diese Methode ermöglicht den Nachweis von noch 0,01% Fuselöl. Die folgende Tabelle zeigt die Steighöhe für mehrere Fuselölararten an:

% gehalt von 20 Vol.% Weingeist an Fuselöl	Kartoffel-	Korn-	Reiner Isoamyl- alkohol
	fuselöl		
	mm	mm	
0	50	50	50
0,1	49,2	49,0	48,6
0,2	48,25	48,0	47,5
0,3	47,5	47,45	46,9
0,4	47,1	46,85	46,3
0,5	46,6	46,35	45,9
0,6	46,2	45,8	45,2
0,7	45,5	44,9	44,3
0,8	44,9	44,0	43,45
0,9	44,3	43,4	42,4
1,0	43,95	42,6	41,7

Edlere Branntweine sind schon der **Kognak**, (**Franzbranntwein** 46—50%), der **Arrak** (ca. 50%) und der **Rum** (55—70%). Der Kognak wird in Südfrankreich und Nordspanien durch Destillation des Weines oder der Weinmaische, der Arrak in Indien durch Destillation der Reismaische und des Palmenweins, der Rum in den Kolonien durch Destillation der Rohrzucker- melasse gewonnen. Alle drei Sorten kommen überwiegend als Fälschungsprodukte in den Handel. Diese Destillate in reiner Form geben beim Verdampfen keinen oder einen höchst unbedeutenden Rückstand, welcher ausschließlich dem Fälschlager entspringt und höchstens 0,6% beträgt. Während Kognak und Arrak einen feinen, weinähnlichen, blumenreichen Duft verbreiten, entwickelt echter Rum einen schwach fuselartigen, entfernt an Rosinenstengel erinnernden Geruch, der besonders mit Wasserdampf vermengt (aus Grog) deutlich hervortritt. Alle enthalten

freie Säure, welche durch Zersetzung, resp. Oxydation einer geringen Menge Alkohol entsteht, bisweilen aber bis zu 0,2% beträgt. Echte Rums sind bisweilen im Geschmack verschieden. Es liegt dies wahrscheinlich an aromatisierenden Zusätzen, welche die Rumbrenner der Maische geben. Feine Rums erhalten einen Zusatz von Ananassaft. Bildung von Essigsäure wird bei feinen Rums mit größter Sorgfalt von den Plantagenbesitzern zu verhindern gesucht. Alle Rumsorten werden dunkel gefärbt und pflegen einen höhern Abdampfungsrückstand zu hinterlassen, als Arrak und Kognak (bis 1,2%). — Vorschriften zur Nachahmung dieser Getränke sind Legion. Allen liegt eine gewisse Essenz zu Grunde; den bessern Sorten wird vom echten Stoff etwas zugesetzt.

*Kunstkognak*, bessere Sorte, wird erhalten durch Destillation von mit Weinsäure versetztem Apfelwein, Weinmaische oder von fuselfreiem Spiritus mit Weinöl (Kognaköl, Önanthather, aus den Trestern bereitet). Ordinäre Sorten werden durch einfaches Mischen von Kognaköl, Veilchenblütenessenz, Rosinen- und Johannisbrotabkochung und Weingeist erhalten. Ein neueres Rezept — dasselbe ist einem Preiskurant entnommen sub titulo: Superfeinstes, höchst rektifiziertes Weinbeer- oder Kognak-Öl — lautet folgendermaßen: Zur Herstellung eines dem echten Kognak ähnlichen Branntweins löst man in einer halben Flasche Spiritus  $\frac{1}{2}$  Lot Kognaköl, 4 Lot Essigäther und  $\frac{3}{4}$  Quint oder 45 Gran bitteres Mandelöl, die Mischung bleibt an einem nicht zu kalten Orte etwa einen Tag stehen und wird dann in eine Ohm mit Wasser bis auf 50 bis 55% verdünnten fuselfreien Spiritus gegossen, dann wird mit 4 bis 5 Pfund in Wasser gelöstem Melis versüßt und mit der nötigen Menge Zuckerkouleur gefärbt. Beabsichtigt man einen feinen Kognak darzustellen, so fügt man obigem noch 10 Flaschen Malaga zu, in welchem Falle aber nur 3 Pfund Zucker aufgelöst beigeetzt werden.

*Kunstarrak* besteht aus Mischungen von Arrakessenz (16 Teile Essigäther, 12 Teile Salpeteräthergeist, 1 Teil Methylalkohol; hiervon 1 Teil auf 6 Teile 90%igen Weingeist), Vanilletinktur, Thee- und Johannisbrotaufgufs und Honig.

*Kunstrum* wird erhalten durch Destillation der Rückstände unsrer Zuckerraffinerien oder durch Mischungen von Rumessenz (15 g Buttersäureäther, 2 g Essigäther, 2 g Vanilletinktur, 2 g Veilchenblütenessenz und 90 g 90prozentigen Weingeist) mit Rosinen- und Johannisbrotaufgufs, Weingeist und wenig echtem Rum. Oftmals werden diese Mischungen noch mit Katechutinktur, Eichenrindenabkochung, Zuckerfarbe u. s. w. versetzt. Rumäther wird erhalten durch Destillation von Butterseife mit Schwefelsäure. Ein sehr feiner alkoholischer Rumäther wird erhalten durch Destillation einer Maische, welche aus gemah-

lenem Johannisbrot hergestellt wurde. Dasselbe enthält freie Buttersäure, sowie Traubenzucker, welcher bei der Gärung ebenfalls teilweise in solche übergeführt wird. Die Destillation geschieht unter Zusatz von Schwefelsäure.

Obwohl reiner Arrak und reiner Kognak vollständig flüchtig sind, so wird man bei den käuflichen Sorten immer eine kleine Quantität (0,2—0,6%) Extrakt erhalten, welche dem Falslager zuzuschreiben ist. Dieses Extrakt schmeckt bitterlich zusammenziehend, eigentümlich aromatisch, bisweilen schwach säuerlich. Schmeckt es süß und besitzt es einen stark ausgeprägten Vanillegeschmack, so darf man mit Sicherheit annehmen, daß eine künstliche Beimischung stattgefunden hat. Das Extrakt hinterläßt beim Verbrennen kaum Spuren von Asche. Man wird die wässrige Lösung derselben auf Chlor, Schwefelsäure und Kalk, das entgeistete und mit Tierkohle entfärbte Getränk selbst auf Nitrate prüfen und daraus folgern können, ob gemeines Wasser dem Getränk einverleibt worden ist. Bei Gegenwart von Zucker oder Kouleur bläht sich das Extrakt auf und entwickelt den bekannten Karamelgeruch. Zum erlaubten Färben sind minimale Mengen von Kouleur erforderlich; übrigens wird auch zuweilen (selten) mit Glanzruß gefärbt. — Die Zersetzung der fremden Ätherarten kann durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung geschehen; der Alkohol geht über, während die Säure mit der Base ein Salz bildet. Die eingedampfte Salzlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die befreite fette Säure abdestilliert. Da jedoch auch die echten Branntweine zusammengesetzte Äther enthalten, so wird eine solche Probe stets nur eine vergleichende sein können. Von irgend einer quantitativen Bestimmung wird in den meisten Fällen abgesehen werden müssen. — Katechugersäure wird in dem zehnfach konzentrierten Getränk zu suchen sein; oxydhaltige schwefelsaure Eisenoxydullösung bewirkt hier einen grünlichschwarzen Niederschlag (bläulichschwarzer Niederschlag würde der dem Fasse entstammenden Eichengerbsäure zuzuschreiben sein). — Zuckerfarbe ist durch Schütteln mit frischem Eiweiß zu erkennen; dieses schlägt den Farbstoff der echten Branntweine nieder und entfärbt dieselben, während Zuckerfarbe überall gelöst bleibt. Rum, welcher künstlich hergestellt ist, verliert nach dem Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.—10 ccm Rum und 4 ccm Säure) das Arom, während echter Rum dasselbe noch nach 24 Stunden verbreitet. Rummischungen, welche nur 10% echten Rum enthalten, lassen ebenfalls dessen Arom nach dem Vermischen mit Schwefelsäure erkennen. Derartige Mischungen werden Façonrum genannt.

Bei der Prüfung dieser Spirituosen wird es sich meistens darum handeln, eine Erklärung darüber abzugeben, ob die Ware

echt sei oder nicht. Das ist aber unter Umständen sehr schwierig, da diese Stoffe vielfach an ihren Ursprungsorten selbst schon verfälscht werden. So ist es z. B. amtlich festgestellt, daß aus Frankreich siebenmal mehr Kognak ausgeführt, als gebrannt wird. Ebenso erleidet der Rum mannigfache und keineswegs genügend bekannte Zusätze. Der Arrak allein ist unter Verschluss der Landesbehörde aus den holländischen Kolonien echt und unverfälscht zu beziehen. Ein geringer Zusatz von Zuckerfarbe dürfte kaum zu beanstanden sein. Ein Verschneiden mit gewässertem Alkohol erscheint schon bedenklicher, indessen muß hier, da ein Nachweis vielfach nicht zu erbringen ist, der Preis der Ware mit in Rücksicht gezogen werden. Man wird im allgemeinen als echt eine Ware zu bezeichnen haben, die unmittelbar durch Destillation erzeugt ist und wesentliche, Geruch und Geschmack beeinflussende Zusätze nicht erfahren hat, während als Imitationen oder Fälsifikate alle diejenigen Spirituosen dieser Art zu bezeichnen sind, welche durch Vermischen von gewöhnlichem gewässertem Weingeist mit Tinkturen und Essenzen bereitet worden sind. Bei der Prüfung wird man zunächst auf das Arom Bedacht nehmen, besonders beim Kognak. Man schichtet denselben auf warmes Wasser und prüft den Geruch, vermischt das Getränk sodann mit heißem Zuckerwasser und prüft den Geschmack. Um mehrere Sorten miteinander zu vergleichen, schwenkt man signierte Gläser mit ihnen aus und riecht von halber zu halber Stunde hinein. Man kann so nicht nur feststellen, welche Sorte das feinste Arom hat, sondern außerdem, wie lange dasselbe anhält, was bei feinen Sorten 24—30 Stunden dauert. — Sodann wird man das Destillationsprodukt, in welchem sich das ganze Arom der Ware konzentriert, auf Fuselöl prüfen. 50 ccm Destillat von 100 ccm Arrak, Kognak oder Rum werden unter Zusatz von 10 Tropfen Kalilauge (1,16 spez. Gew.) bis auf ca. 5 ccm verdunstet; beim Übersättigen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure würde der Fuselgeruch hervortreten. Selbstverständlich läßt sich das Destillat auch nach einer der früher beschriebenen Methoden auf Fuselöl prüfen. — Wird das Destillat in einem Probierohre auf ein gleiches Volumen Schwefelsäure geschichtet, so darf keine rosenrote Zone entstehen; man würde sonst Runkelrübenspiritus (der *Esprit de vin du Nord*) der Franzosen vor sich haben. — Geringe Mengen Aldehyd und Säure (Ameisensäure) sind nicht zu beanstanden, zumal Ed. List neuerdings nachgewiesen hat<sup>1</sup>, daß zweifellos echte Rums Ameisensäure enthalten. Er verbrauchte zur Sättigung von je 100 ccm Rum 1,06—2,5 ccm Normalnatron. Das Destillat von 100 ccm mit Natron gesättigtem, zur

<sup>1</sup> *Repert. anal. Chem.* Bd. 3. S. 34.

Trockne eingedampftem und unter Zusatz von sehr verdünnter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume erhitztem Rum reduzierte Silberlösung, und zwar konnten bis 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallösung dazu verbraucht werden. — Von großer Wichtigkeit ist die Menge und die Beschaffenheit des Extraktes.

Ein ungeheurer Schwindel wird zur Zeit mit Kognak getrieben, was um so bedauerlicher ist, als derselbe als Medikament (Zusatz zur Milch der Säuglinge) vielfach Verwendung findet. Guter, echter Kognak ist ja bekanntlich sehr teuer; deshalb ist aber noch niemand berechtigt, ein Kunstgetränk, ohne es als solches zu bezeichnen, für einen billigeren Preis abzugeben. Wer Kognak fordert, will reinen, echten Kognak haben, muß aber zahlen, was er wert ist. Ist ihm der Preis zu hoch und ist er auf Vorhalten damit einverstanden, für einen geringen Preis ein Kunst- oder Mischungsprodukt zu erhalten, dann, aber auch nur dann, ist der Verkäufer berechtigt, ihm ein solches zu verabfolgen. — Reiner Kognak, d. h. das Destillationsprodukt des Weines, muß absolut fuselfrei sein (Trester-Kognak enthält Fuselöl); er darf keinen, oder doch nur eine Spur eines Abdampfrückstandes hinterlassen (vom Falslager). Jeder Kognak, der auch nur eine Spur von Zuckerkouleur enthält, ist als nicht rein zu betrachten. Endlich muß das Destillationsprodukt des Kognak durchaus säurefrei sein. Als Franzbranntwein wird ein Kognak geringer Sorte, aber gleichfalls kein Mischprodukt, bezeichnet.

In Elsass, Baden, der Schweiz, Frankreich, Böhmen und den Moldaufürstentümern werden durch Destillation einer gegorenen breiigen Fruchtmaische, welcher zerstoßene Kerne zugesetzt werden, die echten Kirsch- und Zwetschenbranntweine (Sliwovic) hergestellt. Wenn die Maische längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen ist, entsteht Essigsäure, die aus den Destillationsgefäßen Kupfer löst. Durch Verschneiden mit hartem Wasser wird der Schnaps kalkhaltig und hinterläßt beim Abdampfen einen festen Rückstand. Diese Branntweine, die über freiem Feuer abgezogen werden, enthalten meist 50% Alkohol. Man bestimmt die Säure in ihnen durch Titrieren mit  $\frac{1}{20}$ -normal alkoholischer Kalilauge, mit Phenolphthaleïn als Indikator. Kalk wird aus der entgeisteten Lösung mit oxalsaurem Ammon ausgefällt. Kupfer wird elektrolytisch oder kolorimetrisch (approximativ) bestimmt. Sehr dünne Blutlaugensalzlösung erzeugt noch in 10 ccm einer Lösung, welche 0,002 g Kupfer im Liter enthält, eine schwach rötliche Färbung. Stellt man sich nun Lösungen von 2—10 mg im Liter her, so läßt sich die Färbung mit der von in gleichen Mengen entgeistetem und wieder aufgefülltem Branntwein erzeugten Färbung recht gut vergleichen. Spuren von Kupfer sind bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blausäure durch Bläuung

einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung zu erkennen. Diese Bläuung soll durch Ozon hervorgerufen werden, welches beim Zerfall des Kupfercyanides in Cyanür und Cyan entsteht, wobei letzteres unter Wasserzersetzung Blausäure und Ozon bildet. Diese Reaktion kann auch zur annähernd genauen quantitativen Bestimmung der Blausäure selbst angewandt werden, indessen wird man besser thun, die LIEBIGSche Methode zu benutzen. Der Säuregehalt pflegt 0,3—0,5‰ zu betragen, ein Gehalt von 1‰ und darüber zeugt von liederlicher Arbeit oder nachträglichem Zusatz. Der Blausäuregehalt wurde von NESSLER und BARTH zu 0,003—0,017‰ gefunden, indes ist nicht ausgeschlossen, daß größere Mengen vorkommen können. Kalk wurde bis zu 0,01‰ und Kupfer annähernd ebensoviel gefunden. Kalkgehalt zeigt stets Verschnitt an und Kupfergehalt ist, wenn auch nicht unbedingt schädlich, doch ungehörig.

Andre Schnäpse werden entweder durch Destillation oder Digestion von Pflanzenstoffen mit Weingeist bereitet, oder sie werden durch Vermischen mit Grundessenzen (Tinkturen) oder auch ätherischen Ölen mit Branntwein hergestellt. Es kann sich hier nur um Feststellung des Alkoholgehaltes und des Extraktes handeln; beide werden ermittelt, wie bei Wein angegeben. Außerdem kann bei den sogenannten „Bitteren“ auf gesundheitsschädliche Stoffe, wie Aloe, Lärchenschwamm oder sonst stark wirkende, purgierende Stoffe, wie Rhabarber, Sennesblätter, gefahndet werden. Diese harzigen Bestandteile werden im Extrakt zu suchen sein. Dasselbe wird zur völligen Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Auszug wird wieder zur Trockne verdampft und mit der fünfzigfachen Menge kaltem Wasser 24 Stunden lang maceriert. Das Wasser wird abgossen, das zurückbleibende Harz scharf getrocknet und mit weingeistfreiem Chloroform behandelt. Dieses löst Harz des Lärchenschwammes, der Sennesblätter, des Gummigutti, läßt aber Aloeharz (auch Jalapen- und Koloquintenharz) ungelöst zurück. Der Rückstand wird mit heisser Sodalösung (1:5) behandelt, aus welcher Lösung beim Erkalten sich etwa vorhandenes Koloquintenharz abscheidet. Das alkalische Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, der Auszug verdampft. 35 Teile Harz entsprechen 100 Teilen Aloe<sup>1</sup>. — In vielen Fällen kann man einfacher verfahren. Man verteilt den alkoholischen Auszug auf mehrere Schälchen, dampft ein und behandelt einen Rückstand mit Salpetersäure, wobei aus Aloe ein gelbes Pulver, aus den Säuren der Aloe bestehend, abgeschieden wird; einen andren Rückstand behandelt man mit Sodalösung, wobei unter dunkelroter Färbung

<sup>1</sup> HAGER, *Handbuch*. S. 223.

der charakteristische Aloeeruch auftritt. — Ein Teil der Chloroformlösung wird zur Trockne verdampft; Lärchenschwammharz wird von starkem Weingeist mit roter Farbe gelöst. Der Rückstand eines zweiten Teiles derselben kann als Sennesblätterharz durch den Geruch, der eines dritten Teiles als Gummigutti durch seine Gelbfärbung beim Behandeln mit Natronlauge erkannt werden. — Rhabarber ist direkt im Rückstande nachzuweisen. Man zerreibt den noch feuchten Rückstand mit Pottasche und beobachtet, ob neben tiefer Rotfärbung der bekannte Rhabarbergeruch auftritt.

**Liköre** sind Schnäpse, die durchschnittlich gleiche Teile Spiritus, Zucker und Wasser enthalten, aromatisiert und gefärbt sind. Giftige Farbstoffe werden zu diesen höchst selten in Anwendung gezogen; außer Fuchsin dürfte kaum je ein nachteiliger Farbstoff aufgefunden worden sein. Dasselbe ist, wie bei Wein beschrieben, nachzuweisen.

---

### Essig.

Unter Essig versteht man die durch eine geregelte saure Gärung aus alkoholischen Flüssigkeiten gewonnene, wässrige Lösung der Essigsäure, welche außerdem durch die bei der Gärung entstehenden Nebenprodukte aromatisiert ist. Es kommen in der Hauptsache nur zwei Sorten in den Handel, der durch langsame Gärung des Weingutes erzeugte Weinessig und der durch das Schnellverfahren erzeugte Spiritusessig (Essigsprit). Bier- und Obstessig sind nur von lokalem Interesse, und auch Holzessig vermag dem gewöhnlichen Branntweinessig keine Konkurrenz zu bieten. Wohl aber werden neuerdings konzentrierte Essigessenzen in den Handel gebracht, welche 25—50 % Essigsäure enthalten und, weil sie bequem zu handhaben sind, sich gut eingeführt haben.

Zur Gehaltsbestimmung des Essigs sind verschiedene, teils sehr kompendiöse Apparate konstruiert worden. Man wird im Laboratorium sich jedoch stets des Titrierverfahrens bedienen. Jeder Kubikzentimeter Normalalkali entspricht 0,051 g Essigsäure oder 0,06 g Essigsäurehydrat. Gefärbter Essig ist vor dem Titrieren mit Knochenkohle zu entfärben.

Ob ein Essig wirklich Weinessig sei, wird oft gefragt. Man findet die Bestätigung in dem Nachweise des Weinsteins, welcher im echten Weinessig enthalten ist. Zu dem Zwecke dampft man 500 ccm Essig auf 60—80 ccm ein und schüttelt

mit einem gleichen Volumen Weingeist (90<sup>o</sup>/<sub>o</sub>). Das Gewicht des ausgeschiedenen Weinstein wird ca. 0,2 g betragen.

Holzessig, welcher übrigens von einer ausgezeichneten Reinheit geliefert wird, liefert ein Destillat, welches Chamäleonlösung entfärbt.

Der gewöhnliche Essig des Handels enthält 3—4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, guter Eimmacheessig 6—8<sup>o</sup>/<sub>o</sub> und Essigsprit 12—14<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Essigsäurehydrat; Weinessig enthält 6—8<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, Essigessenz 25—50<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Essigsäurehydrat.

Der Essig ist oft gefärbt, und zwar gelb oder braun mit Zuckerfarbe, rot mit Rübensaft (rote Bete).

Behufs Nachweisung fremder Säuren wendet man folgende Methoden an: Man dampft eine Partie Essig in einer Porzellanschale ein, in welche man ein Stückchen weißen Zucker gelegt hat; findet Verkohlung statt, war Schwefelsäure zugegen (RUNGE). Man setzt einer kochenden Probe (10 ccm) Essig einige Tropfen gesättigte Chlorcalciumlösung zu. Nur freie Schwefelsäure bewirkt in dem erkaltenden Essig einen Gipsniederschlag (BÖTTCHER). Zur quantitativen Bestimmung der freien Schwefelsäure fällt man 100 g Essig heiss mit salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung aus. Sodann verdampft man weitere 100 g Essig, äschert den Rückstand ein und fällt auch die Aschenlösung mit Chlorbaryum. Aus der Differenz der gewaschenen, getrockneten, geglühten und gewogenen Niederschläge ergibt sich die Menge der vorhandenen freien Schwefelsäure ( $1 \text{BaSO}_4 = 0,343 \text{SO}_3$ ). — Salzsäure ist im Destillat (zwei drittel vom Essig) durch salpetersaures Silber nachzuweisen. Quantitativ durch Sättigen von 50 g Essig mit Kali, Ansäuern mit Salpetersäure und Ausfällen mit Silbernitrat; Versaschen von weiteren 50 g Essig und Ausfällen mit Silbernitrat. Aus der Differenz der getrockneten Niederschläge bereichert sich der Gehalt an freier Salzsäure ( $1 \text{AgCl} = 0,254 \text{HCl}$ ). — Salpetersäure ist ebensowohl durch Kochen mit Indigolösung und Schwefelsäure (Entfärbung) im Essig direkt, als wie in den zuletzt übergehenden Teilen eines Destillates von ihm (Vermischen eines Tropfens Essig mit fünf Tropfen Brucinlösung [1:30] und Zutropfeln von reiner Schwefelsäure) zu erkennen. Sie ist quantitativ nach einer der bekannten analytischen Methoden direkt zu ermitteln. — Die teure Weinsäure wird wohl niemand zur Verfälschung von Essig nehmen: sollte es trotzdem geschehen, dürfte man auf Blei zu prüfen haben; der Weinsäurezusatz kann als Verschlechterung nicht erachtet werden. Im allgemeinen ist Rücksicht darauf zu nehmen, daß die gebundenen Säuren des Wassers, welches zum Verdünnen des Essigs diente, auch in dem letztern wieder gefunden werden müssen. — Gegenwart von Zucker-(Oxal)säure ist für möglich gehalten, aber noch nie beobachtet worden. Sie würde beim Abdampfen

des Essigs zurückbleiben, auch direkt durch Chlorcalciumlösung leicht zu erkennen sein (Niederschlag löslich in Salzsäure).

Ein allgemeines Reagens auf Mineralsäuren ist das Methylviolett, welches durch jene grün gefärbt wird. Der Essig muß bis auf einen Gehalt von 2% Essigsäurehydrat verdünnt werden; die Farbstofflösung wird in dem Verhältnis von 0,01:100 bereitet.

Giftige Metalle geben sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff leicht zu erkennen, kommen aber im Essig, sei es aus den Aufbewahrungs- oder Meßgefäßen oder von den Hähnen der erstern herrührend, ziemlich häufig vor.

Essig wird häufig mit Pflanzenstoffen gewürzt (Estragonessig), soll auch ab und zu mit scharfen Stoffen (doch wohl nur in ganz obskuren Butiken) versetzt werden. Diese Zusätze, welche übrigens den Essig ziemlich verteuern, würde man im Extrakt aufzusuchen haben. Dasselbe läßt beim Zerreiben mit kohlensaurem Kali Geruch und Geschmack zugesetzter Pflanzenstoffe ziemlich deutlich hervortreten.

Kleine Mengen (Zehntelprocente) unoxydierten Spiritus im Essig (zur Betriebskontrolle) werden am genauesten mittels des Ebullioskopes nachgewiesen. Größere Essigfabriken sind selbst mit diesem Instrumente versehen.

### Zucker, Zuckerwaren, Fruchtsäfte, Honig.

Man unterscheidet als Handelsware Rohr- und Stärkezucker. Der **Rohrzucker** wird größtenteils aus Zuckerrüben fabriziert und nach dem Grade seiner Reinheit, Kandis (weiß), Raffinade, Melis (Hut-, Brotzucker) oder Farin (Moskovade) genannt; die bei der Fabrikation verbleibende Mutterlauge bildet den Sirup. Rohrzucker enthält 2—10% Verunreinigungen; raffinierter Zucker ist fast völlig rein. Die Prüfung des Zuckers geschieht durch Bestimmung der Feuchtigkeit durch Austrocknen des gepulverten Zuckers bei 110°, durch Bestimmung der unlöslichen Stoffe (Gips, Schwerspat, Stärkemehl) durch Auflösen, Trocknen und Wägen des Rückstandes, und durch Bestimmung der Aschenbestandteile, welche in reinem Zucker 0,1—0,2%, in minder reinem 0,2—0,4% betragen können.

Die Prüfung eines Rohrzuckers auf seinen Gehalt an reinem Zucker geschieht am besten durch Polarisation. Dieselbe beruht auf dem Erfahrungsgrundsatz, daß der Drehungswinkel einer wässerigen Zuckerlösung bei stets gleicher Länge der Flüssigkeitsschicht proportional dem Zuckergehalte ist. Die

zur Messung des Drehwinkels gebräuchlichen Apparate sind solche, welche eine Kreisteilung von  $360^\circ$  besitzen und den Zuckergehalt erst durch eine kleine Umrechnung finden lassen (Polaristrobometer von MITSCHERLICH, WILD, Halbschattenapparate von CORNU, JELET, LAURENT), oder solche, welche eine empirische Skala besitzen, von welcher der Zuckergehalt direkt abzulesen ist (Saccharimeter von DUBOSQ-SOLEIL, VENTZKE-SCHEIBLER, WASSERLEIN). Eins der gebräuchlichsten Instrumente ist dasjenige von SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER. Bei der Konstruktion dieses Instrumentes ist von der Thatsache, daß die Rotationsdispersion des Quarzes und des Rohrzuckers eine gleiche ist, Gebrauch gemacht worden. Das Rotationsvermögen einer Quarzplatte nimmt mit deren Dicke zu. Und so wird nicht die Drehung der Polarisationssebene gemessen, sondern die Dicke einer senkrecht zur Axe geschliffenen Quarzplatte, deren Drehungsvermögen dem der Zuckerlösung gleich ist, die geprüft werden soll. Da eine 1 mm dicke Quarzplatte dieselbe Drehung bewirkt, wie eine Lösung von 16,35 g reinem kristallisierten Zucker zu 100 ccm gelöst in 200 mm langer Flüssigkeitsschicht, so ist die Skala so eingerichtet (bei SOLEIL), daß  $100^\circ$  derselben die durch die genannten Mittel bewirkte Ablenkung ausdrücken. Löst man somit 16,35 g Zucker zu 100 ccm, so entspricht jeder Teilstrich der Skala 0,1635 g reinem Zucker. — Bei dem Instrument von VENTZKE-SCHEIBLER beträgt das Normalgewicht 26,048 g, welches zu 100 ccm zu lösen ist. — Ein Instrument, welches besonders in pharmazeutischen Laboratorien sehr verbreitet ist, weil es zu direkten Harnzuckerbestimmungen gebraucht wird, ist das Saccharimeter von WASSERLEIN. Ihm ist eine Tabelle beigegeben, welche gestattet, dasselbe Instrument auch zu Eiweiß- und Rohrzuckerbestimmungen zu verwenden. In diesem Instrumente würden 132,312 g reiner Rohrzucker zu 100 ccm gelöst (nur theoretisch denkbar)  $100^\circ$  polarisieren; da aber die Skala nur  $25^\circ$  hat, auch eine derartige Konzentration praktisch nicht ausführbar ist, so wählt man Einachtelkonzentration  $\left(\frac{132,312}{8} = 16,539\right)$  und multipliziert die gefundene Gradzahl mit dem entsprechenden Faktor. — Hat man Zuckerlösungen von unbekanntem Gehalt, so gibt eine dem Apparate beigegebene, den Graden entsprechende Tabelle den Zuckergehalt in Volumenprozenten an, deren Zahl, um die Gewichtsprocente zu erhalten, durch das bei  $17^\circ$  genommene spezifische Gewicht der Zuckerlösung dividiert werden muß. — Trübe Zuckerlösungen müssen entfärbt und geklärt werden. Meist gelingt es durch Zufügen von 10 ccm Bleiessig zu 100 ccm Zuckerlösung und Filtrieren. In dem Falle ist die Zahl der gefundenen Grade um  $\frac{1}{10}$  ihrer selbst, der Verdünnung wegen, zu erhöhen. Wo durch Bleiessig

nicht genügende Entfärbung stattfindet, hilft vielleicht Alaun oder reines Thonerdehydrat. Als letztes Entfärbungsmittel gilt staubfreie, frisch geglühte Knochenkohle (auf 10 ccm ca. 1 g). — Um den Zuckergehalt der Runkelrüben zu bestimmen, zerreihe man dieselben, presse den Brei gut aus, koliere nochmals, kläre mit Bleiessig wie angegeben und beobachte in einem der angeführten Apparate. Gesetzt, man habe gefunden im VENTZKE-SCHEIBLER eine Drehung von  $26^\circ$  bei 200 mm Rohrlänge und ein spez. Gewicht des geklärten Saftes von 1,065, so hat man  $(56 + 5,6) \cdot 0,26048 = \frac{16,0456}{1,065} = 15\%$  Zucker. —

Um auf beigemischtem Stärkezucker zu prüfen, kocht man eine Zuckerlösung (1:10) mit gleichem Volumen FEHLINGScher Lösung einmal auf; hierbei darf keine Reduktion stattfinden. — Ultramarinegehalt bewirkt Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Zuckerlösungen.

Der **Stärkezucker** kommt entweder in weissen, glänzenden, durchsichtigen, grobkörnigen Kristallen, oder in Form plumper, grauer oder gelber, käseartiger Stücke, oder als mehr oder weniger gefärbter Sirup in den Handel. Reiner Stärkezucker enthält bis 80%, unreiner 50—60%, Stärkesirup 30—50% reinen Traubenzucker; die Summe der im Stärkezucker vorhandenen unvergärbaren Substanz (BECHAMPS Amylin) beträgt 15—25%. Der Gehalt an reinem Traubenzucker ist ebensowohl durch Titrieren mit FEHLINGScher Lösung, als wie durch Polarisieren mit dem WASSERLEINSchen Instrument nach der demselben beigegebenen Anleitung zu ermitteln. Feuchtigkeits- und Aschenbestimmung wie beim Rohrzucker.

**Sirup** (brauner Zuckersirup) ist auf folgende Weise auf Stärkesirup zu prüfen. Entweder man mischt 1 Volumen Sirup mit 3 Volumen Methylalkohol (93,5% Tralles), aus welcher Lösung sich der Stärkesirup als dicke, zähe Masse am Boden des Mischungscylinders absetzt, oder man titriert mit FEHLINGScher Lösung, wobei angenommen wird, dafs ein reiner Zuckersirup von  $40^\circ$  B. 37—40% Zucker, ebensoviel lösliche Unreinigkeiten, wovon die Hälfte aus Glukose besteht, und 20—25% Wasser enthält; es dürfen somit nie mehr als höchstens 20% Traubenzucker angezeigt werden. — Endlich erfährt man eine Vermischung des Zuckersirups mit Stärkesirup durch Polarisation. Hierfür hat E. WOLFF<sup>1</sup> durch Mitteilung eines Beispiels eine hübsche Anweisung gegeben.<sup>2</sup> Er klärt den braunen Sirup durch Lösen von 10 Thn. desselben in 50 ccm Wasser, setzt 12 g Bleiessig zu und bringt auf 100 ccm. Man schüttelt mit 0,5 g Alaun und 5 g Tierkohle wiederholt durch und filtriert nach 24 Stun-

<sup>1</sup> CASAMAJOR, *Chem. News*. 1881. XII.

<sup>2</sup> *Pharm. Centralh.* 1881. p. 491.

den. Es wird nun das spezifische Drehungsvermögen für reinen Zuckersirup und Stärkesirup gesucht. WOLFF bedient sich dazu eines Polarisationsapparates von STEEG und REUTER mit genauer Kreiseinteilung ( $360^\circ$  mit Nonius.) WOLFF fand die spezifische Drehung einer 10%igen Kandiszuckerlösung zu

+  $35^\circ$  ( $(a)j = \frac{a \cdot 100}{c \cdot l}$ , worin a die Ablenkung für den Licht-

strahl j mit +  $7^\circ$ , c die Konzentration mit 10%, l die Länge des Rohres mit 20 cm bedeutet); die spezifische Drehung der 10%igen Stärkesiruplösung fand er zu + 128 ( $j = + 25,6^\circ$ ). In einer ihm zur Untersuchung übergebenen Sirupprobe fand er für die 10%ige Lösung eine Ablenkung von +  $19,4^\circ$ , wofür sich eine spezifische Drehung von +  $97^\circ$  berechnete. Um die Menge von Stärkezuckersirup in der fraglichen Probe zu finden, wurde angesetzt:

$$x = \frac{100 \cdot (97 - 35)}{128 - 35} = 66,6$$

welche Zahl die Menge des vorhandenen Stärkezuckersirups direkt in Prozenten ausdrückt.

**Zuckerwaren** und *Bonbons* werden aus Zuckerlösungen hergestellt, welchen Pflanzenauszüge, Gewürze, Fruchtäther etc. beigemischt sind; sie werden bisweilen mit Gelees oder Likören, auch mit festen Kernen gefüllt, bisweilen mit andern Stoffen, wie Schokolade, überzogen und erhalten als Schmuck eine beliebige Färbung. Nur die allerordinärste Sorte dieser Dinge wird mit Amylum versetzt und bildet so die Dragées. Zu bessern Dragées wird Traganthschleim genommen und nicht mehr, als zum Formen und Trockenhalten derselben nötig ist. Wird jedoch Gips, Schwerspat oder dgl. in gewöhnliche Bonbons oder Mehldragées gethan, so liegt unzweifelhaft eine Fälschung vor, die durch Auflösen und Beobachtung des Rückstandes leicht zu ermitteln ist. Zum Färben pflegen giftige Stoffe nicht verwendet zu werden. Anilinfarbstoffe sind in den Lösungen der Zuckerwaren, wie beim Wein beschrieben, zu entdecken. Unechtes Blattgold und Blattsilber, sowie Bronzen, die gesundheitsschädlich wirken können, kommen hier und da aus Unwissenheit oder Leichtsinne zur Anwendung. Bronze-farben können enthalten Zinn, Wismut, Quecksilber (Musiv-silber), Kupfer und Zink (Goldbronzen). Vegetabilische Bronzen (Rosenkäferfarbe) sind Lacke, welche aus Rot- oder Blauholz-dekokten mittels geringer Mengen Karbolsäure oder Chlorzinn niedergeschlagen werden. Man sucht soviel wie möglich abzuschaben, zerstört die anhängende Substanz entweder mit Königswasser oder durch Verbrennen, unter Umständen unter Zusatz von Sodasalpeter, und ermittelt die Metalle in der Lösung. Oft genügt eine ausschließliche und direkte Einwirkung von

Salpetersäure, um zur qualitativen Prüfung hinreichenden Stoff in Lösung zu bringen.

Von **Fruchtsäften** spielt besonders der *Himbeersaft* eine bedeutende Rolle als Konsumtions- und Handelsartikel. Sie enthalten Frucht-, Trauben- und Rohrzucker, Äpfel-, Zitronen- und Weinsäure, Farb- und Pektinstoffe, endlich Salze in wässriger Lösung. Der Extraktgehalt der reinen Säfte variiert sehr je nach Fruchtgattung und Reife; selbstredend wirken auch klimatische und Bodenverhältnisse auf die Extraktbildung ein. Dasselbe gilt für Zucker und Säuren. Gartenhimbeeren sind ergiebiger als Waldhimbeeren.

Himbeeren geben 60—90% Saft. Der Saft enthält im Durchschnitt 4—6% Zucker, 1,5—2% freie Säure und 0,4 bis 0,6% Aschenbestandteile; Gesamtextrakt 9—10%. Der frisch gepresste Saft wird zum Vergären hingestellt, um Pektin- und Eiweißstoffe zu zerstören. Der vergorene, filtrierte Saft ist extraktärmer, als der frisch gepresste. Er wird meist mit Spiritus versetzt in den Handel gebracht; oft ist demselben Wasser, Essig, Weinsäure und Himbeeräther zugesetzt. Man prüft zunächst auf den Gehalt an freier Säure durch Titrieren der mit Tierkohle entfärbten Flüssigkeit mit Normalalkali oder Barytlösung (siehe Wein); jeder Kubikzentimeter entspricht 0,0675 g Äpfelsäure. Der konzentrierte Saft wird mit essigsaurem Kali versetzt; dieses ist ohne Einwirkung auf Äpfel- und Zitronensäure, bewirkt aber bei Gegenwart von Weinsäure einen weißen Niederschlag, welcher auf Zusatz von Alkohol sich schnell abscheidet. Alkohol und Fruchtäther sind im Destillat nachzuweisen. Spuren von Alkohol entstehen bei der Gärung, zumal wenn, um dieselbe zu beschleunigen, dem Saft Zucker zugesetzt wird. Da der Saft jedoch vor dem Filtrieren gewöhnlich einmal aufgeköcht zu werden pflegt, so wird der größte Teil desselben hierbei wieder verflüchtigt. Essigsäure erkennt man an der Ätherbildung beim Erwärmen des konzentrierten Saftes mit Alkohol und Schwefelsäure. Übrigens wird der rohe (ungezuckerte) Saft nur von groben und von Sachkennern gekauft, die sich in den meisten Fällen auf ihre Erfahrung und auf ihre Zunge verlassen können. Maßgebende Urteile über Fruchtsäfte lassen sich nur abgeben, wenn unzweifelhaft echte Säfte zu Kontrollvergleichen dienen können. — Mit Zucker eingekochter Himbeersaft (Sirup) kommt öfter zur Untersuchung. Als solcher kommen die elendesten Machwerke in den Handel, besonders werden in Selterwasserbuden und in obskuren Vorstadtlokalen etc. ausgezeichnet schlechte Sorten verabreicht. Sie sind mit Stärkezucker oder Zuckerrückständen eingekocht, mit Anilinrot oder Kochemille gefärbt, mit Weinsäure versetzt, mit Fruchtäther parfümiert

und enthalten oft von wirklichem Fruchtsaft keine Spur. Der Äther ist im Destillat zu entdecken; die Farbstoffe werden, wie beim Wein angegeben, ermittelt. Guter echter Himbeersirup erleidet beim Vermischen mit dem halben Volumen reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,125) auch nach halbstündigem Stehen keine Farbenveränderung, während gefärbter oder gefälschter Saft binnen wenigen Minuten hellrot bis gelb wird. Mit Anilinrot gefärbter Sirup, welcher gar keinen Fruchtsaft enthält, wird durch Ammoniak völlig entfärbt. Bleiessig entfärbt echten Himbeersaft vollständig unter Abscheidung eines dicken blaugrünen Niederschlages.

Die Ermittlung etwa vorhandenen Stärkezuckers geschieht durch Bestimmung des reduzierenden Zuckers direkt und nach geschehener Invertierung mittels FEHLINGScher Lösung. Die Invertierung des mit Wasser verdünnten Sirups geschieht durch halbstündiges Erhitzen im Wasserbade; die Flüssigkeit soll ungefähr 5% Zucker enthalten, für welche 1 g Salzsäure (25%) zur Inversion genügt. Nach der Invertierung ist zu neutralisieren. Zur Bestimmung des Zuckers müssen die Lösungen so weit verdünnt werden, daß sie nicht mehr als 0,5% Zucker enthalten. Geringe Mengen reduzierenden Zucker enthält jeder Himbeersaft: derselbe rührt her von der Einwirkung der Pflanzensäure auf den Rohrzucker (10—15%). Größere Mengen sind Beweise für Verwendung von Stärkezucker. Sehr gute Resultate liefert auch die Polarisation des Sirups vor und nach der Inversion. Der Sirup muß zu dem Zweck so weit mit Wasser verdünnt werden, daß er etwa 5% Zucker enthält, und ist mit Bleiessig zu entfärben. Saft, der mit Rohrzucker eingekocht ist, bewirkt eine starke Rechtsablenkung, die sich nach der Invertierung in Linksablenkung verwandelt. Ist jedoch Stärkezucker verwendet worden, so bleibt die Rechtsdrehung bestehen. Bei Verwendung von Gemischen wird die Rechtsdrehung dem vorhandenen Rohrzucker resp. dem aus ihm entstehenden Invertzucker entsprechend verringert. — Guter Himbeersirup enthält über 60% Zucker (66—72% Trockensubstanz). — Es kommt zuweilen vor, daß aus Zuckersäften, besonders wenn sie mit kristallisierenden Säuren (Zitronen-, Weinsäure) versetzt sind, z. B. aus Punschessenzen, Himbeersirup u. a. m., Rohrzucker massenhaft in feinen, dichten Nadeln auskristallisiert, oder sich in amorphen Krusten ausscheidet, ohne daß die Säfte nach gewöhnlicher Auffassung zu dick wären (also ca. 68% Zucker enthalten). Es fehlt hierfür vorläufig noch eine genügende Erklärung.

Kein Nahrungsmittel unterliegt mehr der Verfälschung, als der **Honig**. Die Hauptmasse desselben, 70—80%, besteht aus einem Gemenge von Frucht- und Traubenzucker (Invertzucker),

sehr geringen Mengen (2—6%) Rohrzucker und 10—15% Wasser; außerdem enthält er kleine Mengen Proteinkörper, Farbstoff, äußerst geringe Mengen freier Säure, Mineralbestandteile (0,1—0,15%), und ist bisweilen mit Wachskörperchen und Pollenkörnern mechanisch verunreinigt. Er reagiert schwach sauer, darf aber nicht sauer schmecken oder gar sauren Geruch verbreiten; Geschmack und Geruch müssen lieblich, blumenartig sein und lassen die Herkunft des Honigs deutlich erkennen. (Lindenblüten-, Fenchel-, Raps-, Klee-, Haidehonig.) Harzig riechender Honig ist minderwertig.

Zur Prüfung des Honigs auf mechanische Verunreinigung wird 1 Teil desselben mit einer Mischung von 2 Teilen Wasser und 4 Teilen Weingeist geschüttelt; man läßt 24 Stunden hindurch absetzen und prüft den Absatz, wenn einer entstanden ist, unter dem Mikroskop. Man wird Pollenkörner von Mehl- und Stärkekörnchen leicht unterscheiden können (Blaufärbung mit Jodwasser); Honig enthält nie Stärkemehlkörnchen. Dextrin ist in warmem Wasser löslich und wird durch Alkohol von neuem gefällt. Mineralische Beimengungen ergeben sich aus dem vermehrten Aschengehalt.

Die allgerneinste Fälschung ist die mit Kartoffelzucker. Fast sämtlicher Honig, der zur Zeit als „reiner Schweizerhonig“ verkauft wird, besteht zum größten Teil aus Stärkesirup (Syrop capillaire) und enthält nicht mehr als 10 bis höchstens 25% wirklichen Honig. Der Nachweis ist überaus einfach und wird durch Polarisation mittels Tierkohle entfärbter, 10prozentiger, wässriger Honiglösungen erbracht. Reiner Honig jeder Herkunft und jeden Alters bewirkt in einem WASSERLEINschen Apparat keine, oder doch nur eine äußerst geringe Linksdrehung (bis  $-1^{\circ}$ ). Die geringste Rechtsdrehung ist dagegen ein untrüglicher Beweis von Gegenwart von zugesetztem Stärke-zucker. — Bienen, welche mit Stärke-zucker gefüttert werden, sondern zwar wieder Stärke-zuckerhaltigen Honig ab, indessen findet eine derartige Fütterung nirgends statt, weil sie den Tod der Bienen nach sich ziehen würde.

Bisweilen soll jedoch der Honig auch mit Rohrzucker verfälscht werden. Man würde dieser Verfälschung durch Invertieren einer Honiglösung und Bestimmung des reduzierenden Zuckers in derselben und in gleich starker nicht invertierter Lösung nachzuspüren haben. Man erhitzt 2 ccm Honiglösung (1+2) mit 3 Tropfen Salzsäure (25%) und 40 ccm Wasser 30 Minuten lang im kochenden Wasserbade, neutralisiert und bringt auf 100 ccm. Die so invertierte Flüssigkeit wird mit FEHLINGscher Lösung titriert. Der Gehalt an vorhandenem Zucker beträgt im reinen Honig 70%, in Kunstprodukten viel weniger. Die Differenz zwischen präformiertem und invertiertem Zucker

beträgt bei reinen Honigsorten nie mehr als 8%, während solche bei Kunstprodukten (mit Rohrzucker versetzt) bis zu 45% beträgt.<sup>1</sup>

Sollte sich bei der Vorprüfung ein Gehalt an Dextrin herausgestellt haben, so ist die Invertierung durch sechsstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure (2%) unter Druck bei 110°, oder auch anderthalbstündiges Kochen der 10%igen Lösung mit 2%iger Salzsäure über freiem Feuer unter Anwendung eines Rückflufstrichters zu bewirken; die wässrige Lösung wirkt direkt rechtsdrehend.

Rohrzuckermelasse (Holländischer Sirup) erhöht den Aschengehalt des Honigs; Möhrensaft bewirkt Zunahme des Gehaltes an reduzierendem Zucker nach der Inversion und Verminderung des Linksdrehungsvermögens.

Ein Wasserzusatz ist durch Ermittlung der Trockensubstanz (bei 100°) festzustellen, welche im reinen Honig durchschnittlich 75% beträgt. Auch die Ermittlung des spezifischen Gewichtes kann von Belang für die Beurteilung des Honigs nach dieser Richtung hin werden. Sie geschieht, indem man den Honig in der gleichen Menge Wasser löst und die Lösung mittels Pyknometers prüft. Die erhaltenen Dezimalstellen sind zu verdoppeln. Reiner Honig hat ein spez. Gewicht von 1,415—1,440 (SCHMIDT).

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Stärkezuckers im Honig ist von E. SIEBEN<sup>2</sup> mitgeteilt worden. Er geht von der Erwägung aus, daß der Stärkezuckersirup durchweg folgende sehr gleichmäßige Zusammensetzung zeige:

21,70%	Traubenzucker
15,30%	Maltose
41,96%	Dextrin
20,10%	Wasser
0,30%	Salze.

Ebenso wäre für den Honig folgende Durchschnittsbeschaffenheit (für 60 Sorten) gefunden worden:

Durch Titrieren mit FEHLINGScher	34,71%	Traubenzucker
und SACHSSEScher Lösung ermittelt	39,24%	Lävulose
Nach dem Titrieren mit FEHLINGScher		
Lösung berechnet:	70,30%	Invertzucker
	1,08%	Rohrzucker
	75,02%	Gesamtzucker
	19,98%	Wasser
	80,03%	Trockensubstanz
	5,02%	Nichtzucker

Traubenzucker und Lävulose wurden in abweichenden Mengen gefunden, meist überwog die letztere. Es wurde ferner

<sup>1</sup> V. PLANTA, *Schweiz. Bienenztg.* Bd. 14. S. 187.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind.* 1884. Bd. VIII. S. 837.

ermittelt, daß, wenn je 5 g Honig in 100 ccm Wasser gelöst und mit 12 g reiner Pilshefe versetzt werden, sämtlicher Zucker binnen 2 Tagen bei Zimmertemperatur so vollständig vergoren war, daß die mit Thonerde geklärte und filtrierte Lösung vollständig inaktiv gegen polarisiertes Licht war, FEHLINGSche Lösung nicht reduzierte, auch dann nicht, nachdem sie mit Salzsäure (wie zum Invertieren) erhitzt worden war. Verdünnte Honiglösung, in welcher etwaige Spuren von Rohrzucker vorher in Invertzucker übergeführt und mit FEHLINGScher Lösung entfernt wurden, enthielt dann keine Substanzen mehr, welche, mit größeren Mengen Salzsäure erhitzt, Zucker oder andre Körper, die FEHLINGSche Lösung zu reduzieren vermögen, liefern, wogegen Stärkezuckersiruplösungen, ebenso behandelt, gegen 40% Traubenzucker liefern. Hierauf hat SIEBEN folgendes Verfahren gegründet: Es werden 14 g Honig in ca. 450 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm  $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zur Invertierung allenfalls vorhandenen Rohrzuckers  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade erhitzt, neutralisiert und zu 500 ccm aufgefüllt, so daß eine etwa 2% starke Zuckerlösung erhalten wird. Hiernit werden 100 ccm FEHLINGSche Lösung titriert, wozu bei einer Lösung von reinem Honig 23—26 ccm gebraucht werden. Nach dem erhaltenen Resultat werden 100 ccm FEHLING mit 0,5 ccm Honiglösung weniger gekocht, als zur Reduktion des Kupfers erforderlich wäre (größere Genauigkeit ist nicht nötig). Es wird durch ein Asbestfilter filtriert, heiß nachgewaschen, mit konz. Salzsäure bis zum deutlichen Umschlage der Flüssigkeit neutralisiert, noch  $\frac{1}{10}$  Vol. konz. Salzsäure zugesetzt, eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, mit konz. Natronlauge fast neutralisiert und zu 200 ccm aufgefüllt. 150 ccm des Filtrates (es scheiden sich beim Schütteln Salze aus) werden mit 120 ccm FEHLING und 20 ccm Wasser erhitzt; aus dem gewogenen Kupfer wird Traubenzucker nach ALLIHN berechnet. Bei reinem Honig werden höchstens 2 mg (meist gar kein) Kupfer im Asbestrohr gefunden. Bei Gegenwart von Stärkezucker von der vorbemerkten Beschaffenheit werden gefunden, wenn der Honig (mit 75% Gesamtinvertzucker) verfälscht war mit

5%	Stärkesirup:	20	mg	Kupfer
10%	"	40	"	"
20%	"	90	"	"
30%	"	140	"	"
40%	"	195	"	"
50%	"	250	"	"
60%	"	330	"	"
70%	"	410	"	"
80%	"	500	"	"

Die Methode ist somit geeignet, die geringsten Zusätze von Stärkezucker qualitativ wie quantitativ genau zu ermitteln. In manchen Jahren tritt an gewissen Pflanzen (besonders

gern an Pflaumen-, Kirschen-, Wallnufsbäumen, Eschen, Birken, Buchen und Koniferen) eine süßlich klebrige Ausschwitzung auf, welche als ein Stoffwechselprodukt von Schmarotzerpilzen aus der Gruppe der Pyrenomyceten aufzufassen ist und mit dem Namen *Honigtau* bezeichnet wird. Dieser Honigtau wird von den Bienen begierig eingetragen. Ein solcher Honig ist von gutem reinen Nektarhonig durchaus verschieden. Es fehlt der Blütengeruch, der Geschmack ist fade und schleimig, häufig (Koniferenhonig) harzig und kratzend. Ein solches Produkt ist minderwertig, wenn es überhaupt als Honig betrachtet werden darf, ebenso wie das Produkt, welches sich beim Füttern mit Rohrzucker ergibt, da in beiden Sorten die ursprünglichen Zuckerarten unverändert enthalten sind, während die Bestandteile des Nektars durch physiologische Prozesse im Leibe der Biene verändert und der Rohrzucker desselben zum größten Teil invertiert abgeschieden wird. Bienenzüchtern ist dieser Unterschied genau bekannt, während das große Publikum eine beklagenswerte Unwissenheit auf diesem Gebiete besitzt. — Honigsorten, welche mittels Honigtau erzeugt sind, zeigen (ebenso, wie diejenigen, welche mit Hilfe direkter Rohrzuckerfütterung erzeugt worden sind) bisweilen eine geringe Rechtsdrehung im Polarisationsapparat und geben beim Vermischen mit Alkohol dextrinartige Fällungen.<sup>1</sup> Auch an echten Blütenhonigsorten ist bisweilen eine geringe Rechtsdrehung beobachtet worden.<sup>2</sup> Diese Beobachtungen sind aber nicht geeignet, die oben gemachten Angaben zu erschüttern, da die Rechtsdrehung +1° WASSERLEIN nie erreicht, mit Stärkesirup gefälschte Honigsorten aber diesen Drehungsgrad ganz erheblich überschreiten, ferner, daß reine Honige, und zwar auch solche, die eine geringe Rechtsdrehung zeigen, nach dem Vergären keinerlei Substanzen zurücklassen, die optisch aktiv sind, wohl aber solche, die mit Stärkezucker versetzt worden sind, ebenso sind nach KLINGER die wässerigen Lösungen der aus reinen Honigen etwa erhaltenen Alkoholniederschläge optisch unwirksam.

Neuerdings ist über einen *Kunsthonig* berichtet worden, welcher von der Firma A. LYLE & Co. in London in den Handel gebracht worden ist.<sup>3</sup> Derselbe ist aus Rohrzucker bereitet, enthält Dextrose und Levulose, wie der echte Honig, aber keine Pollenkörner und keine Phosphorsäure, während Naturhonige 0,014—0,035%, Glukosemischungen angeblich 0,085—0,107% Phosphorsäure, welche in der Asche zu bestimmen sein würde, enthalten.

<sup>1</sup> AMTHOR, *Rep. anal. Chem.* IV. 361 und V. 163.

<sup>2</sup> KLINGER, *Rep. anal. Chem.* V. 166.

<sup>3</sup> *Rep. anal. Chem.* VI. 41.

### Kaffee.

Unter Kaffee versteht man den Samen des Kaffeebaumes (*Coffea arabica* L. Rubiaceae), eines 2,5—6 m hohen Baumes mit länglich ovalen Blättern, jasminartigen, büschelförmig angeordneten Blüten und kirschenförmigen, anfangs grünen, dann scharlachroten, zuletzt tief violett werdenden Früchten. Der Kaffeebaum ist in Äthiopien und Abessinien heimisch und von dort nach Ost- und Westindien verpflanzt worden (Plantagen). Die Erkennung und Wertschätzung der verschiedenen Handelsorten ist nicht Sache des Chemikers, obwohl eine genaue Kenntnis derselben ihm nur vorteilhaft sein kann. Der Kaffee wird nicht unmittelbar genossen, sondern vorher geröstet (gebrannt), gemahlen und mit Wasser abgebrüht. Entweder die geklärte Brühe, oder — im Heimatlande des Kaffees — die Brühe mit dem Kaffeepulver gemeinschaftlich dient dem Genuß.

Die Frucht des Kaffeebaums ist eine zweifächerige Steinbeere mit magerem Fruchtfleisch. Innerhalb desselben finden sich, umschlossen von der pergamentartigen Fruchthaut, sowie von der durch den Schlitz ins Innere des Samens eindringenden zarten Samenhaut umgeben, die beiden plankonvexen Samen, die Kaffeebohnen. Bisweilen entwickelt sich nur eine Kammer in der Frucht und es bildet sich in dieser ein fast runder oder eiförmiger Same aus (Perlkafee). Frucht und Samenschale werden von dem Samen getrennt, bevor er in den Handel kommt, nur von der zarten Membran bleiben Spreuschuppen übrig. — Durch langes Lagern wird jeder Kaffee besser. — Größe, Gestalt und Farbe der Kaffeebohnen sind aber mannigfaltig. Von grünem Kaffee nimmt man an, daß er unreif geerntet sei. Um dem Geschmack der Abnehmer zu entsprechen, wird der Kaffee vielfach künstlich gefärbt. Man bedient sich hierzu folgender Stoffe: Indigo, Ultramarin, Berlinerblau, Kurkuma, Bleichromat, Ockerfarben, Eisensalze, Gerbsäure, Graphit, Kohle; auch werden die Bohnen wohl mit Eisenpulver oder mit Bleikugeln durchgeschüttelt. Viele dieser Stoffe lassen sich mit kaltem Wasser abwaschen, andere gehen in Lösung. Man wird den Absatz zur Trockene bringen und ihn, sowie das Filtrat, wenn es gefärbt ist, jedes für sich untersuchen. Indigo wird von konzentrierter Kalilauge braun gelöst; in der sehr verdünnten Lösung wird durch Sauerstoffaufnahme die blaue Farbe allmählich wieder hergestellt; kochende Salpetersäure führt Indigo in Pikrinsäure über; von Chloroform wird Indigo nur wenig gelöst; übermangansaures Kalium bewirkt Entfärbung. Ultramarin wird von Salzsäure unter Entwicklung

von Schwefelwasserstoff zerstört. Berlinerblau wird von Oxalsäure gelöst, von Natronlauge zerstört. Metalle sind durch Auflösen in Salpetersäure mit den Spezialreagenzien nachzuweisen; Chromgelb wird in kaustischer Lage gelöst. In Ockerlösung wird man Thonerde nachweisen können. Kurkuma wird durch Borsäure zu erkennen sein. Mancherlei organische Stoffe werden sich dem Nachweis ganz entziehen. Bei der Behandlung eines wässerigen Auszuges roher Kaffeebohnen mit Ammoniak entsteht stets Grünfärbung, welche von der in den Bohnen enthaltenen Viridinsäure bewirkt wird.

Wiederholt ist glaubhaft mitgeteilt worden, daß Falsifikate aus Brotteig, Porzellanerde und anderen formbaren Stoffen in den Handel kämen. Es ist amtlich bekannt gemacht worden, daß Fabriken künstlicher Kaffeebohnen geschlossen worden seien, auch sind wiederholt Maschinen zur Herstellung künstlicher Kaffeebohnen patentiert worden. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, daß Verfälschungen des Kaffees nach dieser Richtung vorkommen und zu beachten sind. So grob die Täuschung, so leicht die Erkennung. Man lege die Bohnen in Wasser; echte Bohnen quellen auf, fangen unter günstigen Verhältnissen sogar an zu keimen, nachgemachte Bohnen zerfallen, oder werden weich und schmierig.

Der anatomische Bau der Kaffeebohne ist sehr einfach.



Fig. 63.  
Gewebeile der Kaffeebohne.

Das Gewebe der Samenlappen der Kaffeebohne besteht aus unregelmäßig begrenzten, vieleckigen, großlumigen Zellen, welche mit einer dunkelbraunen körnigen Materie und Fetttröpfchen erfüllt sind, und deren Wandungen braun, derb, von knotiger (korallenbandartiger) Beschaffenheit sind. Außerdem findet man Reste der feinen, innern, zwischen dem Bohnenriß hervorstehenden Samenhaut (Spren), welche durch keilförmige durchsichtige stark punktierte Zellen ausgezeichnet ist, die in der Mitte eine vielfach querdurchschnittene breite, dunkle Längsfurche zeigen. Das Gewebe lockert sich zwar etwas beim Rösten, auch verändert sich der Zellinhalt, indessen bleibt die Struktur durchaus erkennbar.

Die Bestandteile des Kaffees, Kaffein, Kaffeegerbsäure,

Proteinstoffe, Zucker, Holzfaser, Fett, ätherisches Öl, Salze und Wasser, erleiden beim Brennen (Rösten) Veränderungen. Das Kaffein wird zum Teil in Amidbasen verwandelt, die Gerbsäure bewirkt das Aufblähen der Bohne, ein Teil der Stickstoffsubstanz wird zerstört und entweicht mit den Wasserdämpfen, ein Teil des Zuckers wird zu Karamel, auch die Holzfaser wird verändert, aus dem Fette entwickelt sich das Aroma, welches von ätherischem Öl vervollkommenet wird, das Wasser geht fort, nur die Salze bleiben.

Die meisten und größten Verfälschungen finden mit gebranntem gemahltem Kaffee statt, und von diesen ist diejenige vornehmlich in Betracht zu ziehen, welche in der Vermischung desselben mit bereits ausgezogenem Kaffee besteht. Die ganzen Reste der Wiener Cafés, sonstiger Konditoreien, Hotels und Restaurants müssen, soweit sie nicht auf Schnupftaback verarbeitet werden, diesem Zwecke dienen. Hiergegen treten alle andern Fälschungen weit zurück. Die Ermittlung ist aber auch um so schwieriger, als hier das Mikroskop gar keine Unterstützung bietet, und Mittelzahlen nur eine beschränkte Anwendung finden können, weil die Fälschung sich oft nur in geringen Grenzen (10—20%) bewegt. Wenn man dazu bedenkt, daß je nach dem Grade der Röstung der Gehalt an löslichen Stoffen ziemlich erheblich variiert (von 25—35%), so wird es klar erscheinen, daß man oft sehr kritischen Fragen gegenüber gestellt werden kann.

Über die Ermittlung der chemischen Bestandteile wird weiter unten die Rede sein.

Die sonstigen Verfälschungen vollständig anzuführen, erscheint unmöglich, da mit jedem Tage neue Surrogate, welche Verwendung dazu finden, auftauchen. Bisher bekannt geworden ist die Verwendung von geröstetem Getreide, besonders Gerste, Lupinen, Eicheln, Zichorien, Löwenzahnwurzeln, Sackkaffee (den äußeren Hüllen der Kaffeefrucht), Runkelrüben, Möhren, Feigen, Erdmandel, Palmenkernen, Samen der *Cassia occidentalis* (Negrokaffee), Leguminosensamen jeglicher Art, Kastanien, Johanniskraut, Torf.

Eine allgemeine Vorprüfung besteht darin, daß man eine Prise des vorliegenden Mahlgutes auf Wasser wirft und beobachtet, wie dasselbe ganz oder teilweise schnell zu Boden sinkt und gleichzeitige Bräunung des Wassers verursacht. Von reinem Kaffee fällt nur ein äußerst kleiner Teil des feinsten Pulvers zu Boden, während der größte Teil der Masse, welche von ihrem eignen Fett und Ölgehalt umhüllt resp. durchdrungen ist, lange Zeit auf dem Wasser schwimmend bleibt, das letztere kaum schwach gelb färbend. Die meisten Surrogate dagegen fallen schnell zu Boden und färben das Wasser braun. — Ein

Teil der Surrogate, mit heißem Wasser behandelt, gibt ein Filtrat, welches durch Jodwasser gebläut wird. — Ein anderer Teil gibt ein Filtrat, welches durch Eisenoxydsalze blauschwarz gefärbt wird, während die Kaffeegerbsäure grünschwärze Färbung bewirkt, beides nur in sehr großer Verdünnung deutlich bemerkbar.

Die weitere Vorprüfung geschieht unter Anwendung des Mikroskopes. Für alle mikroskopischen Beobachtungen ist es nötig, sich selbst Probeobjekte und Zeichnungen zu vergleichenden Ermittlungen anzufertigen. Das beste Bild, die beste Beschreibung von fremder Hand leistet nicht das, was eigne Beobachtung bewirkt. Es kann sich daher hier nur um Angabe der charakteristischen Teile handeln, während die Verschaffung eines Gesamtbildes der einzelnen Kaffeesurrogate der Initiative des Untersuchers überlassen bleiben muß.

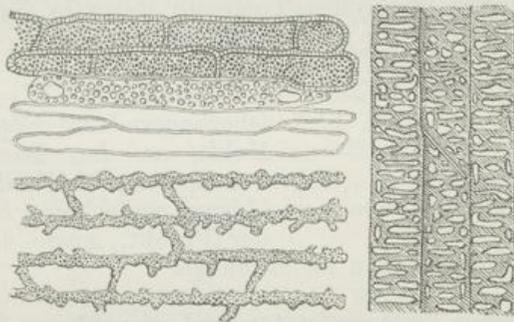


Fig. 64.  
Gewebeile der Zichorie.

Die *Zichorie* ist durch grob-zelliges, regelmässiges, glattwandiges Parenchym, durch langgestreckte, an beiden Enden zugespitzte Holzfasern, durch ästig verzweigte, mit körnigem Inhalt versehene Milchgefäße, besonders aber durch massenhaft vorhandene, getüpfelte resp. perforierte Gefäße des Holzes charakterisiert. Die Wurzel des *Löwenzahns* (*Leotodon Taraxacum* L. Compositae) zeigt ein ganz ähnliches Bild, wie die *Zichorie*, nur sind die Gefäße mit sehr schmalen, breiten Tüpfeln versehen (Leitergefäße) und es fehlen die Holzfasern.

Unter *Erdmandel* versteht man die Knollen von *Cyperus esculentus*, oder die unter der Erde reifenden Früchte, resp. Samen von *Arachis hypogaea* L., einer in den Tropen wachsenden Papilionacee. Die ersteren zeigen im Innern ein gleichartiges, grob-zelliges Gewebe, welches mit Stärkemehlkörnchen und Öltröpfchen erfüllt ist. Die Zellen sind fast regelrecht sechseckig.

Das Gewebe der äußeren Schichten (Rinde) besteht aus meist viereckigem, teils mit körnigem Inhalte versehenen, teils dunkelgefärbten, dickwandigen Zellen.

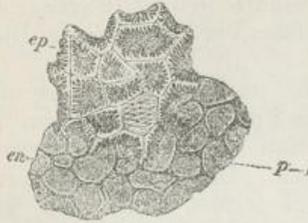


Fig. 63.

Samenhaut der Erdnufs.

*ep* Oberhaut der Außenseite, *en* Oberhaut der Innenseite, *p* Schwammparenchym zwischen beiden.

Auch die Samen der letztgenannten Pflanze sind stärke-mehl- und öereich. Besonders charakteristisch sind die lückenlos aneinander gefügten mit rotbraunem Inhalt erfüllten, scharfkantigen Zellen der Oberhaut der Samenhaut, deren nach innen zu verdickte Wände kammartig gezähnt sind. Der Erdmandelkaffee ist selbst meist schon verfälscht; er enthält die Röstprodukte der verschiedensten

Wurzeln und Früchte, selbst Torfreste sollen in ihm gefunden worden sein, ebenso wie in der Zichorie.

*Gerste* (Malzkaffee) ist an den wellenförmigen Wandungen der



Fig. 66.

Tafelzelle nebst bastartigem Organe aus der Gerstenspelze.

Oberhautzellen der Spelzen (siehe Mehl), an den Bastfaserzellen der Spelzen überhaupt, an den elegant vieleckigen Kleberzellen der Frucht, sowie an den vor-

handenen Stärkekörnchen zu erkennen.

*Eichelkaffee*, die gerösteten und gemahlene Samen verschiedener Querkusarten, zeigt das von Spiroiden durchzogene grofzellige, scharf- und glattkantige Gewebe der Frucht, welches mit verhältnismäßig grofsen, mit weiten Bauchrissen versehenen Stärkemehlkörnchen erfüllt ist. — Eichelschalen gewähren Steinzellen.

*Feigenkaffee*, die gerösteten Früchte des Feigenbaumes

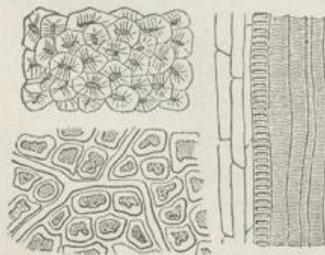


Fig. 67.

Gewebeteile der Feige.

(*Ficus Carica* L. *Moreae*), zeichnet sich aus durch feine Spiral- und Netzgefäßbündel, durch einzelne Haare der Oberhaut (werden oft durch Brennen und Mahlen zerstört), durch gabelästig im Parenchym verzweigte Milchgefäße und, wenn die Körnchen zermahlen sind, durch die Steinzellen derselben; außerdem finden sich sternförmige Drüsen von oxalsaurem Kalk.

*Johannisbrot, Karoben*, die Früchte der *Ceratonia Siliqua* L. (Caesalpinieae), zeigt in Teilen seiner lederigen Fruchthaut mit Spaltöffnungen versehenes Parenchymgewebe, dichte Gefäßbündel mit sehr langen, sehr feinumigen Bastfasern, Steinzellen, Spiroiden und sklerotische Elemente. In dem aus grofszelligem Parenchym bestehenden Fruchtfleisch finden sich merkwürdig gedrehte, faltige Massen (Schläuche) von rötlicher Farbe, die durch starke Kalilauge schön violett gefärbt werden und durchaus charakteristisch sind. Der Bau der Samen entspricht demjenigen der Leguminosen.

*Möhren*, die Wurzel der *Daucus Carota* L. (Umbelliferae), sowie *Runkelrüben*, die Knollen der *Beta vulgaris* L. (Chenopodiaceae, Zuckerrübenschnitzel), finden, geröstet, als Kaffee- und Zichoriensurrogate Verwendung. Beide zeigen eine grofszellige und starkwandige Korkgewebeschiebt, ein grofszelliges, dünnwandiges Parenchym, in welchem sehr grofse, weitmaschige Netzgefäße zerstreut liegen. Die Runkelrübe enthält außerdem noch grofse Holzfasern, die Möhre — natürlich nur im frischen Zustande — äufserst kleine gelbe Farbstoffkörperchen.

Die Samen der *Leguminosen* und *Papilionaceen* sind fast alle übereinstimmend gebaut (siehe S. 100). Man kann die Gröfse ihrer Pallisadenzellen als vergleichendes Merkmal benutzen. J. MOELLER<sup>1</sup> gibt folgende Mefswerte in Mikromillimetern an:

	Länge:	Breite:		Länge:	Breite:
Soja	60	15	Wicke	75	6
Linse	40	6	Erbse	100	12
Bohne	45	15	Lupine	120	15
Cicer	100—300	25	Saubohne	150	12
Cassia	60	6	Parkia	150	15
Astragalus	150	20	Canavalia	240	20

Die Samen der *Cassia occidentalis*, der *Mogdad-* oder *Negrokafee*, zeichnen sich durch den Bau ihrer Umhüllungshaut aus. Diese erscheint blank und glänzend, in Querschnitten mosaikartig, in Längsschnitten radiär gestreift (nach unten verdickte Pallisadenzellen). Die Masse des Samens selbst besteht aus Parenchymzellen, welche von innen nach außen kleiner werden, sehr derbe Wände haben und mit einem feinkörnigen, braunen Inhalte versehen sind; der Zell-

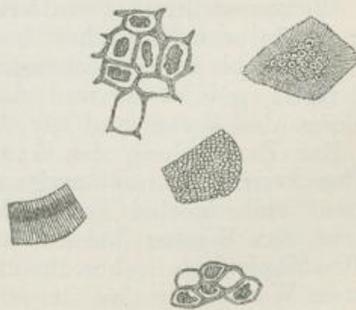


Fig. 68.  
Gewebeteile des Mogdadkaffees.

<sup>1</sup> *Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel a. d. Pflanzenreich.*

inhalt nimmt von innen nach außen zu. Die Trägerzellen sind spulenförmig, derbwandig, so breit als hoch.

*Sudankaffee* sind die gerösteten Samen der *Parkia africana* R. Br. und der *P. biglobosa* Bartl. Deren Parenchym ist zartwandig, ihre Trägerzellen sind ohrmuschelförmig und von rotbraunem Inhalt erfüllt.

*Schwedischer Kontinentalkaffee* besteht aus den gerösteten Samen der Kaffeewicke (*Astragalus balticus* L.) Die Trägerzellen sind durch zierliche Leisten eingefasst. Das Parenchym ist klein- und zartzellig, die Zellen enthalten Proteinkörper.

Die vier letztgenannten Samen, sowie auch die Lupinen, enthalten keine Stärke.

*Sacca-* oder *Sultankaffee* heißen die Hülsen der Kaffeefrucht, welche die Samen einschließen. Gebrannt und geröstet wird er selber verfälscht und dient seinerseits wieder als Verfälschungsmittel des Kaffees. Wir hatten vor einigen Jahren ein Präparat unter den Händen, welches den Namen Mokka-saccakaffee führte und aus gemahlenem Schiffszwieback, geröstetem Korn und einer gerösteten Frucht oder Knolle mit großzelligem Parenchym bestand. Die Fruchtschale besteht aus folgenden Schichten: der Oberhaut, welche aus tafelförmigen rechteckigen Zellen besteht; dem aus unregelmäßig vieleckigen, durch Öffnungen unterbrochenen Zellen gebildeten Parenchym; dem mit bastfaserartigen langgestreckten Zellen bestehenden Prosenchym; einer Schicht Tracheiden; einer Schicht abrollbarer Spiralgefäße; einer Schicht schlauchartiger Bastfasern; einer Schicht elliptischer Zellen, welche mit feinen Kristallen von oxalsaurem Kalk dicht gefüllt sind. Diese Zellen resp. deren Inhalt finden sich auch in der gerösteten und gemahlten Fruchtschale. Sacca-kaffee enthält Kaffein.

Wenn man durch die mikroskopische Untersuchung irgend eine Direktive erhalten hat, beginnt man mit der chemischen. Diese hat sich zu erstrecken auf die Ermittlung des Extraktes, des fertig gebildeten und des durch Inversion entstehenden Zuckers, des Fettes und der Asche.

Zur Ermittlung des Gesamtextraktes zieht man 15 g Kaffee zweimal hintereinander mit je 250 ccm Wasser aus. Man bedient sich hierbei einer kleinen „Wiener“ Kaffeemaschine, welche das Wasser durch Dampfdruck empor treibt und den Kaffee deplaziert; schon beim ersten Durchtreiben laufen die letzten Wasserteile fast ungefärbt durch den Kaffee. Der so extrahierte Kaffee wird in seinem mit Filter und Sieb verschlossenen Aufnahmegefäß vorgetrocknet, dann ausgeschüttet, bei 110° getrocknet und gewogen. Die Extraktmenge ergibt sich aus der Gewichts-differenz und beträgt bei reinem Kaffee

durchschnittlich 25% (bei Zichorie 65 bis 70, bei Getreide 30 bis 33, bei Feigenkaffee 70 bis 75%, bei Mischungen entsprechende Durchschnittsprozente).

Die Aschenbestandteile werden durch Verbrennen von 5 g in einer tiefen Platinschale erhalten. Sie betragen für Kaffee höchstens 3,5%, für Zichorie 5%, für Getreide 2,5 bis 3%, für Feigenkaffee 3,5%, für ausgezogenen Kaffee 1,5 bis 2%, für Saccakaffee 5–7%.

Der Kaffee ist ausgezeichnet durch das Fehlen fertig gebildeten Zuckers (höchstens 0,5%), wogegen die Zichorie fast zu einem Dritteile der löslichen Substanz aus fertig gebildetem Zucker besteht. (Geröstetes Getreide enthält ebenfalls wenig Zucker, Feigenkaffee enthält 30–40%.) Die Bestimmung des Zuckers erweist sich mithin als ein sehr geeignetes Erkennungsmerkmal für reinen Kaffee und kann unter Umständen zur annähernden quantitativen Ermittlung der Fälschungsobjekte dienen. Diese Bestimmung wird ergänzt und kontrolliert durch eine zweite Bestimmung derjenigen Zuckermenge, welche durch Behandlung des Kaffees mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Dieselbe beträgt für Kaffee 25% (für Zichorie 22%, für Getreide 75%, für Mischungen entsprechende Durchschnittsprozente, KRAUCH).

Die Bestimmung des Zuckers im Extrakte geschieht in einem gewogenen oder gemessenen Teile der auf 500 ccm gebrachten Abkochung durch Eindampfen desselben im Wasserbade, Ausziehen mit Alkohol (90%), nochmaliges Eindampfen, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, Entfärben mit Tierkohle und Titrieren mit FEHLINGScher Lösung nach SOXHLET.

Die Überführung des verwandlungsfähigen Teiles der Kaffeesubstanz selbst geschieht folgendermaßen. 3 g Kaffee werden mit 100 ccm Wasser 4 Stunden bei 3 Atmosphären in Druckflaschen oder geeigneten Apparaten behandelt, die Lösung heiß durch ein Asbestfilter filtriert, heiß ausgewaschen. Das Filtrat, auf 200 ccm gebracht, wird mit 20 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden in offenem Gefäß im Wasserbade digeriert, nach dem Erkalten mit Natronlauge versetzt bis zur schwachalkalischen Reaktion, auf 250 oder 500 ccm gebracht und hierin der Zucker wie oben bestimmt.<sup>1</sup>

Eine entsprechende Berechnung würde sich unter Annahme von Normativzahlen ausführen lassen. Würde man als Gewicht des Extraktes für Kaffee 30% und für Zichorie 70% zu Grunde legen, so würde man, nachdem letztere durch das Mikroskop erkannt und 40% Extrakt gefunden worden wäre, anzusetzen haben:

<sup>1</sup> Vereinbarungen bayer. Chemiker.

$$\begin{aligned} 70 - 30 &= 40 \\ 40 - 30 &= 10 \\ 40 : 10 &= 100 : x (= 25). \end{aligned}$$

Demnach wäre der Kaffee mit 25% Zichorie vermischt gewesen. In ähnlicher Weise würde die Berechnung für Zucker auszuführen sein.

Ein sehr wesentliches Beurteilungsmaterial liefert auch der Fettgehalt. Kaffee enthält 13–16% durch Äther extrahierbares Fett, während alle Surrogate viel weniger (durchschnittlich 1,5–3%) enthalten.

Wenngleich auch auf die Bestimmung des Kaffeeins ein allzu großes Gewicht nicht zu legen sein dürfte, so wird sie doch bisweilen, besonders bei havarierten Sendungen, verlangt und deshalb möge auch eine einfache und expeditiv Methode hierfür mitgeteilt werden. Man mischt 50 g fein zerriebenen Kaffee mit 2 g Kalk und 8 g Magnesia und soviel Wasser, dass ein steifer Brei entsteht. Derselbe bleibt 24 Stunden stehen und wird dann im Wasserbade ausgetrocknet. Die grün gefärbte Masse wird zerrieben und in einem kleinen Scheidetrichter, vor dessen Öffnung man Glaswolle legt, mit Chloroform deplaziert. Der nach dem Verdampfen bleibende fett-, wachs- und kaffeinhaltige Chloroformrückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, durch ein genässtes Filter gelassen, konzentriert und zur Kristallisation hingestellt. Man erhält so das Kaffeein vollständig in großer Reinheit. Kaffee pflegt durchschnittlich 1% Kaffeein zu enthalten.

Wir wollen zum Schluss erwähnen, dass es in der Hauptsache gleichgültig erscheinen könnte, womit die Fälschung im bestimmten Falle ausgeführt sei, wenn nur ermittelt wird, dass überhaupt eine solche vorliegt, und bis zu welcher Höhe. Dem ist aber nicht so. Wir haben mehrmals erlebt, dass auf Einwand des Verteidigers die Freisprechung des Angeklagten erfolgte, weil die Art der Verfälschung nicht mit Bestimmtheit angegeben werden konnte.

### Thee.

Unter Thee versteht man die durch eigentümliche Behandlung getrockneten resp. gerösteten Blätter des Theestrauches (*Camellia Thea* Link, Ternstroemiaceae) und dessen Varietäten. Es existiert eine große Anzahl von Handelssorten, die sich durch ihr Äußeres recht gut voneinander unterscheiden, in der Hauptsache aber nur zwei große Gruppen, grünen und schwarzen Thee, bilden.

Der anatomische Bau des Theeblattes ist so charakteristisch, daß dasselbe kaum mit den Blättern anderer Pflanzen verwechselt werden kann. Es ist 2—12 cm lang, länglich, in eine Spitze ausgezogen, am Grunde in einen kurzen Stiel verschmälert, buchtig und abstehend sägezählig. Aus dem starken Mittelnerv entspringen in weiten Intervallen in einem spitzen Winkel, der sich namentlich bei ältern Blättern dem rechten nähert, Seitennerven, welche sich in Eindrittelentfernung vom Blattrande nach oben wenden, ineinander eingreifen und so ein großmaschiges, stark ausgeprägtes Netz bilden, dessen einzelne Teile sich der quadratischen Form nähern, und dessen äußere Begrenzungslinie sich in Eindrittelentfernung parallel dem Blattrande entlang zieht. In und neben den Netzmaschen befinden sich unregelmäßig verzweigte Nebennerven.



Fig. 70.  
Theeblatt.

Um zu prüfen, ob Thee mit Blättern fremder Pflanzen vermischt ist, wird er aufgebriht; die aufgeweichten Blätter werden, auf eine Glastafel gelegt und auch gegen Licht gehalten, betrachtet. Als Verfälschungen werden angegeben die Blätter des Kaffeebaumes, der Rose, der Erdbeere, der Schlehe, des Weidenröschens, der Esche, doch paßt auf keins derselben die vorstehende Charakteristik, und würde jedes bei sorgfältigem Durchsuchen der Theemasse leicht zu erkennen sein. Nur in seltenen Fällen wird man genötigt sein, mikroskopische Präparate zur

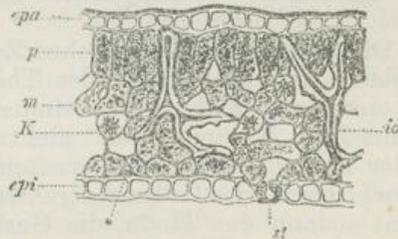


Fig. 69.

Querschnitt durch das Theeblatt.

*epa* äußere, *epi* untere Oberhaut, *st* Spaltöffnung, *p* Palisadenschicht, *m* Mesophyll mit Kristalldrüsen *K*, *id* Idioblast,  
\* Querdurchschnitt eines Idioblastenzweiges.

Diagnose des Theeblattes oder einer vermuteten Fälschung anstellen zu müssen. Auch diese bieten überaus charakteristische Kennzeichen dar. Während die Epidermis der Blattoberfläche aus einem ununterbrochenen Gewebe kleiner wellenwandiger Zellen besteht, ist dasjenige der Epidermis

der unteren Blattfläche grofszelliger, von zahlreichen zweizelligen breitelliptischen Spaltöffnungen durchsetzt und mit einzelligen, der Blattfläche anliegenden, derbwandigen Haaren dicht besetzt. Ein Querschnitt durch das Blatt zeigt unter der kleinzelligen Epidermis der oberen Blattfläche eine mit Chlorophyll — bei schwarzem Thee mit einer braunen Masse — erfüllte Schicht zartwandiger Pallisadenzellen. Das dieser folgende, die Hauptmasse des Mesophylls bildende Schwammparenchym ist durchsetzt von Kristalldrüsen von Calciumoxalat, sowie von ganz eigentümlich polypen- oder gabelförmig gestalteten, völlig isolierten Steinzellen (Idioblasten), welche durchaus charakteristisch für das Theeblatt sind, weil diese, welche übrigens fast in jedem mit Kalilauge auf dem Objektträger schwach erwärmten, der Mitte des Blattes entnommenen Partikelchen zu finden sind, in keinem einzigen, dem Theeblatt ähnlichen, fremden Blatte vorkommen. Die Blattnerven bestehen natürlich aus derben Spiralgefäfsen.

Im übrigen gilt vom Thee dasselbe, was vom Kaffee gesagt ist. Viele tausend Zentner von ausgebrühten Theeblättern wandern aus Cafés, Theehäusern und -buden, Hotels und Restaurants in spekulative Hände, welche dieselben künstlich wieder auffrischen und mit andrem Thee vermengt von neuem unter das Publikum bringen. Ein solcher Betrug kann nur durch die chemische Analyse ermittelt werden. Die mittlere Zusammensetzung eines guten reinen Thees ist folgende:

15,5%	Eiweifsstoffe	16,5%	Farb- und Gerbstoff
2,0 "	Thein	37,5 "	Cellulose
5,5 "	Fett und Harz	5,5 "	Mineralbestandteile
5,5 "	Gummi und Dextrin	11,5 "	Wasser
		0,5%	ätherische Öle.

Eine wesentliche Differenz in der chemischen Zusammensetzung zwischen den beiden Hauptgattungen des Thees findet nicht statt. Auch die einzelnen Handelssorten sind durch bestimmte Prozentzahlen einzelner Komponenten nicht charakterisiert. Man geht bei der Prüfung des Thees zunächst von der Bestimmung der Feuchtigkeit, des Gesamtextraktes und der Asche aus und bestimmt sodann das Thein, die Gerbsäure, das Fett und den im Wasser löslichen Teil der Asche.

Der Wassergehalt wird durch Trocknen von ca. 10 g Thee bei 100° ermittelt, der Extraktgehalt genau so, wie bei Kaffee angegeben ist, in einer „Wiener Maschine“, und wägt man den getrockneten Rückstand. Echter schwarzer Thee ergibt durchschnittlich 40%, echter grüner 35% Extrakt. Unter Berücksichtigung dieser Zahlen würde man, wenn man annimmt, dafs durch ein- bis zweimaliges Abbrühen ausgezogener Thee etwa noch 10% Extraktstoffe enthält, recht gut den Grad einer Verfälschung berechnen können.

Anders liegt die Sache, wenn das entzogene Extrakt durch ein andres wieder ersetzt worden ist. Nach Mitteilungen von J. M. EDER geschieht dies durch Zusatz von Katechu oder Blauholzextrakt. Es ist jedoch unmöglich, durch diese Stoffe auch nur 10% des entzogenen Extraktes zu ersetzen, denn ein solcher Thee würde total ungenießbar sein. Man erkennt Katechu in dem durch Bleiessig heiß gefällten, resp. geklärten und filtrierten Dekokt (1:100) durch Silberlösung. In reiner Theelösung entsteht ein unbedeutender grauschwarzer Silberniederschlag, während in katechuhaltiger Lösung ein dicker, flockiger, gelbbrauner Niederschlag entsteht. Eine kampescheholzextrakthaltige Lösung wird durch gelbes chromsaures Kali schwarzblau gefärbt.

Die Ermittlung des Aschengehaltes geschieht durch Verbrennen einer vorher bei 110° getrockneten, zerriebenen, gewogenen Menge Substanz (5—6 g), am besten in Muffel oder in weiter Platinschale. Der Aschengehalt darf nicht unter 3% und nicht über 7% (meist 5%) betragen, wovon etwa die Hälfte in Wasser löslich. In Salzsäure unlöslich darf höchstens 1% bleiben.

Diese beiden Bestimmungen genügen weitaus in den meisten Fällen.

Wir halten es für unerlässlich, auch den Theeingehalt unter allen Umständen zu bestimmen, da in mittelgroßen Blättern derselbe viel konstanter ist, als gewöhnlich angenommen zu werden pflegt. Man verfährt dazu folgendermaßen. Thee wird mit seinem vierfachen Gewichte kochenden Wassers in einer „Wiener Kaffeemaschine“ deplaziert. Der Auszug wird mit soviel Kalkhydrat versetzt, als der Thee wog, und eingetrocknet. Der Rückstand wird zerrieben und mit Chloroform in einem Extraktionsapparate erschöpft. Das letztere wird durch Abdampfen oder Abdestillieren entfernt, der Rückstand wird mit wenig kochendem Wasser aufgenommen, die Lösung durch ein benähtes Filter geschickt und zur Kristallisation gebracht. Man wird durchschnittlich gegen 2% Thein erhalten.

Die Bestimmung des Fettes (Harz, Wachs, Chlorophyll) geschieht durch Ausziehen mit Äther und Eindampfen, resp. Austrocknen des Auszuges, ergibt aber kein wesentliches Moment zur Erkennung einer Verfälschung. Der Fett-, Harz- u. s. w. -gehalt schwankt zwischen 2—6%; der schwarze Thee ist harzreicher als der grüne.

Ein größeres Gewicht wird auf die Bestimmung der Gerbsäure gelegt. Der Gehalt an derselben schwankt zwischen 15—20%. Man verfährt hierbei nach der Methode von GAUTIER, indem man eine Theeabkochung (5:300) mit einer verdünnten Lösung des essigsauren Kupfers (1:25) versetzt, den Niederschlag in Salpetersäure löst, eindampft, glüht und das Kupfer-

oxyd zum Wägen bringt. 1 g Kupferoxyd entspricht 1,306 g Gerbsäure.

Grüner Thee wird mannigfach gefärbt. Die Färbung geschieht größtenteils mit Indigo, auch wohl mit Berliner Blau, und ist zu entdecken wie beim Kaffee angegeben. — Oft wird *havariertes* Thee, welcher sich durch einen verhältnismäßig hohen Chlornatriumgehalt von andern unterscheidet, sowie Theegrus, angeblich zum Zwecke der Kaffeeinfabrikation, zu billigeren Preisen verkauft. *Lie-tea* ist, wie der Name sagt, Surrogat, enthält aber neben Gummi und Staub Bruchstücke des echten Thees. *Ziegel-* oder *Bachsteinthee* ist komprimierter Thee, welcher von sehr verschiedener Güte ist. In Leipzig und Hamburg wird zur Zeit ein derartiger Thee verkauft, welcher an Geschmack, Arom und Gehalt viele der bessern Theesorten weit übertrifft und 2,6% Thein enthält.

*Kroatischer Thee* sind die Blätter des *Lithospermum officinale* L. Dieselben haben im getrockneten Zustande das Ansehen des schwarzen Thees und gewähren einen goldgelben Aufguß von theeähnlichem Arom.

### Kakao.

Die Kenntnis der Kakaopräparate ist durch die, auf Anregung des Vereins analytischer Chemiker und der Vereinigung deutscher Chokolade-Fabrikanten entstandene preisgekrönte Schrift des Dr. PAUL ZIPPERER<sup>1</sup> wesentlich gefördert worden. Wenngleich auch manche Punkte, insbesondere die Unterscheidung der einzelnen Handelssorten, noch nicht hinreichend aufgeklärt sind, so bietet doch die genannte Schrift soviel Anregung zum Weiterforschen, daß es Unrecht sein würde, am Eingange dieses Artikels nicht auf dieselbe hinzuweisen. Auch im Verlauf desselben werden wir mannigfach auf jene Schrift Bezug nehmen.

Man versteht unter Kakao die von Keimen und Schalen befreiten, durch mechanische Mittel zerkleinerten und zur festen Masse wieder zusammengeschnittenen inneren Teile der gerösteten Kakaobohnen. Von letzteren existieren viele Handelssorten, welche sich jedoch weder im Bau noch in der chemischen Zusammensetzung wesentlich voneinander unterscheiden. ZIPPERER hat den Versuch gemacht, für eine Anzahl von Handelssorten bestimmte Unterscheidungsmerkmale (Form und Gestalt, sowie Maß und Gewicht der Bohne, Farbe und Beschaffenheit

<sup>1</sup> *Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate.* Hamburg u. Leipzig 1887.

der Schalen und der Kotyledonen) aufzustellen und glaubt im besonderen solche in der Menge und der Farbe der Pigmentzellen gefunden zu haben. Indessen ist gerade das letztere von L. HARTWICH<sup>1</sup> auf das bestimmteste bestritten und widerlegt worden. Dagegen hat ZIPPERER die von TROJANOWSKY<sup>2</sup> zuerst angegebenen Reaktionen gewisser Chemikalien auf wässrige Kakaoauszüge von neuem geprüft, für richtig befunden und auf eine große Anzahl neuer Handelssorten ausgedehnt. Während mit Bezug auf letzteres auf die ZIPPERERSCHE Originalarbeit verwiesen werden muß, möge die nachfolgende Tabelle das Ersterwähnte reproduzieren.

## Gerottete Sorten:

	Puerto Cabello	Carracas	Ariba	Machala	Surinam
Bohne:	groß, eirund, wenig abgeplattet	stark konvex.	Groß, mit ungleichen Umrissen	Flach, mit unregelmäßigen Umrissen	Groß
Schalen:	Gelber Ockerüberzug	Rotbrauner mineral. Überzug	Hellgelbbraun, mit min. Überzug	Schmutziggelbbraun	Graubraun
Kotyledonen:	Außen und innen rötlichbraun	Außen und innen rötlichbraun	Nach der Mitte zu weniger gefärbt	Außen tief schwarzbraun innen heller	Dunkelrotbraun
Durchschnittsmaß:	24 mm Länge 15 mm Breite 8 mm Dicke	23 mm Länge 15 mm Breite 8 mm Dicke	24 mm Länge 15 mm Breite 6 mm Dicke	22 mm Länge 13 mm Breite 5 mm Dicke	23 mm L. 12 mm B. 6 mm D.
Gewicht:	20 Samen = 25 g	20 Samen = 35,5 g	20 Samen = 34,5 g	20 Samen = 23,5 g	20 Samen = 33 g

## Ungerottete Sorten:

	Port au Prince	Trinidad
Bohne:	Flach, eiförmig	Sehr groß, breit und platt
Schalen:	Hellbraun	Hellbraun, leicht abspringend
Kotyledonen:	Gleichförmig schwarzbraun	Innen schwarzbraun
Durchschnittsmaß:	23 mm L., 14 mm Br., 4 mm D.	25 mm L., 18 mm Br., 4 mm D.
Gewicht:	20 Samen = 25,8 g	20 Samen = 35 g.

<sup>1</sup> Arch. Pharm.<sup>2</sup> Beitrag zur pharm. u. chem. Kenntnis des Kakao. Dissert. 1875.

Nach TROJANOWSKYS Vorschrift werden 2 g Kotyledonenpulver (mit Ätherzusatz leicht herzustellen) mit 2 g Zuckerpulver verrieben, mit 30 ccm Wasser übergossen, 24 Stunden stehen gelassen und abfiltriert. Dem Filtrat werden einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt.

I. Die ersten Tropfen der Säure bringen keine Veränderung hervor: Carracas, Puerto Cabello, Surinam.

1. Man setze zu einer neuen Portion der Lösung schwefelsaures Kupferoxyd.
  - a. Die Flüssigkeit färbt sich unter Trübung mehr blau, beim Kochen grün unter Abscheidung blauer Flöckchen: Carracas.
  - b. Die Flüssigkeit färbt sich grün, blauer Niederschlag, beim Kochen die Flöckchen mehr braun: Puerto Cabello, Surinam.
2. Man fügt einer neuen Portion Salpetersäure hinzu:
  - a. keine Reaktion: Surinam.
  - b. gelblich werdend: Puerto Cabello.

II. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz der ersten Tropfen Säure mehr oder weniger lebhaft himbeerrot, nach Zusatz der ganzen Portion Säure trübe braun, endlich schwarzbraun.

1. Man versetzt mit salpetersaurem Silberoxyd:
  - a. Weisse Fällung: Para, Guayaquil, Trinidad, Ariba, Port au Prince.
  - b. Grauvioletter Niederschlag, die Flüssigkeit, in der er suspendiert, ist:
    - $\alpha$ . farblos: Domingo.
    - $\beta$ . rötlich: Bahia.
    - $\gamma$ . blauviolette Flocken in rosagefärbter Flüssigkeit: Martinique.
2. Wieder eine neue Portion versetzt man mit essigsaurem Blei:
  - a. hellbräunliche Flöckchen; Flüssigkeit rötlich: Para.
  - b. weisse Flöckchen; Trinidad, Guayaquil, Ariba, Port au Prince.
3. Man versetze mit Zinnchlorür; rosa Niederschlag, Flüssigkeit ebenso gefärbt:
  - a. beim Kochen heller werdend: Guayaquil.
  - b. beim Kochen schwach violett: Trinidad.
  - c. beim Kochen feuerrot: Port au Prince.
4. Man versetze eine neue Portion mit salpetersaurem Quecksilberoxydul; rosa Fällung, welche beim Kochen beständig ist: Ariba.

Obwohl einzelne Sorten (Carracas, Sokonusko) als besonders bevorzugte gelten und als Handelsware den höchsten Preis haben, gibt der Fabrikant diesen keineswegs überall den Vorzug,

sondern wählt, nachdem er mit verschiedenen Sorten Probeversuche gemacht hat, diejenigen für seinen Jahresbedarf aus, welche seinem individuellen Geschmack am meisten zusagen. Durch passende Mischung verschiedener Sorten wird dem fertigen Produkt ein abgerundeter Geschmack erteilt. So z. B. haben die feinsten Sorten einen säuerlichen Geschmack, während minder gute Sorten scharf, andre sehr bitter und wieder andre erdigtrocken schmecken. Diese verschiedenen Geschmacksarten lassen sich aber durch passende Mischungen kompensieren, so daß der Fabrikant, welcher den Geschmack seiner Abnehmer kennt, einen immer gleichen Durchschnittsgeschmack zu erzielen weiß.

Unter den innern Theilen der Kakaobohne versteht man ausschließlich die durch die eingedrungene feine innere Haut der Samenhülle vielfach zerklüfteten Samenlappen. Die spröden, papierartigen Schalen (Hülsen), von welchen die Bohnen ursprünglich umgeben sind, werden als Abfallsstoff unter dem Namen Kakaothee billig verkauft. Die Keimchen, welche durch die Schälmaschine mit den Schalen zugleich, aber getrennt von diesen, abgesondert werden und denen ebenso, wie den Schalen selbst, mehr oder wenige Reste der eigentlichen Bohnensubstanz anhängen, dienen zur Fabrikation minderwertiger Kakao's, die ihrerseits wieder zu geringern Schokoladen verarbeitet werden.

Die Kakaobohnen (Samen) kommen nicht so, wie sie dem Mus der Frucht entnommen werden, in den Handel; sie werden vielmehr vorher Operationen ausgesetzt, welche sie vor leichtem Verderben schützen sollen. Man unterscheidet hiernach gerottete und ungerottete Bohnen (to rot, faulen). Behufs des Rottens werden die Bohnen eingegraben, oder zu Haufen aufgeschüttet, mit Blättern bedeckt und mehrere Tage der Sonnenwärme ausgesetzt. Unter lebhafter Erwärmung wird so eine Art von Gärung eingeleitet, zugleich wird die Keimfähigkeit der Samen angeregt. Nach erfahrungsgemäßer Zeitdauer werden die Bohnen herausgenommen, auf der Erde ausgebreitet und nun schnell an der Sonne getrocknet. Wenn durch die Gärung ein vorgeschrittenes Keimstadium erzielt werden sollte, so wird durch die Unterbrechung desselben in Verbindung mit scharfem Trocknen die Vernichtung weiterer Keimfähigkeit um so sicherer erreicht. Ganz dasselbe tritt aber auch ein, wenn die frischen Samen langsam an der Sonne getrocknet werden (ungerottete Bohnen). Die wichtigste Veränderung aber, die während des Rott- und Trockenprozesses innerhalb der Bohnen vor sich gegangen ist, ist die, daß die vorher farblosen Kotyledonen nunmehr braun oder violett geworden sind und der sehr bittere Geschmack einem lieblich mild-aromatischen Platz gemacht hat.

Eine weitere Veränderung erleiden die Bohnen bei dem nun folgenden Rösten, welches am besten mittels gespannter Dämpfe bei einer Temperatur von 130° ausgeführt wird.

Folgende kleine Tabelle (aus ZIPPERERS Analysen) zeigt die Zusammensetzung einiger gerösteter Kakaosorten (ohne Schale):

Sorte:	Guayaquil	Carracas	Puerto Cabello
Wasser:	6,25	7,48	6,58
Fett:	52,09	49,24	48,40
Kakaogerbsäure, Zucker und Phlobophene:	7,84	6,85	8,25
Theobromin:	0,31	0,5	0,52
Cellulose und Proteinstoffe:	18,17	22,16	21,21
im Verhältnis:	6 : 1 Protein Cellulose	7,7 : 1 Protein Cellulose	8 : 1 Protein Cellulose
Asche.	3,75	3,92	4,08

Gleichzeitig mögen einige Analysen von Kakaoschalen folgen:

Sorte:	Carracas:	Trinidad:
Wasser:	11,90	13,05
Fett:	4,15	4,75
Kakaogerbsäure, in 80% Alkohol löslich:	3,80	4,87
Theobromin:	0,30	0,40
Gesamtstickstoff:	2,25	2,13
Cellulose:	17,99	18,04
Asche:	16,73	7,78

Bei der Prüfung des Kakao, als welcher fortan nur das geröstete, geschmolzene resp. gemahlene Präparat des Handels zu verstehen ist, wird bisweilen nur eine Bestimmung des Fettes und der Asche gewünscht, unter Umständen ist aber die quantitative Ermittlung aller Einzelbestandteile geboten.

Der chemischen Prüfung hat überall eine mikroskopische Prüfung vorauszugehen. Um ein übersichtliches Bild zu gewinnen, wird eine kleine Probe durch Schütteln mit warmem Äther entfettet, dann mit Wasser befeuchtet und zunächst bei 100-, dann bei 300-maliger Vergrößerung betrachtet.

Es ist leicht, einzelne Teile des mikroskopischen Bildes zu

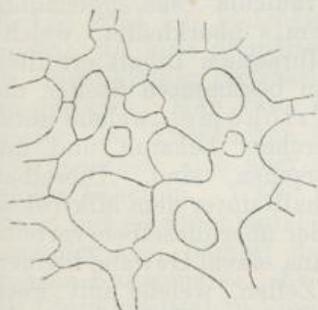


Fig. 71.

Durchlüftetes Parenchym,  
von der Fläche gesehen.

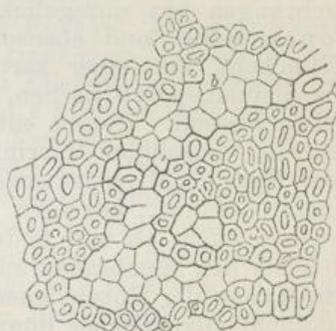


Fig. 72.

Steinzellenschicht, von der Fläche  
gesehen. *b* eine Durchbrechungsstelle.

erkennen, wenn man sich den Bau des ganzen Samens vergegenwärtigt. Demselben hängen meistens noch Teile des Fruchtmuses an. Dieses bildet ein hyphenähnliches Geflecht von schlauchartigen Zellen, welches von starken Spiralgefäßen dicht durchsetzt ist. Die Samenschale besteht aus mehreren Häuten, die beim Einweichen in Wasser teilweise voneinander zu trennen sind. Die äußerste Schicht bildet die Epidermis; sie besteht aus großen feinwandigen, polyedrischen Zellen, deren Außenwandungen gelb oder bräunlich gefärbt sind, und die sich unter dem Mikroskop vielfach dem Fruchtmusgewebe aufliegend präsentieren. Der Epidermis folgt eine Schicht von Parenchymzellen, welcher nach der Epidermis zu große, ovale, tangential gestreckte Schleimzellen eingebettet sind, und welche nach innen zu großlückig, schwammig wird. Die Zellen nehmen dadurch eine sternförmige Gestalt an, sind von weiten rundlichen Intercellulargängen durchzogen und bieten für die

Samenschale ein ganz charakteristisches Merkmal dar. Dieser Schicht sind vielfach Fibrovasalstränge eingelagert, welche aus dichten Spiralgefäßen gebildet sind. Der Schwammschicht folgt eine Schicht von sehr kleinen sechskantigen Steinzellen (Sklereiden, Tschirch), die an der Außenwand nur wenig, an den Seiten und nach innen zu aber stark und gleichmäßig verdickt sind. Auch diese Zellen sind für die Samenschale sehr charakteristisch. Jetzt folgt die innere Samenhaut. Sie besteht aus zwei sehr zarten, membranartigen Schichten großer, farbloser, sehr feinvandiger Zellen. Die äußere Schicht umgibt gleichmäßig ringsum die Kotyledonen und ist vielfach mit Fettsäurekristallen belegt. Die innere Schicht durchdringt die Kotyledonen, die nach allen Richtungen hin unregelmäßig zerklüftet sind. Die Kotyledonen selbst sind ebenso, wie die radicula (das sogenannte Keimchen), mit einer zarten Epidermis überkleidet, welche aus kleinen, polyedrischen, mit dunkelbraunem Inhalt erfüllten Zellen besteht. Diesen entspringen an bestimmten Stellen die großen, vielzelligen Haarbildungen (Trichome), welche unter dem Namen „MITSCHERLICHsche Körperchen“ bekannt und mit einem braunen, körnigen Inhalt versehen sind. Dieselben brechen leicht ab und finden sich deshalb unter dem Mikroskop vielmals den Membranen aufliegend oder über dieselben verteilt. Die Masse der Kotyledonen besteht aus einem Gewebe kleiner, rundlich polyedrischer dünnwandiger Zellen, welche mit Fett, Aleuron und Stärke erfüllt sind. Das Fett erscheint in prächtigen Kristallen, wenn ein Schnitt mit Glycerin erwärmt und dann kalt gestellt wird. Das Aleuron wird durch Jod gelb gefärbt und wird am besten beim Betupfen mit Öl sichtbar. Die Stärkekörnchen haben eine Größe von 4—8 mik. (Trinidadkacao soll nach Tschirch Stärkemehlkörnchen von 8—11 mik. Größe führen) und sind stets fast rund, meist einzeln. Sie werden in entfettetem Samen durch Jod blau gefärbt. Dem Gewebe der Kotyledonen eingebettet finden sich ferner oft zerstreut, oft in mehrgliedrigen Radialreihen, größere pigmentführende Zellen. Der körnige Inhalt ist gelb, rot, braun oder violett gefärbt, und soll nach ZIPPERER zur Unterscheidung der Handelssorten dienen können. Der Farbstoff, das Kacaorot, welches als ein Gemenge von Harz und Gerbsäure aufgefaßt wird und dem Kakao das Arom erteilen soll, wird unter dem Mikroskop durch Ätzkali grün, durch Essigsäure violett, durch Eisenoxydsalz blau gefärbt. Die hieraus nach ZIPPERER isolierte Kacaogerbsäure fällt Leimlösung, wird durch Salzsäure scharlachrot und auf Zusatz von Ätzkali gelbbraun gefärbt. Die ganze Masse der Kotyledonen ist endlich von zarten Gefäßbündeln (Spiralfasern) und langzelligen Pro-cambiumsträngen durchsetzt. Die radicula hat einen fett-

zelligen Inhalt, welcher von zarten Gefäßbündeln ringförmig umschlossen ist.<sup>1</sup>

Man erkennt Schalen an dem charakteristischen Bau der Schwamm- und Steinschicht, sowie an der großen Anzahl derberer Spiralgefäße im mikroskopischen Bilde. Fremde Stärkemehlkörnchen werden am Bau und an der Größe, Mineralstoffe an der Struktur erkannt. — Zur Aufklärung dunkler Partien wendet man Glycerin oder sehr verdünnte Kalilauge an.

Die chemische Prüfung kann mehr oder weniger umfangreich sein müssen. Man verfährt dabei folgendermaßen: Man bestimmt zunächst die Feuchtigkeit, indem man 5 g lufttrockene Substanz 3—4 Stunden lang im Luftbade von 100 bis 110° läßt und nach dem Erkalten wägt.

Dann folgt die Bestimmung des Fettes. Der getrocknete Kakao wird mit gleichem Volumen trockenem Quarzsande vermischt, in eine doppelte Hülse von Fließpapier gebracht und in einem kleinen Extraktionsapparate 4 Stunden lang mit Äther ausgezogen. Man kann dazu jeden Fettextraktionsapparat, am besten den THORNSCHEN (Fig. 73) oder den TOLLENSCHEN (Fig. 74) benutzen, sich aber auch mit einem gewöhnlichen Digeriergefäß behelfen. Wählt man letzteres, so zieht man 5 g Substanz mit einem entsprechenden Lösungsmittel mehrmals hintereinander aus, dampft das Filtrat ein und trocknet die ausgezogene Kakaomasse. Es sind Benzin, Petroleumäther und Äther als Lösungsmittel in Vorschlag gebracht worden; wir empfehlen ausschließlich die Anwendung des letztern, weil er am schnellsten löst, am leichtesten und vollständigsten verdampft und das klarste Filtrat liefert. Filtrierpapier hält hartnäckig Fett zurück; dasselbe setzt sich meist oben am Rande ab. Dieser Übelstand läßt sich leidlich vermeiden, wenn man während der ganzen Prozedur alle Gefäße warm erhält und wiederholt mit heißem Äther deplaziert. Schöner macht sich die Sache unter Anwendung von Glaswolle, welche zunächst für sich, dann mit dem Kakaorückstande gewogen wird. Die ätherischen

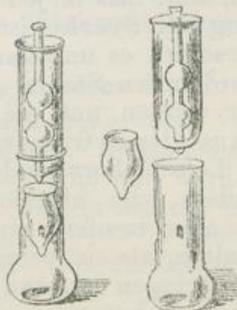


Fig. 73. THORNSCHER Extraktionsapparat.

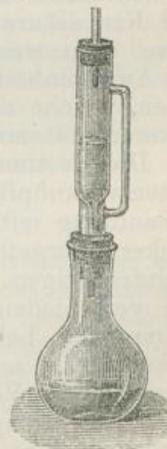


Fig. 74. TOLLENSCHER Extraktionsapparat.

<sup>1</sup> A. TSCHIRCH, *Arch. Pharm.* 1887. S. 605.

und Benzolflüssigkeiten ziehen sich beim Abdampfen oft in unliebsamer Weise über den Rand des Gefäßes weg, so daß Verluste dadurch entstehen. Man wende, um das zu vermeiden, mehr hohe Gefäße mit scharfkantigem Boden an, also niedrige Bechergläser, erhitze von Anfang an nicht über den Siedepunkt des Lösungsmittels hinaus, trockne aber zum Schluss in einem mit gutem Luftzuge versehenen Trockenkasten nach. Der Fettgehalt reiner Kakaomasse beträgt durchschnittlich 50%, oft etwas darüber, selten darunter. Über die Prüfung des Fettes auf dessen Reinheit wird im folgenden Artikel (Schokolade) berichtet werden.

Der Aschengehalt wird durch Verbrennen von 2 g Masse im Platintiegel bestimmt. Man nimmt hierzu lufttrockene, entfettete Substanz und erhält unter Mitwirkung des verbrennenden Fettes in kurzer Zeit eine schöne, kohlefreie, fast weiße Asche. Der Geruch des verbrennenden Fettes läßt Zusätze von Talg (bei Schokoladen) recht gut erkennen, indessen ist diese Beobachtung individueller Natur. Die Asche beträgt bei reinen Kakaomassen 3—4%, wir haben aber auch unzweifelhaft reine Kakaos in Händen gehabt, welche 4,4, selbst 4,8% Asche ergaben. — Da die Schalen einen viel höhern Aschengehalt besitzen (ca. 10%), so würde ein wesentlich höherer Aschebefund, als für Kakao angegeben, die Anwesenheit von Schalen vermuten lassen. 10 Tle. Schalen erhöhen durchschnittlich den Aschengehalt des Kakaos um 1%. Die Asche des reinen Kakaos besteht zu zwei Dritteln aus phosphorsaurem Kali, ist kohlenstoffhaltig und enthält nur Spuren von Thonerde und Kieselsäure; die Asche der Schalen enthält 5—6% Kieselsäure. Ein wesentlicher Gehalt an Kieselsäure würde mithin die Anwesenheit von Schalen sicher konstatieren. Spuren von Eisen, welche aus der beim Rotten in die Bohne eindringenden Ockererde stammen, sind fast in jeder Asche enthalten.

Die Bestimmung der Stärke ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, insofern es unbekannt ist, ob nicht durch die Behandlung mit verdünnten Säuren auch noch andre Stoffe in Zucker übergeführt werden und die Richtigkeit des Befundes beeinträchtigen. Aus diesem Grunde finden sich denn auch in den verschiedenen Lehrbüchern und Schriften, welche diesen Gegenstand behandeln, die abweichendsten Angaben. Die Kakaostärke zeigt aber insofern ein von andern Stärkearten abweichendes Verhalten, als sie beim Kochen mit Wasser nicht immer in Lösung zu bringen ist, und bisweilen Filtrate erhalten werden, welche durch Jodwasser nicht gebläut werden. Nach P. SOLTSIEN würde dieses Ausbleiben der Jodreaktion auf die gleichzeitige Anwesenheit von Gerbstoff, Farbstoff und Eiweiß zurückzuführen sein, welche die Reaktion beeinflussen. Setzt man dagegen dem Kakao etwas Bleioxyd oder noch besser

Magnesiumoxyd hinzu (1 Tl. auf 2 Tle. Kakao), kocht mit Wasser auf und filtriert, so kann man nach dem Erkalten und Neutralisieren mit Essigsäure im Filtrate mit Jod ebenso die Stärke-reaktion hervorrufen, wie bei jeder andern Stärkesorte.<sup>1</sup> Unter dem Mikroskop, mit Jod befeuchtet, erscheint sie nicht immer rein blau, sondern oft violett und rötlich gefärbt, was der beim Rösten teilweise erfolgten Dextrinierung zuzuschreiben sein dürfte. ZIPPERER empfiehlt zur Bestimmung der Stärke folgenden Verfahren. Der Kakao wird erst mit Petroleumäther entfettet, dann dreimal mit 80%igem Alkohol ausgezogen, um Gerbsäure zu entfernen. Sodann werden 3 g davon in starke Druckfläschchen, welche etwa 100 ccm Wasser enthalten, gebracht und die Fläschchen, ohne ihre Mündung zu verstopfen, in den SOXHLETHSchen Dampfdruckkessel, dessen graphische Darstellung umstehend (Fig. 75—78) folgt, eingesetzt.

In dem gut verschlossenen und mit destilliertem Wasser beschickten Kessel wird die Temperatur auf 3—4 Atmosphären (Temperatur 133—144° C.) getrieben, was durch ein bis zwei MÜNKEsche Brenner sich leicht bewerkstelligen läßt, und die Temperatur auf dieser Höhe 3—4 Stunden erhalten. Nach Verlauf von 3½ Stunden ist die Operation vollendet. Man läßt den Apparat erkalten, nimmt die Fläschchen heraus und filtriert heiß unter Anwendung der Saugpumpe; wäscht dann mit heißem Wasser sowohl Flaschen als Trichter gut nach, so daß das Filtrat ca. 250—300 ccm beträgt, fügt demselben 20 ccm Salzsäure zu und erhitzt am Rückflusskühler im Wasserbade drei Stunden.

Nach der Inversion wird abermals filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und auf 500 ccm gebracht, worauf man je 5 ccm Flüssigkeit im REISCHAUERSchen Stern mit FEHLINGScher Lösung titriert.

Die erhaltenen Prozente Dextrose werden nach der SACHSSEschen Korrekursionsformel in Stärkemehl umgerechnet:

Dextrose. Stärke.

$$108 : 99 = \text{gefundene Dextrose} : x.$$

Die Stickstoffsubstanz kann durch Verbrennen der entfetteten Masse mit Natronkalk, Bestimmung des Stickstoffes und Multiplikation mit 6,25 ermittelt werden; zweckmäßiger erscheint die Anwendung der mehrfach erwähnten Methode von KJELDAHL. Man pflegt 16—19% Proteinstoffe inklusive des Theobromins zu finden. Die zur Bestimmung des Theobromins von H. WOLFRAM<sup>2</sup> und von LEGLER<sup>3</sup> angegebenen

<sup>1</sup> *Chemiker-Ztg.* 1886. S. 1431.

<sup>2</sup> *Jahresbericht der kgl. Chem. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden.* 1878.

<sup>3</sup> *Ebendas.* 1878. S. 34.

Methoden sind umständlich und zeitraubend. Einfacher ist die von ZIPPERER angegebene Methode, bei welcher zugleich auf die Entfernung des stets mitanwesenden Kaffeins Rücksicht genommen ist. Hiernach wird der völlig entfettete Kakao dreimal drei Stunden lang mit 80%igem Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden mit 15 g Calciumhydroxyd

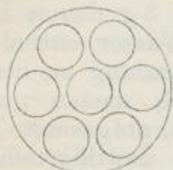


Fig. 75.  
Einsatz für die Fläschchen,  
von oben.

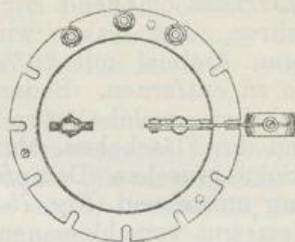


Fig. 76.  
Deckel von oben.

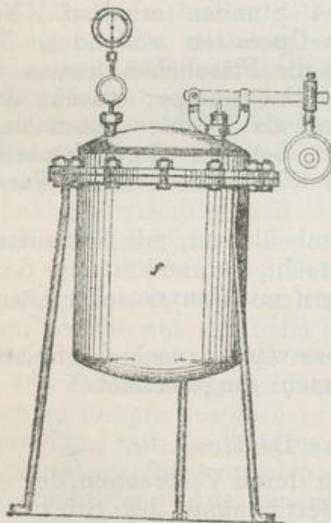


Fig. 77.  
Topf von außen.

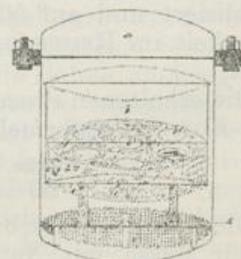


Fig. 78.  
Vertikaler Durchschnitt.

*a* Deckel.  
*b* Einsatz für die Fläschchen, mit Wasser zu füllen; *b'* Öffnungen;  
*c* Siebboden, bis Marke *d* mit Wasser zu füllen;  
*f* Kessel.

auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Der Trockenrückstand wird im SOXHLETHSchen Apparat 3 Stunden lang mit 100 ccm siedendem Chloroform behandelt. Hierauf wird das letztere abblasen und der früher tarierte Kolben, dessen

Wandungen das Theobromin in feinen Kristallnadeln anhängt, wieder gewogen. Zur größeren Reinigung kann das Theobromin in kochendem Wasser gelöst werden. Die Lösung wird in eine warme Platinschale hineinfltriert, das Filter gut ausgewaschen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand im Trockenkasten getrocknet. Der Theobromingehalt ist kein Kriterium für die Güte einer Kakaosorte, da man in verschiedenen Jahrgängen derselben Sorte zwischen 0,4—0,9% wechselnde Mengen findet und geringerwertige Handelssorten bisweilen einen höhern Theobromingehalt aufweisen, als mehrwertige. Bezüglich des qualitativen Nachweises wird im folgenden Kapitel (Schokolade) Erwähnung gethan werden.

Die Bestimmung der Holzfaser (Cellulose) erweist sich vielfach als wünschenswert und notwendig. Man verfährt hierbei nach dem Verfahren von HENNEBERG und STOHMANN, indem man 3,5 g der entfetteten Masse mit 200 ccm verdünnter Schwefelsäure (1,25%) eine halbe Stunde lang kocht, absetzen läßt und den Rückstand zweimal hintereinander mit dem gleichen Volumen Wasser behandelt, in derselben Weise mit 200 ccm verdünnter Kalilauge (1,25%) auskocht und wiederum mit kochendem Wasser behandelt. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, nacheinander mit kochendem und kaltem Wasser, mit Alkohol und Äther deplaziert, getrocknet und gewogen. Aschenbestandteile sind in Abzug zu bringen. Es werden so aus reinen Kakao 3—4% Holzfaser, auch weniger erhalten, während Schalen ca. 15% ergeben; 10% Schalen erhöhen somit den Gehalt an Cellulose um ca. 1,5%.

Was nicht Feuchtigkeit, Fett, Asche, Stickstoffsubstanz, Stärke oder Cellulose ist, wird als stickstofffreie Substanz zusammengefaßt und aus der Differenz berechnet. In vielen Fällen wird man auch die Cellulose in den Bereich dieser indirekten Bestimmung mit hineinziehen und sie mit der übrigen stickstofffreien Substanz (excl. Fett und Stärke etc.) gemeinschaftlich in Rechnung stellen können.

Unter dem Namen **entölter Kakao** kommen gewisse Sorten in Pulverform in den Handel, welchen ein Teil des Fettes entzogen worden ist. Das Entfetten der durch langsames Abschleifen großer Blöcke äußerst fein zerteilten, durch Zuführung heißer Wasserdämpfe weich erhaltenen Masse geschieht mittels hydraulischer Pressen. Das abgepresste, in Tafeln gegossene Kakaofett wird für sich auf den Markt gebracht, der Presskuchen wird durch mechanische Mittel (Stößen, Mahlen, Sieben) zerkleinert. Die Entfettung wird selten so weit getrieben, daß der Rest nur noch 20% beträgt; er schwankt meistens zwischen 25—30%. Dementsprechend müssen alle andern Bestandteile in größerer Menge vorhanden sein. So muß der

Aschengehalt des entölten Kakaos 4,5—6% betragen, da das Fett keine Asche gibt. Ist der Aschengehalt höher, so rührt das Mehr entweder aus Schalen oder direkt zugesetzten Mineralsubstanzen her, worüber sowohl das Mikroskop, als auch die nähere Prüfung der Asche Aufschluss gibt. — Unter dem Namen *Holländische* oder *nach Holländischer Art bereitete* kommen entölte Kakaosorten in den Handel, welche nach ungefähr folgender Methode präpariert werden. Die geschmolzene Kakaomasse wird, nachdem das Öl abgepresst ist, drei Stunden lang mit kohlsauren Alkalien digeriert. Der Brei, welcher eine Art von Vergärung oder Verseifung durchmacht, wird durch diese Behandlung sehr gelockert, die Stärke wird teilweise verkleistert, andre sonst lösliche Stoffe werden löslich resp. suspendierbar gemacht. Die Masse wird sodann behufs Entfernung des Wassers, in welchem die Alkalien gelöst wurden, 24—30 Stunden lang bei 50° getrocknet; nach dem Trocknen wird Fett nach Bedarf wieder zugesetzt. Diese leichtlöslichen Kakaos sind für die Wirtschaft zweifellos sehr bequem, auch scheinen die in früherer Zeit von ärztlichen Autoritäten ausgesprochenen Bedenken gegen die Verwendung derselben bei schwächlichen Personen nicht mehr aufrecht erhalten zu werden. Bei Gelegenheit eines bedeutenden Prozesses hat sich jedoch das Reichsgesundheitsamt dahin ausgesprochen, daß eine Vermehrung der Aschenbestandteile um 5% mit Rücksicht auf den hohen Preis der reinen Masse als Fälschung aufzufassen sei. — Man bedient sich deshalb, besonders in Deutschland, dieses Verfahrens nicht mehr, sondern sucht dieselbe Aufschließung durch Behandlung des entölten Kakaos mit gespannten Dämpfen eventuell unter Mitwirkung von Ammoniumkarbonat zu bewirken.

Die Verwendung von *Kakaoschalen* als Beimischung zum Kakao ist die größte und am meisten ausgeübte Verfälschung. Die Schälmaschinen arbeiten so korrekt, daß kaum Spuren von Schalen und Keimen unter die zerkleinerten Bohnen zu kommen brauchen, und selbst diese werden in guten Fabriken noch besonders ausgelesen. Da die Schalen fast gar keinen Wert haben, Kakao aber mit 5—9 Mark pro Kilo bezahlt wird, so ist ein Zusatz von 12—15% jener für den Fabrikanten natürlich sehr gewinnbringend, der Betrogene büßt aber durchschnittlich 10—12 Mark am Zentner ein, abgesehen von andern Nachteilen, die ihm durch die schlechte Ware erwachsen.

Eine zwar unschädliche, aber ganz grobe Verfälschung besteht in dem Vermischen des entölten Kakaos mit Zucker, Mehl und Dextrin. Dieses Mischen entspringt überall einer niedern Gesinnung, insofern der Zweck ist, dem Nachbar, der reine Ware verkauft, unanständige Konkurrenz bei Schleuderpreisen zu machen, und sollte, wo man es ertappte, unnach-

sichtlich bestraft werden. Man verbindet zweckmäÙig die Ermittlung mehrerer Bestandteile in einer Portion und wählt hierzu 5—10 g Material. Dasselbe wird in feinpulverigem Zustande verwendet und zunächst mit Petroleumäther oder reinem Äther entfettet, dann, wie oben angegeben, mit 80%igem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wird in zwei gleiche Teile geteilt; in dem einen wird der Zucker, in dem andren das Theobromin bestimmt. Der Zucker ist meist schon durch das Knirschen beim Kauen, oft durch süÙen Geschmack und vielfach mit bloÙem Auge zu erkennen. Zur genaueren Bestimmung wird die eine Hälfte des Alkoholauszuges zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat wird die Gerbsäure mit basisch-essigsaurer Bleioxydlösung gefällt, worauf im neuen Filtrat der Rohrzucker im Polaristrobometer bestimmt werden kann; oder er wird durch Erhitzen mit Salzsäure invertiert, worauf in der neutralisierten Flüssigkeit die Dextrose mit FEHLINGScher Lösung bestimmt wird. — Das Theobromin kann aus der andren Hälfte des Auszuges, wie oben angegeben, erhalten werden. — Aus dem Rückstande würde Dextrin mit Wasser auszuziehen, durch Alkohol zu fällen, nochmals zu lösen und im Filtrat unter Druck zu invertieren sein. Zur Ermittlung der Stärke wird der Rückstand nach dem S. 254 angegebenen Verfahren behandelt; die dem reinen Kakao eigentümliche Stärke (10%) ist in Abzug zu bringen. Das sicherste Erkennungsmittel bietet das Mikroskop. Man hat zur quantitativen Ermittlung fremder Stärke Zählanalysen in Vorschlag gebracht. Zu dem Zwecke werden Mischungen von reinem Kakao mit 10, 15, 20, 25% Stärke oder Mehl gemacht und Musterpräparate daraus hergestellt. Man macht im besondern Falle von dem fraglichen Kakao eine Reihe von Objekten, beobachtet mit eingelegter Millimeterskala und zählt die auf einer bestimmten Fläche verbreiteten fremden Körnchen. Durch Vergleichung mit der für die Musterpräparate als Durchschnittszahl ermittelten Körnchenzahl für dieselbe Fläche ist ein annäherndes Ergebnis zu erreichen. Als besonders geeigneter Zusatz, welcher den Schokoladen einen sehr angenehmen Geschmack verleihen soll, gilt die Kastanienstärke (das Mehl der echten Maronen), deren traubenkernähnliche Form sie von allen andern Stärkemehlarten leicht unterscheiden läÙt.

Anwesenheit von Mehl und Zucker bedingt einen niedrigen Aschengehalt. Ist derselbe nicht entsprechend erniedrigt, so darf auÙerdem noch auf Zusatz von mineralischen Stoffen (Sand, Thon, Ocker) geschlossen werden.

Oft ist Kakao von spinnengewebeähnlichen Pilzwucherungen durchzogen, die durch Aufbewahrung in dumpfen

Räumen hervorgerufen werden. Um derartige und sonst dumpfig schmeckende Kakaos wieder genießbar zu machen, werden dieselben mit ätherischem (Zimt- und Nelken-) Öl parfümiert.

Endlich ist dem Vorkommen von Kupfer im Kakao Aufmerksamkeit zu schenken. Wenngleich erwiesen ist, daß Spuren von Kupfer, wie in vielen organischen Gebilden, so auch in einzelnen Kakaosorten von Natur aus vorhanden sind, so sind diese doch so winzig, daß sie sich für gewöhnlich dem Nachweise völlig entziehen, und daß, um eine auch nur annähernde quantitative Bestimmung auszuführen, die Einäscherung großer Mengen Kakao in Muffel geboten ist. So vermochte ZIPPERER in 17,25 g Asche keine Spur von Kupfer zu finden. Dagegen werden durch Anwendung kupferner Gefäße, besonders bei den sogenannten „holländischen“ Kakaos, oft größere Mengen Metall eingeführt, dessen Nachweis in der aus 3 g Kakao bereiteten Asche leicht gelingt. Findet schon eine Kupferausscheidung auf blankes Eisen statt, wenn solches in das zum Genuß fertig bereitete, angesäuerte Getränk gestellt wird, so ist der Kakao gesundheitsschädlich.

### Schokolade.

Der mit Zucker verriebene, zum direkten Genuß vorbereitete Kakao heißt Schokolade. Je nach der Art der Beimischung wird die Schokolade speziell benannt (Eisen-, Malz-, Isländisch Moos-, Pepsin-, Vanille-, Gewürz-, Abfallschokolade). Eine garantiert reine Schokolade darf nichts weiter als Zucker und Kakao enthalten. Ordinäre Schokoladen enthalten außer diesen noch Mehl und Abfallstoffe, d. h. zermahlene Hülsen und Keime. Anständige Fabriken bezeichnen auch diese Schokoladen sachgemäß und nennen sie Abfallschokolade. Unter Puderschokolade versteht man pulverförmige Mischungen des reinen Kakaos mit feinstem Zucker, während als Schokoladenmehl (Mehlschokolade) Mischungen von schlechtern Kakaosorten, Abfällen, ordinärem Zucker, Mehl und Gewürzen verkauft zu werden pflegen.

Als gefälscht darf man Mischungen betrachten, welche Kakao gar nicht oder nur in unwesentlichen Mengen enthalten. Solche Schokoladen sind zusammengesetzt aus dem ordinärsten, dunkelbraunen Zucker, zermahlenden Hülsen, Dextrin, Mehl, Gewürzstaub, Sandelholz, Ocker, Bolus, Schweinefett oder Hammeltalg und sonstigen unappetitlichen Sachen. Eine Musterschokolade würde Kakaomasse und Zucker zu gleichen Teilen enthalten. Eine solche Schokolade würde also bei einer Untersuchung ca. 25% Fett und 2,5% Asche ergeben. Eine garantiert reine Schokolade, welche auf 1 Teil Kakao 2 Teile Zucker

enthielte, würde nur ca. 15% Fett und 1,6% Asche ergeben. Ordinäre und Abfallschokoladen enthalten oft kaum 10% reine Kakaomasse. Würde hier der Rest nur aus gebranntem Mehl und Zucker bestehen, so würde sich ein Aschengehalt von ca. 1% bei einem Fettgehalt von ca. 3,5% ergeben. Da jedoch die ganz ordinären Schokoladen oft einen Fettgehalt von 12—15% und einen Aschengehalt von 4—5% ergeben, so müssen hier aufser Schalen noch andre Zusätze gemacht worden sein, und diese würden zunächst im Fett zu suchen sein. Da man nun aber Zusätze von Mehl und Abfällen für gewerbegerecht hält, kann keineswegs verlangt werden, daß fehlendes Fett durch Kakaofett ersetzt werden müsse, sondern man muß sich schlechterdings vertraut damit machen, auch Zusätze von andern Fetten als gewerbegerecht anzuerkennen.

Wir speziell teilen diesen Standpunkt nicht, möchten vielmehr alles, was nicht Kakao und Zucker ist, aus der Schokolade (soweit sie nicht unter besondern Benennungen für medizinische und diätetische Zwecke hergerichtet wird) verbannt und das Würzen und Mehligmachen in die Hände der Konsumenten gelegt sehen. Wir würden sogar wünschen, daß die Kakaoart und das Verhältnis derselben zum Zucker auf jeder Emballage deutlich angegeben und zu lesen sein müsse.

Die Prüfung einer ordinären Schokolade hat sich somit einzig darauf zu beschränken, daß die An- oder Abwesenheit von Kakaomasse (nicht Abfällen) konstatiert werde. Ist die erstere mittels des Mikroskopes festgestellt, so würde es sich nur noch um eine Bestimmung des Aschengehaltes handeln können, da die Quantität resp. das Verhältnis zum Ganzen den heute allgemein verbreiteten Anschauungen gemäß nicht weiter in Betracht zu ziehen ist. Abwesenheit von Kakaomasse würde ebensowohl als Fälschung zu betrachten sein (Kunstschokolade), als wie Anwesenheit von Mineralstoffen in einer Menge, welche den zulässigen Aschengehalt von 3% erheblich übersteigen würde.

Die Bestimmung der Einzelbestandteile der Schokolade ist in derselben Weise vorzunehmen, wie im vorigen Kapitel beschrieben ist. Man würde zunächst das Fett mit Äther zu extrahieren und zu prüfen haben. Für die Prüfung des Kakaofettes existiert aber keine wirklich zuverlässige Methode. Charakteristisch ist der liebliche Geruch des Fettes, der jedoch in manchen Schokoladen von ätherischem Öl, Balsam und sonstigen Schmieren völlig verdeckt ist. — Der Schmelzpunkt des Kakaofettes liegt bei 30°; sein spezifisches Gewicht bei 100° ist 0,860 (wie Rindertalg). — Verseift man Kakaofett mit Ätzalkalien, wie bei der Butterprüfung angegeben, scheidet die Fettsäuren durch Säurezusatz wieder ab, trocknet und ermittelt deren Schmelzpunkt, so wird das Schmelzen bei 50,75° beginnen und bei 53° vollendet sein (BENSEMANN). Leider zeigt mit 10%

Rinderfett vermisches Kakaofett dasselbe Verhalten. — Das optische Verhalten bietet nach SKALWEITS Beobachtungen gewisse Eigentümlichkeiten. Betrachtet man aus Glycerin kristallisiertes Kakaofett bei 30facher Vergrößerung und polarisiertem Licht, so tritt beim Drehen des Polarisators ein eigentümlich schönes Farbenspiel auf, und es bilden sich bei Gegenwart von Talg sternförmige Gruppierungen, welche selbst kleinste Mengen noch deutlich erkennen lassen.<sup>1</sup> Diese Beobachtung ist von E. DIETERICH, welcher gleiche Teile Kakaobutter und Paraffinum liquidum zusammenschmilzt, auf Glas tröpfelt und nach 12stündigem Kaltstehen bei unter 5° betrachtet, bestätigt worden. — Nach HAGER soll ein talghaltiges Kakaofett mit drei Teilen Äther keine vollkommene Lösung geben, sondern aus der Trübung einen weißlichen Niederschlag abscheiden. — Die zuverlässigste Methode ist nach den Ermittlungen ZIPPERERS die von BJÖRKLUND<sup>2</sup> empfohlene. Derselbe empfiehlt 3 g Kakaobutter in 6 g Äther bei 18° C. zu lösen. Sobald Talg vorhanden ist, erhält man eine trübe Flüssigkeit, welche sich beim Erwärmen nicht verändert. Bleibt die ätherische Lösung klar, so stellt man dieselbe in Wasser von 0° C. und beobachtet die Länge der Zeit, nach welcher die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben, und ferner die Temperatur, bei welcher die Lösung wieder klar wird.

Reine Kakaobutter wird in 10 bis 15 Min. trübe und bei 19 bis 20° C. wieder klar,  
 Kakaobutter mit 5% Rindstalg wird in 8 Min. trübe und bei 22° " " "  
 " " 10 " " " " 7 " " " " 25° " " "  
 " " 15 " " " " 5 " " " " 27,5° " " "  
 " " 20 " " " " 4 " " " " 28,5° " " "

Die Theobrominbestimmung kann in speziellen Fällen wichtige Anhaltspunkte bei der Beurteilung eines Präparates gewähren. In manchen Fällen wird neben der mikroskopischen Besichtigung auch bereits der qualitative Nachweis des Theobromins genügen, um festzustellen, ob bei der Bereitung der Präparate (Schokoladenmehle, Suppenmehle etc.) überhaupt Kakao zur Verwendung gelangt ist. Man zieht zu diesem Zwecke aus der vorher entfetteten Masse mittels schwefelsäurehaltigen Wassers das Theobromin aus, schüttelt das Extrakt (bei 60°) mit Amylalkohol, verdampft letzteren vollständig und trocknet den Rückstand bei 100° C.; abermals schnell mit Chlorwasser eingedampft, erhält man auf Zusatz von Ammoniak die für Theobromin charakteristische purpurrote Murexid-Färbung.

Bei der Prüfung garantiert reiner Schokoladen ist zu beachten, daß fremde Zusätze irgend welcher Art, mit Ausnahme geringer Mengen von Gewürzen, nicht anwesend sein

<sup>1</sup> *Corr.-Blatt des Ver. anal. Chem.* 1879. S. 17 u. 54.

<sup>2</sup> *Pharm. Zeitg. f. Rußland.* 1864. S. 401.

dürfen. Man ermittelt daher die Menge des Fettes und des Nichtzuckers (der Masse). Dieselbe muß ca. 50% von der Masse betragen. Ist mehr vorhanden, so steht zu vermuten, daß ein Zusatz von Mehl oder Stärke erfolgt ist, da man auf 1 Tl. Fett 6 Tle. Mehl zusetzen kann, ohne die äußere Beschaffenheit der Schokolade wesentlich zu verändern. Man hat deshalb auch die Stärke zu bestimmen. Von der gefundenen Zahl ist die der natürlichen Stärke entsprechende Zahl in Abzug zu bringen (10% der Kakaomasse). Die Art der Stärke ist mikroskopisch zu ermitteln. — Über den Aschengehalt ist bereits oben berichtet worden.

Endlich soll ZIPPERERS Methode, nach welcher der Zuckergehalt in Schokoladen auf einfache Art auch durch Laien (z. B. Steuerbeamte, in Exportware) annähernd genau ermittelt werden kann, nicht unerwähnt bleiben. Darnach werden 50 g geriebene Schokolade mit 200 ccm kaltem Wasser 4 Stunden lang unter öfterem Umschütteln mazeriert; sodann wird durch ein angenähtes, aber gut ausgedrücktes Flanellkoloratorium durchgegossen und die Flüssigkeit mittels eines von GREINER in München konstruierten Aräometers, auf dessen Skala der Zuckergehalt in Prozenten angegeben ist, geprüft

## Gewürze.

Gewürze oder Spezereien nennt man diejenigen Pflanzenstoffe, welche sich wegen eines besonders ausgeprägten aromatischen, scharfen oder lieblichen Geschmackes einzelner Bestandteile zum Würzen unsrer Speisen und Getränke eignen und zu diesem Zwecke auch verwandt werden. Alle Gewürze sind ausgezeichnet durch einen hohen Gehalt von in Alkohol löslichen Bestandteilen. Bei der Prüfung derselben findet daher die Ermittlung dieser die erste Stelle; sodann wird der Aschengehalt bestimmt. Überall hat eine mikroskopische Prüfung voranzugehen.

Was die mikroskopische Prüfung der Gewürze anbelangt, so gilt hier das, was bereits mehrfach in diesem Buche ausgedrückt worden ist: „Probieren geht über Studieren“, mehr als irgend sonst wo. Man muß der Erkenntnis der Gewürze und ihren Verfälschungen ein besonderes Studium widmen und insbesondere vor der Anfertigung und Betrachtung vieler selbst gemachter Probeobjekte nicht zurückschrecken. Man lege sich auch eine Mustersammlung von ganzen und selbst pulverisierten Gewürzen, sowie von allen Verfälschungen an, welche je bekannt geworden sind, und versäume nicht, diese durch jedes

neu auftauchende zweckentsprechende Material zu vervollständigen. Bei der mikroskopischen Beobachtung, welche man erst bei 90—100facher, dann bei 300—360facher Vergrößerung vollzieht, übe man sich, wenn man keinen Photographieapparat besitzt, darin, Zeichnungen mit Hilfe des Prismas zu machen, und vergleiche diese selbstgemachten Zeichnungen mit guten Abbildungen.

Man wird dadurch sehr bald eine derartige Sicherheit bekommen, daß es ebensowohl gelingt, die einzelnen Gewürze an ihren charakteristischen Zellorganen in Gemischen (z. B. in Schokolade) selbst noch spurenweise zu erkennen, als wie Verfälschungen mit Leichtigkeit nachzuweisen.

### Zimt.

Zimt ist die von der Borkenschicht befreite, getrocknete innere Rinde des Zimtbaumes. Man unterscheidet drei Haupt-

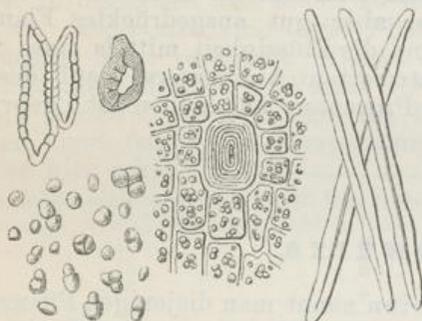


Fig. 79.  
Gewebselemente des Ceylonzintes.

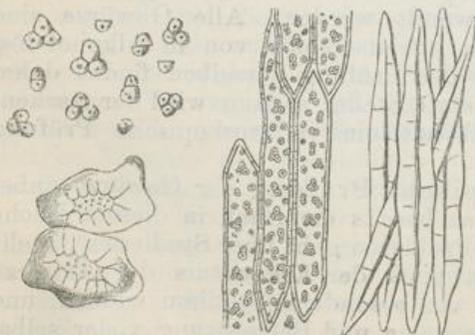


Fig. 80.  
Gewebselemente des Kassienzintes.

handelssorten. Die vornehmste ist der *Ceylonzimt*, welcher den vielfach ineinander gerollten sehr dünnen, leicht zerbrechlichen, braungelben Bast der jüngern Zweige des *Laurus Cinnamomum* L. repräsentiert. Der Geschmack desselben ist fein aromatisch, erinnert an Nelken; die Schärfe des Zimtöls wird wegen des Zucker- und Schleimgehaltes des Zimtes kaum wahrnehmbar und entwickelt sich erst nach längerer Zeit auf der Zunge. Der anatomische Bau der verschiedenen Zimtrinden zeigt große Übereinstimmung. Ein Querschnitt durch den gewöhnlichen Zimt, unter dem Mikroskop betrachtet, läßt zunächst eine Schicht derbwandiger, flacher Korkzellen erken-

nen. Dieser folgt das von Steinzellen durchsetzte Parenchym der Außenrinde, welches eine ununterbrochene Kette von Steinzellen

und Bastfaserbündeln, die besonders im Längsschnitt schon hervortreten, von der Innenrinde — dem Baste — trennt. Das Bastparenchym wird von Markstrahlen und radialgestreckten Zellen wiederholt durchbrochen. Es enthält an verschiedenen Stellen Schleimzellen eingebettet und ist von knochenähnlichen Siebröhren, die wie die Bastfasern besonders gut auf dem Längsschnitt sichtbar werden, durchzogen. Die Schleimzellen enthalten bisweilen äußerst kleine Kristalle von Calciumoxalat; die Parenchymzellen enthalten Stärke. Das leitende Gewebe ist braun gefärbt, während Siebröhren und Bastfasern ungefärbt sind. Vom Ceylonzimt ist die Außenrinde entfernt; derselbe ist also vor allen Dingen durch das Fehlen der Korkzellen charakterisiert. Das mikroskopische Bild des Pulvers zeigt meist isolierte, langgestreckte, zierliche Bastfasern und Siebröhren, zahlreiche dickwandige, mit farblosen, von verästelten Porenkanälchen durchzogenen Wänden versehene Steinzellen, parenchymatöses Gewebe, dessen Zellen mit einem bräunlichen, formlosen Inhalte erfüllt sind, schleim- und stärkeführende Zellen. Außerdem erblickt man frei zerstreut die meist zu zwei und drei in Gruppen vereinigten, sehr kleinen Körnchen der Zimtstärke (Gruppendurchmesser 0,06 mm), keine Korkzellen. — Die gewöhnliche Handelssorte bildet der *Chinesische Zimt* (*Zimtkassie*, *Kanel*, fälschlich auch *Cassia lignea*), die bloß von der Korkschicht befreite, einfach zusammengerollte, stärkere, rotbraune Rinde der ältern Zweige des *Cinnamomum Cassia* BLUME. Der Geschmack ist brennend aromatisch, schwach süß, nicht schleimig. Das mikroskopische Bild des Pulvers zeigt Bastfasern, welche im ganzen größer und verhältnismäßig breiter, als die des Ceylonzimtes, und mit begleitendem Gewebe (Bastparenchym) versehen sind.

Die Wände der Steinzellen, welche im ganzen kleiner, schwach und einseitig (hufeisenförmig) verdickt sind, sind gelblich gefärbt und mit einfachen, nicht verästelten Porenkanälen versehen. Das Parenchym ist mit einem rotbraunen Inhalte erfüllt; die auch hier zu zwei und drei in Gruppen vereinigten Stärkekörnchen sind fast doppelt so groß, wie die des Ceylonzimtes, und deutlich getüpfelt. — Die schlechteste Sorte ist der *Malabarzimt* (*Holz-kassie*, *Cassia vera*). Derselbe wird aus den unvollkommen geschälten Rinden der ältern Äste der von Ceylon nach Bengalen verpflanzten Ceylonkassie gebildet; es kommen aber auch Rindenstücke von verschiedenen andern Zimtbaum-

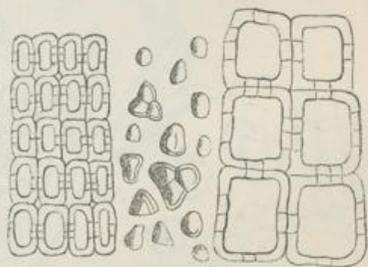


Fig. 81.  
Gewebselemente des Malabarzimtes.

spezies vor, die sich jedoch anatomisch nicht wesentlich von

einander unterscheiden. Er bildet wenig gerollte, oft ganz flache, bald dicke, bald dünne Stücke von innen dunkelbrauner Farbe, ist mit einer rauhen grauen Oberfläche versehen und schmeckt wenig aromatisch, aber schleimig und herbe. Das mikroskopische Bild ist mit dem des Ceylonzimtes vielfach übereinstimmend, nur sind die Bastfasern meist nicht isoliert, sondern finden sich, wie die der Zimtkassie, vielfach mit von hellbraunem Inhalte erfülltem Bastparenchym verwachsen. Die Stärkekörnchen sind weniger abgerundet, als bei den beiden andern Zimtsorten, ungetüpfelt und scheinbar mit einem Rande versehen. Die ziemlich weitleumigen Steinzellen erscheinen in gestreckten Reihen; außerdem tritt stets Korkgewebe in vereinigten Massen auf. Mit Wasser angerührt, gibt das Pulver des Ceylon- und des Holzzimtes eine dicke schleimige, unfiltrierbare Masse.

Verfälschungen werden ausgeübt mit den einzelnen Zimtsorten untereinander, mit Mehl, Zwieback, Brotrinde, Mandelkleie, Zucker, Baumborke, Holz, Mohnkuchen, Ziegelmehl, Ocker, Sand.

Mehl- und Backwaren wird man an den Stärkemehlkörnchen erkennen, die mit denen der Zimtarten gar nicht zu verwechseln sind.

Mandelkleie ist charakterisiert durch große, braune mit abgerundeten Ecken versehene, oft ovale Zellen mit starken Wandungen, die aus einer Anzahl kleiner Glieder zusammengesetzt erscheinen, aus der äußeren Samenhaut herrührend, ferner durch mandelförmige, große, dünnwandige, punktierte Zellen aus der inneren Samenhaut, farblose Epithelreste und zarte, nicht abrollbare Spiroiden.

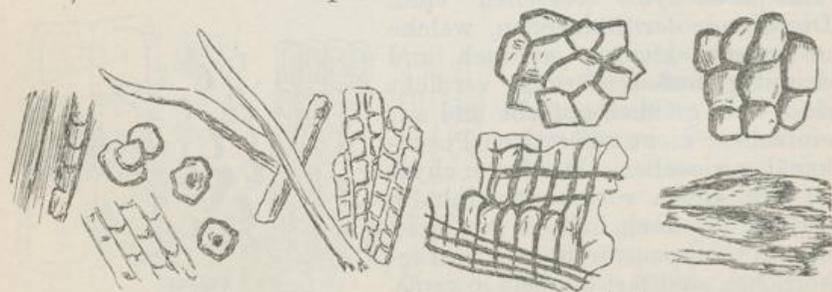


Fig. 82.  
Gewebeelemente der Eichenlohe.

Fig. 83.  
Gewebeelemente der Kiefernborke.

Mohnkuchen ist charakterisiert durch fächerartige, bei schwarzem Mohn braun gefärbte Pallisadenzellen der Samenhülle.

Die Erkennung fremder Rinden ist oftmals unmöglich. Man wird Vergleiche mit Musterpräparaten anstellen, insbesondere die Größenverhältnisse, Farbe und Glanz der Gewebs-

organe beobachten, ferner, ob nicht ganz fremdartige Formen auftreten, Drusen, Schläuche, Kristalle. Lange, unverholzte Bastfasern, sowie massive Steinzellen sind Bestandteile vieler einheimischen Rinden.

Holz ist sowohl an den Gefäßen, aus denen der Hauptteil besteht, als wie an den Fasern erkennbar. Nadelholz ist charakterisiert durch getüpfelte, spindelförmige Tracheiden und

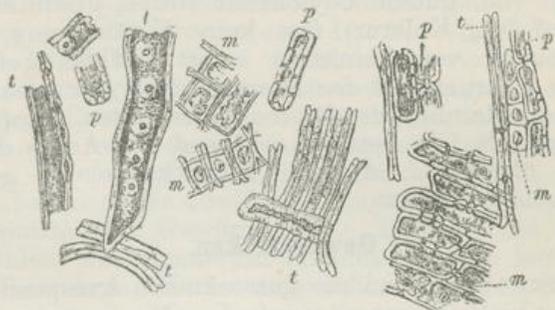


Fig. 84.  
Elemente des Nadelholzes.

t Tracheiden, p Holzparenchym, m Markstrahlzellen der Föhre,  
m (unten) Markstrahlen der Fichte.

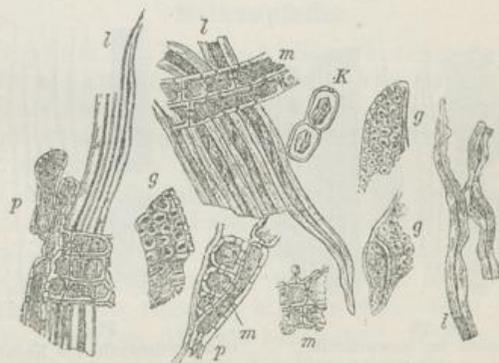


Fig. 85.  
Elemente des Laubholzes.

l Holzfasern, g Gefäße, p Holzparenchym, m Markstrahlen.

die diese rechtwinkelig kreuzenden, teils selbst aus Tracheiden, teils aus dickwandigem Parenchym bestehenden Markstrahlen. Laubholz besitzt aufer den genannten Elementarorganen noch die Holzfaser (Libriform). Während die Gefäße des Nadelholzes nur ein- bis zweireihig getüpfelt sind, sind die Gefäße des Laubholzes auf ihrer ganzen Oberfläche dicht getüpfelt. — Eine sehr wertvolle Substanz zur Verfälschung des Zimtes bieten

gemahlene Zigarrenkisten dar. Ihr Holz entstammt der *Cedrela odorata* L. Dasselbe enthält gegliederte Gefäße (Tracheen) mit sechseckig behafteten Tüpfeln und in den Zellen der Markstrahlen große Kammerkristalle von Calciumoxalat. Anorganische Beimischungen ergeben sich aus dem Aschengehalt.

Zur Unterscheidung der Zimtsorten können auch einige chemische Momente dienen. So erleidet eine kolierter, erkaltete Abkochung von gutem Ceylonzimt durch Jodtinktur (1—2 Tropfen auf 30 g Kolatur) fast keine Veränderung, während eine Abkochung von Chinazimt sofort tiefblau gefärbt wird (FLÜCKIGER). Ferner soll der Mangan Gehalt der Asche als Kriterium für die Reinheit des Ceylonzimtes gelten, insofern dieser stets weniger als 1% beträgt, während die Asche der andern Zimtsorten über 1%, die der Zimmtkassie bis gegen 5% Mangan enthält (HEHNER).

#### Gewürznelken.

Gewürznelken sind die getrockneten knospenden Blüten des *Caryophyllus aromaticus* L. (Myrtaceae). Die drei Haupthandelssorten sind: Amboina- (Ostindische), Zanzibar- (Afrikanische) und Penang- (Amerikanische) Nelken, von welchen erstere sehr rar geworden sind, letztere aber eine geringere Sorte bilden. Gute Ware muß unversehrt sein, d. h. aus Kelch

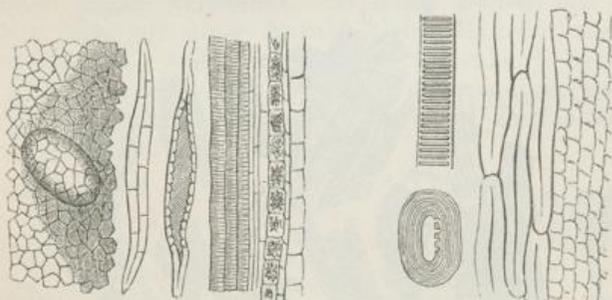


Fig. 86.

Gewebeelemente der Gewürznelke.

Fig. 87.

Gewebeelemente der Nelkenstiele.

und Köpfchen bestehen; sie muß gesättigt braun von Farbe, stark aromatisch von Geruch und Geschmack, prall von Gestalt sein, beim Drücken zwischen den Nägeln Öl ausgeben, im Wasser möglichst untersinken, aber mindestens in, nicht auf demselben schwimmen.

Das mikroskopische Bild des Pulvers ist durch Teile der Oberhaut, sowie der innern Elemente des Unterkelches charakterisiert. In dem kleinzelligen Gewebe der ersteren liegen dunkel erscheinende große, volle Ölzellen eingebettet; sind letztere durchweg leer, so ist die Nelke entölt worden. (Das

Entölen geschieht ebensowohl durch Destillation mit Wasser, als wie durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff etc.) Das Innere des Unterkelches enthält Gefäßbündelgruppen, in welchen sehr enge Spiroiden mit derbwandigen Bastfasern und Parenchymzellreihen wechseln, welche mit drusigem Inhalt von Calciumoxalat erfüllt sind. Stärke fehlt ganz, dafür erscheinen kleine dreieckige Pollenkörner aus dem Innern der Blüte.

Verfälschungen geschehen vorzugsweise mit entölten Nelken und mit Nelkenstielen. Das Pulver der letztern zeigt unter dem Mikroskop dicke, keilförmig zwischeneinander geschobene, oft von grofszelligem Parenchym begleitete Bastzellen, grofse treppenförmige Gefäßröhren, sowie starkwandige, geschichtete, mit verzweigten Porenkanälen durchzogene, gelbe Steinzellen, welche bei den Nelken gänzlich fehlen.

Auch braunes Sandelholz gilt als ein vorzügliches Verfälschungsmittel für Gewürznelken. Dasselbe ist meist sehr fein gemahlen, aber immerhin erkennt man die lebhaft getüpfelten Gefäßröhren, Markstrahlencellen mit perlschnurartigen Wänden und grofse Kammerkristalle von Calciumoxalat. Die zerrissenen Holzfasern erscheinen vielfach in Stiefelknechtform.

Im übrigen dürfte auf dieselben Stoffe zu achten sein, die bereits beim Zimt als Verfälschungsmittel aufgeführt wurden.

### Nelkenpfeffer.

Nelkenpfeffer (Piment, Englisch Gewürz, Neue Würze, Jamaikapfeffer) sind die vor der Reife eingesammelten, getrockneten, meist zweifächerigen Steinfrüchte der *Myrtus Pimenta* L. Der Geruch ist aromatisch, der Geschmack nelkenartig, säuerlich.

Bei der mikroskopischen Betrachtung des Pulvers bieten Bruchstücke der Fruchtschale, der Samenhülle und des Samenkorns (Keimes) charakteristische Merkmale. In dem kleinzelligen, mit Haaren und Spaltöffnungen versehenen Gebilde der erstern liegen braune grofse Ölzellen eingebettet. Gleichfalls aus der Fruchtschale stammen überall zerstreute, feigenähnliche, dickwandige, durch Verzweigung der Porenkanäle spinnenartig gezeichnete, farblose Steinzellen. Das weitmaschige Gewebe des Samenkorns ist theils mit gerbstoffhaltigem, violettem Farbstoff, welcher beim Betupfen mit Eisenchloridlösung gebläut wird, theils mit Stärkemehlkörnchen, dicht erfüllt. Außerdem finden sich freie Spiralgefäße vielfach zerstreut, ebenso kleine, paukenförmige, grofs getüpfelte, zu Gruppen vereinigte Stärkekörnchen und Gruppen von oxalsauerm Kalk, letztere aus der häutigen Scheidewand der Frucht stammend; Bastfasern fehlen.

Verfälschungen geschehen mit Nelkenstielen, ausgezogenen Nelken und den übrigen bei Nelken angeführten Körpern.

## Pfeffer.

*Schwarzer Pfeffer* sind die unreifen, getrockneten Früchte des *Piper nigrum* L. (Piperaceae). Die Handelssorten werden nach ihren Ausfuhrorten (Malabar, Penang, Singapore) benannt und nach ihrer Dichtigkeit geschätzt; die schwerste, härteste Sorte ist die beste.

*Weisser Pfeffer* wird aus den reifen Früchten durch Einweichen derselben in Kalkwasser und Befreien von der Fruchthülle gewonnen.

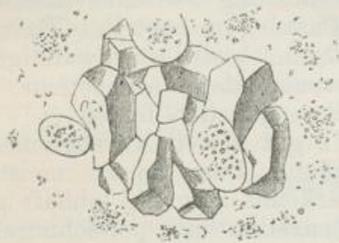


Fig. 88.

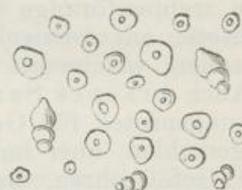


Fig. 89.

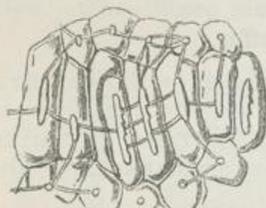


Fig. 90.

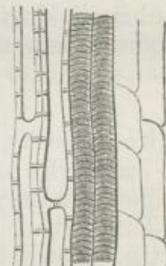


Fig. 91.

Gewebelemente des Pfeffers.

Der Geruch ist aromatisch, der Geschmack brennend scharf. — Der anatomische Bau ist, abgesehen von der dem weissen Pfeffer fehlenden Fruchthülle, bei beiden gleich.

Die Fruchthülle besteht aus mehreren Schichten, deren oberste, die Epidermis, aus kleinen, mit braunem Inhalt erfüllten Zellen besteht und von einer derben Oberhaut bedeckt ist. Dieser folgt eine Schicht dickwandiger, spinnenartig gezeichneter Steinzellen, welcher eine von Öl- und Harzzellen unterbrochene, braune Parenchymschicht folgt, die auch von Gefäßbündeln, Bastfasern, langgestrecktem dickwandigen Bastparenchym und Spiroiden durchzogen ist. Dieser folgt eine weisse, ölfreiche Parenchymschicht, welcher wieder eine Schicht einseitig (hufeisenförmig) verdickter Steinzellen folgt. Dieselbe geht über in die Samenhülle, welche aus einer dunkeln und

aus einer hellen Schicht von sehr zartwandigen Zellen besteht. Das Endosperm (Sameneiweifs) besteht aus einem von Stärkemehl strotzenden gleichmäfsigen Gewebe von vielkantigen, klotzigen Zellen.

Der gepulverte Pfeffer zeigt unter dem Mikroskop aus dem Endosperm stammende keilförmige, aneinander geschobene Zellen, welche oft die Form grofser, gut ausgebildeter Kristalle, die von hemiädrischen Flächen begrenzt sind, zeigen, mit Stärke erfüllt und teils einzeln, teils miteinander verkleistert sind. Aus der Fruchthülle (des schwarzen Pfeffers) stammen gruppenartig vereinigte, gelbgefärbte, kurze, dickwandige Steinzellenmassen, deren Höhlungen durch Kanäle miteinander verbunden sind, sowie einseitig verdickte Steinzellen. Daneben finden sich Spiralgefäfsse und langgestreckte, zwischeneinander geschobene Steinzellen mit ansitzendem Parenchym aus der innern Fruchthaut. Stücke der äufsersten Fruchthautschicht (Epidermis) erscheinen als ganz grofsmaschiges, landkartenartiges, leeres Gewebe. Die Stärkekörnchen sind äufserst klein, von unregelmäfsiger Gestalt, einzeln oder in Reihen, erscheinen bei sehr starker Vergröfserung getüpfelt und sind in grofser Menge vorhanden. Harzklümpchen und Öltröpfchen fehlen nie. Bisweilen erscheinen auch sternförmig vereinzelte Kristallnadeln im Gesichtsfelde, welche man für Piperin zu halten geneigt ist.

Zur Verfälschung des Pfeffers scheint kein Stoff zu schlecht zu sein. Mehl der Cerealien und der Leguminosen, gemahlene Eicheln, Ölkuchen aller Art, Sämereien, Oliven-, Palmen- und Dattelkerne sind noch anständige Verfälschungsmittel für denselben; dann folgen gemahlene Wallnufsschalen,

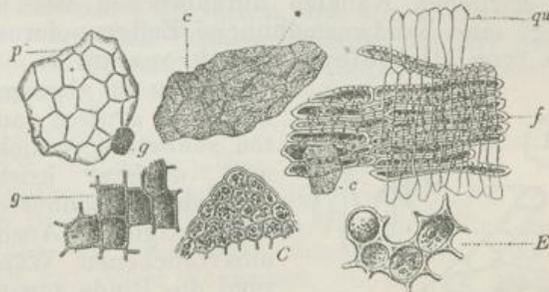


Fig. 92.  
Elemente der Leinsamenschale.

*p* Parenchym, *c* Cuticula mit Sprunglinien, *f* Faserschicht mit Querzellen *qu*,  
*g* Gerbstoffzellen, *C* Spitze eines Keimblattes, *E* ölhaltiges Endosperm.

Kistendeckel von Kampferholz, in denen japanische Waren versandt werden, gewöhnliche Sägespäne, Rinden aller Art, bis zur Torfasche herunter. Wir haben bereits einen Teil dieser Verfälschungsmittel beim Zimt in Erwähnung gezogen. —

Eichelmehl ist an einem bedeutend größeren, verschieden gestalteten, mit Bauchrissen versehenen Stärkekörnchen zu erkennen. — Der Bau der Leguminosensamen ist S. 100 beschrieben worden, auch hier wird das Stärkemehl leicht auf die Gesamtsubstanz hinweisen. — Rapskuchenmehl wird an den kleinen polyedrischen dunkelgefärbten Pallisadenzellen der Samenhaut, sowie an deren groß- und rundzelligem, farblosen Gewebe der Schleimschicht erkannt. Leicht zu erkennen ist Leinmehl; es ist ausgezeichnet durch dickwandiges, rundzelliges Endosperm, langgestreckte, weiltumige Faserzellen, von zartwandigen Querzellen gekreuzt, dunkel gefärbte, tafelförmige, mit Gerbstoff erfüllte Zellen, sowie farblose, glänzende Plättchen von der Cuticula. Senfmehl zeigt das gleiche mikroskopische Bild wie Rapskuchen; weißer Senf enthält kein Pigment. — Palmkuchen sind die Pressrückstände der Öl- und der Kokos-Palmenkerne, die vielfach als Viehfutter Verwendung finden; aus ihnen wird das Palmmehl hergestellt. Das Palmkernmehl im Pfeffer ist meist schon mit bloßem Auge zu erkennen, besser mit der Lupe. Es erscheint als eigentümlich glänzende, blendend weiße, hollundermarkähnliche, amorphe Stücke, die, auf Wasser geworfen, untersinken. In Glycerin oder Kalilauge erweicht, erscheinen unter dem Mikroskop große eiförmige, mit schmalen Rändern versehene braune Zellen aus der Samenhaut und sehr große, derbwandige, mit Eiweiß- und Fettklumpen versehene, teils wie gerieft erscheinende Zellen des Endosperms. — Die Paranufs (von *Bertholletia excelsa*) zeigt auf dem Querschnitt ein sternförmiges Zellgewebe, welches aus Öl- und Steinzellen gebildet und von vielfachen zierlichen Kanälen durchbrochen ist; der Längsschnitt zeigt eine bandwurmähnliche Zellgruppierung. — Die Steinnufs (von *Phytelèphas makrocarpa* R. et P.) zeigt

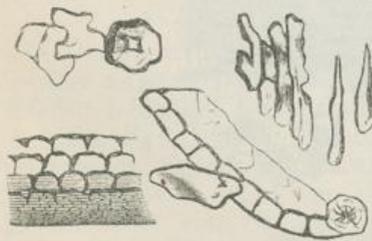


Fig. 93.  
Gewebselemente der Steinnufs.

im Innern ein gleichmäßiges Gefüge von großen langgestreckten, sehr stark verdickten Zellen, mit weißen kristallartigen, vielfach eingeschnürten, und von knopfartigen Ausbuchtungen unterbrochenen Wänden, während die Rinde sowohl langgestreckte, dickwandige, englumige, als wie auch sechseckig gedrungene Steinzellen enthält. Ganz ähnlich ist das Endosperm der

Dattelkerne (von *Phoenix dactylifera* L.). Dieselben besitzen außerdem eine Epidermis, welche aus langgestreckten Zellen mit perlschnurartigen Wandungen besteht, und enthalten im Parenchym der Samenschale mit braunrotem Gehalt erfüllte

Gerbstoffschläuche. — Olivenkerne zeigen im Innern ein gleichmäßiges, schlaffes Parenchym mit wellenförmigen Wänden, welches von Öltröpfen durchsetzt ist, während die Steinschale ein dichtes Gewebe von langgestreckten, oft stark gekrümmten, sehr dickwandigen, mit engem, zackigem Lumen versehenen Steinzellen, sowie Bastfasern und Spiroiden aufweist. Die Steinzellen der Olivenkerne sind farblos, während die des Pfeffers gelb gefärbt erscheinen; erstere werden aber durch konzentrierte Schwefelsäure gelb gefärbt. Die innere Fruchtschale enthält bisweilen Reste des Fruchtparenchyms, welches ebenso, wie der aus bastfaserartigen, stark porös verdichteten Elementen bestehende Samenträger einen violetten Farbstoff, welcher von Säuren mit prachtvoll morgenroter Farbe gelöst wird, enthält. — Nufsschalen bestehen durchweg aus Steinzellen, von welchen die der äußeren, härteren Schichten soweit verdickt sind, daß das Lumen auf ein Minimum reduziert erscheint, während diejenigen der inneren Schichten mit wellenförmigen Wandungen versehen sind. Sie sind fast farblos und erscheinen stets ohne begleitendes Parenchymgewebe.

In neuester Zeit sollen auch Paradieskörner (die Früchte von *Amomum Melegueta* Roscoe, Zingiberaceae) zur Verfälschung des Pfeffers verwendet werden. Um sie zu erkennen, mazeriert man 5 g Pfeffer mit 10 g Alkohol und 5 g Äther einen Tag lang, filtriert und setzt dem Filtrate einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, worauf bei Gegenwart von nur 2% Paradieskörnern eine dunkelgrüne Färbung eintritt. (FABRI.)

Übergießt man eine Probe gemahlener Pfeffers mit konzentrierter Salzsäure, so färben sich alle Pfefferteile, mit Ausnahme der schwarzen Schalensubstanz, intensiv gelb, so daß man fremde Stoffe mit Hilfe von Lupe und Pinzette herauszulesen vermag. (NEUSS.)

Zur Bestimmung des Piperins wird nach CAZENEUVE und CAILLOT folgendermaßen verfahren. 10 g Pfeffer und 20 g gebrannter Kalk werden mit soviel Wasser versetzt, daß ein dünner Brei entsteht; dieser wird eine Viertelstunde lang gekocht, dann im Wasserbade eingetrocknet. Das zerriebene Pulver wird mit Äther deplaziert, die Lösung verdampft, der Rückstand durch Umkristallisieren aus heißem Weingeist gereinigt. Die bessern Sorten des schwarzen Pfeffers enthalten durchschnittlich 7–8%, Penang 5–6%, weißer Pfeffer ein Viertel mehr.

#### Matta.

Unter diesem Namen werden in verschiedenen Staaten der Oesterreich-Ungarischen Monarchie Präparate angefertigt und verkauft, die Fälschungsmaterialien *καὶ ἑξοχὴν* sind. Jedes

Gewürz hat seine eigene Matta, und zwar nicht blofs eine, sondern mehrere Sorten, welche alle Farbe und Aussehen des betreffenden Gewürzes zeigen, nur nicht sein Arom besitzen. Den Untersuchungen J. MOELLERS und T. F. HANAUSEKS zufolge besteht ein Teil dieser Mattasorten aus den gemahlene[n] Spelzen mehrerer Hirsearten und kennzeichnet sich mikroskopisch durch die wellenwandigen Tafelzellen und verholzten getüpfelten Fasern der Oberhaut, durch zartes von Treppengefäfsen durchsetztes Parenchym der Spelzen, mit rotem Farbstoff erfüllte Zellen der Fruchthaut, Kleberzellen aus dem Endosperm und Stärkemehlkörnchen, gröfser, als die des Pfeffers. — Eine andere Sorte Matta besteht aus gerösteten, gemahlene[n] Birnen. Dieselben sind gekennzeichnet durch eine solidwandige, gitterartige Epidermis, sehr lange verholzte Fasern, verschieden gestaltete Steinzellen, Netzgefäfsse, Spiroiden, Parenchym mit stark lichtbrechenden Wänden und Spuren von Stärkemehlkörnchen.

### Paprika.

Unter Paprika versteht man die mit dem Samen zermahlene[n], trockene[n], grofsen, aufgeblasene[n], schotenartigen Früchte des *Capsicum annuum* (spanischer, türkischer Pfeffer), oder der kleinern kapselartigen Früchte andrer *Capsicum*-arten (*C. fastigiatum* Bl., Cayenne-, Guinea-pfeffer). Das mikroskopische Bild läfst Bruchstücke der drei Hautschichten erkennen, aus welchen die Fruchthülle besteht,

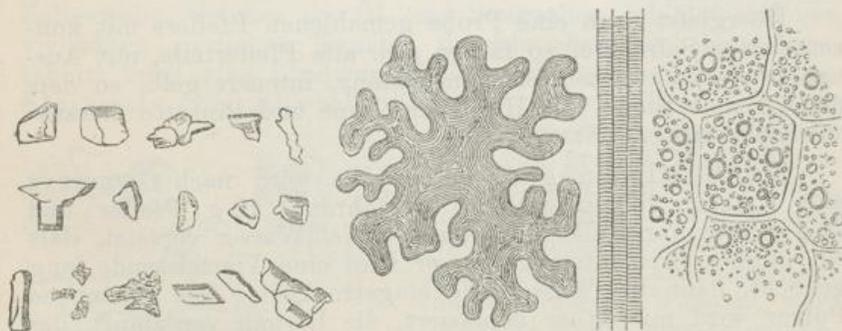


Fig. 94.  
Sand.

Fig. 95.  
Gewebeelemente des türkischen Pfeffers.

ferner Teile der Samenhaut, des Samenkorns, des Kelches und Stengels. Sehr grofsmaschiges, dickwandiges, unregelmäfsig geformtes, wie von Ketten begrenztes gelbes Gewebe charakterisiert die äufsere Schicht; aus der innern Schicht stammen ganz unregelmäfsig barock geformte, von tief ausgebuchteten Wänden begrenzte, oft verholzte Zellen, während die Mittel-

schiebt aus einem ziemlich regelmässigen Zellgewebe besteht, welches von Gefäßbündeln (feine Spiroiden und Prosenchym) durchsetzt ist und Teilstücke davon erkennen läßt. Letztere Zellen sind teils mit sehr feinkörniger Stärke, teils mit tiefrotem Farbstoff erfüllt, zwischen denen sich rötliche Fetttropfen bemerkbar machen. — Knorrige, polypenartige, dickwandige Gebilde („Gekrösezellen“) stammen aus der Samenhaut, während der Kern ein gewöhnliches, parenchymatöses Gewebe zeigt. Aus dem Kelche und dem Stiele, die meist mitvermahlen werden, stammt grobzfelliges, mit Haaren und Spaltöffnungen versehenes Oberhautgewebe, Schwammparenchym mit Chlorophyll erfüllt, Bastfasern und Gefäße, sowie Holzparenchym. — Der Bau des Cayennepfeffers ist dem des spanischen Pfeffers völlig entsprechend, nur sind alle Teile kleinzelliger und zarter.

Als Verfälschungsmittel dient in erster Linie das rote Sandelholz. Dessen charakteristische Eigentümlichkeiten stimmen mit denen des braunen Sandels (S. 269) völlig überein. — Auch Mehle aller Art, Zwieback, Paniermehl, Kindermehl, auch Mehl der Leguminosen dienen der Verfälschung dieses Gewürzes. — Salz und Pfeffer werden ihm zur Erhöhung der Schärfe zugesetzt. — Auch Kurkuma, Galgant und Ingwer sollen dem spanischen Pfefferpulver zugesetzt werden. Dieselben sind erkennbar an der eigentümlich geformten, grobzförnigen, meist ballenweis vorhandenen Stärke, sowie durch Korkzellen. — Ziegelmehl findet sich in der Asche, die von reiner Paprika rein weiß ist.

#### Muskatblüte.

Muskatblüte (Macis) ist der getrocknete innere Samenschale (arillus) der Muskatnuss, der Frucht der *Myristica officinalis* L. fil. Das Pulver derselben charakterisiert sich unter dem Mikroskop durch gleichartiges, kleinzelliges Parenchym, welches teilweise von gröfsern braunen Ölzellen unterbrochen, teilweise von auferordentlich kleinen Körnchen erfüllt ist, die durch Jodlösung gerötet werden; auferdem finden sich langgestreckte, dickwandige Zellen, welche aus den äußern Schichten stammen. Das innere Parenchym ist von feinen Gefäßbündeln durchsetzt.

Als Verfälschungsmittel dient das Pulver der wilden oder Bombay-Macis, der Arillus einer wild wachsenden *Myristica*art. Diese Macis unterscheidet sich von der echten durch ihre sehr grobe Struktur und dunkle Farbe, ist geruch- und geschmacklos, enthält doppelt soviel Öl, wie die echte, und einen in Alkohol leicht löslichen, Filtrierpapier gelb färbenden Farbstoff. Die Struktur ist der der echten Macis ähnlich, aber viel derber. Die äußeren Teile bestehen aus langgestrecktem, von Fibrovasalsträngen vielfach unterbrochenem Gewebe;

im schwammigen Parenchym wechseln Ölzellen und große eiförmige Farbstoffklumpen miteinander ab; dasselbe ist von groben Spiroiden dicht durchzogen. — Der Aschengehalt weicht von dem der echten Macis nicht sonderlich ab. Stärke ist weder bei der einen, noch bei der andern Macis vorhanden.

Kurkuma ist durch seine Stärkekörner und -klumpen, sowie durch kurze Gefäßröhren und Korkgewebe kenntlich. — Ocker, Schwerspat etc. findet man in der Asche.

Muskatnüsse werden in gepulverter Form nicht verkauft. Man hat aber sehr schöne Nachbildungen derselben aus Brotmasse, Thon und Muskatöl hergestellt, die mit Mehl und Kreide bestäubt waren; auch sollen vollständig hölzerne, gedrechselte und ausgestemte Exemplare im Handel vorgekommen sein. Es dürfte kaum schwer halten, falsche von echten zu unterscheiden.

### Safran.

Safran sind die getrockneten Narben des *Crocus sativus* L. (Irideae). Der ganze Safran wird schon genug verfälscht, unverfälschtes Safranpulver dürfte aber käuflich kaum zu erhalten sein. Die gabelförmig mit dem ansitzenden Stückchen

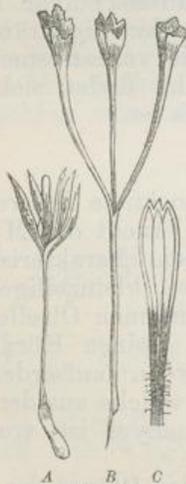


Fig. 96.  
A Safranblüte; B Safran;  
C Randblüte der Ringelblume.

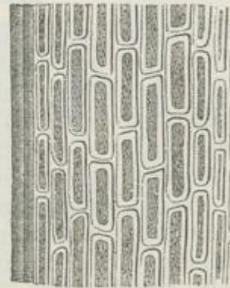


Fig. 97.  
Gewebeelemente des Safrans.

Griffel vereinigten Narben sind lange, tütenförmige Gebilde, deren Rand kerbig gezähnt, an einer Seite aufgespalten ist. Ihre Farbe ist purpurn oder tiefrot, glänzend, ihr Geschmack aromatisch bitterlich.

Sie werden verfälscht mit den gefärbten Griffeln des

Safrans, mit Blumenblättern anderer Pflanzen, besonders Saflor und Ringelblume, Granatblüte und Arnika, mit geölten Keimpflänzchen der Gramineen, mit Fleischfasern, Bindfadeneenden und ausgezogenem Safran, und sind beschwert mit Honig, Glycerin, Gummi, Dextrin, Kalk und Farbstoffen. Fremde Pflanzenteile werden beim Aufweichen des Safrans in heißem Wasser erkannt; die Form des echten hat kein andres Pflanzen- oder tierisches Gebilde. Kalk (meist als gefärbte Kreide vorhanden) löst sich unter Aufbrausen in verdünnter Salpetersäure, gleichzeitig findet eine erhebliche Farbenveränderung der Substanz statt. Zucker, Honig, Glycerin sind zu schmecken, bewirken ein Zusammenkleben der Masse beim Drücken und sind mit lauem Wasser abzuspülen. Reiner Safran gibt nahe an 50 % wässrigen Extrakt. Safranpulver gibt mit konzentrierter Schwefelsäure die prachtvoll blaue Polychroitreaktion.

Das mikroskopische Bild des Safrans zeigt langgestreckte, mit rotem Farbstoff erfüllte Zellen und sehr feine, abrollbare Spiralgefäße. Daneben sind Öltropfen und vereinzelte Pollenkörner zu erkennen. Als Hauptverfälschungsmittel gilt rotes Sandelholz, welches durch seine behohten, getüpfelten Holz- und langgestreckten Bastfasern leicht erkennbar ist. Ein mit lauwarmem Wasser bereiteter und filtrierter Auszug des Safranpulvers wird durch Eisenvitriollösung nur gebräunt; Schwarzfärbung würde fremde Stoffe verraten; Silberlösung soll ihn gar nicht sichtbar verändern.

Ausgezogener und künstlich nachgefärbter Safran enthält den Farbstoff nicht innerhalb, sondern außerhalb der Zellen, auch erscheint der Farbenton selbst unter dem Mikroskop stets anders, als bei echtem Safran. — Safransurrogat (Dinitrokresol) explodiert beim Erhitzen.

Kap-Safran sind die Blüten einer Skrophularinee (der *Lyperia crocea* Eckl.). Sie sind natürlich mit echtem Safran gar nicht zu verwechseln, besitzen aber ein ähnliches Färbvermögen.

#### Kardamom.

Unter Kardamom werden ebensowohl die ganzen Früchte der *Elettaria Cardamomum* WHITE und MATON (Zingiberaceae), als wie der bloße Samen derselben verstanden. Die neben der kleinen (Malabar-) Sorte in den Handel kommenden langen (Ceylon) Kardamomen stammen von einer Abart derselben Pflanze, bieten aber kein so feines Gewürz dar und sind deshalb auch billiger, als die erstgenannten. Seltener, und von andern Pflanzen stammend, sind die Siam-, Java-, Nepal- und die wilden oder Bastardkardamomen. — Die Malabarkardamomen sind dreifächerige Kapseln, in welchen die

Samen, von einer zarten Membran umgeben, reihenförmig abgelagert sind. Die Farbe derselben ist gelbgrau, der Geruch aromatisch kampferartig, der Geschmack brennend gewürzig. Die Fruchtschale besteht aus mehreren Schichten, von denen die innere grobzelliches Parenchym, hellbraune Harzklumpen, sowie Gefäßbündel mit Spiroiden eingebettet enthält und hieran kenntlich ist. Auch die Samenschale besteht aus mehreren Schichten, und zwar einer äußeren, aus Schlauchzellen bestehenden Schicht, im Querschnitt quadratisch, einer dünnen, aber dunkel gefärbten Zellschicht, welche die erstere kreuzt, einer Schicht charakterloser Zellen, welche das ätherische Öl enthalten, und einer Schicht Palissadenzellen. Das Sameneiweiß besteht aus kleinen polyedrischen, von außerordentlich kleinen Stärkemehlkörnchen erfüllten Zellen. — Der Malabarkardamom unterscheidet sich von dem Ceylonkardamom dadurch, daß die Fruchtschale des letzteren behaart ist und die Samen desselben viel härter, als die des Ceylonkardamoms sind. Der zweiten Schicht der Samenhaut fehlt das dunkle Pigment; die Palissadenzellen sind zu einer ununterbrochenen Schicht miteinander verwachsen; die äußerste Zellschicht (Oberhaut) ist derber ausgebildet, als beim Malabarzimt; die Zellwandungen sind stark verdickt, stellenweise eingeschnürt.

Als Verfälschungsmittel gelten Mehl, Zwieback, Zucker, Mandelkleie, Ocker, Schwerspat, Asche, Sand.

#### Ingwer.

Ingwer ist der geschälte und getrocknete Wurzelstock des *Amomum Zingiber* L. Das Ingwerpulver ist charakterisiert durch grobzelliches, regelmäßiges, parenchymatöses Gewebe, welches von Holzgefäßen durchsetzt und teils von Harz- oder Ölzellen unterbrochen und von Stärkemehl erfüllt ist. Die Stärkekörnchen sind sehr groß und haben die Form der Johannisbrotkerne. Massenhafte Spiralgefäße finden sich vereinigt mit dickwandigen Gefäßröhren und Bastfasern. Schlecht geschälter Ingwer läßt auch noch dicke, langgestreckte Korkzellen erkennen. Verfälschung mit Mehl, Zucker, Zwieback, Mandelkleie, Kurkuma, Ocker, Mineralsubstanzen überhaupt.

#### Vanille.

Vanille ist die getrocknete Schotenfrucht der *Vanilla planifolia* ANDREWS (Orchideae). Es sind verschiedene Sorten im Handel, von denen die längsten am meisten geschätzt sind (bereifte, kristallisierte, mexikanische Vanille, daneben auch Bourbon-, Mauritius- und Verakruzvanille, Vanillon von *Vanilla Pompona* SCHIEDE). Eine gute Vanille soll dunkelbraun, glänzend, der Länge nach schwach gerunzelt, fest und prall sein. Der Inhalt besteht aus einem balsamischen

Muse, in welches die kleinen, glänzenden Samenkörner eingebettet sind. Die Schotenhülse ist fleischig, schmeckt säuerlich und ist von kleinen, weißen, flaumartigen Kristallen bedeckt. Vanillepulver wird vom Publikum nicht gekauft.

Die Verfälschung der Vanille besteht in der teilweisen Entleerung des musigen Inhaltes und in der Unterschiebung mit Weingeist ausgezogener Schoten. Weiche, welke, aufgeschlitzte Vanille ist daher als gut und unverdächtig nicht mehr anzuerkennen.

Das mikroskopische Bild der Vanille zeigt unter der aus derbwandigen Zellen bestehenden Oberhaut, in welche braune Harzkörper und glänzende Vanillinkristalle eingebettet sind, grobzigeliges Parenchym, welches von Gefäßbündeln (Netzgefäße, Spiroiden) und einzelnen nadelförmigen Raphiden aus Calciumoxalat dicht durchsetzt ist. Die nach innen zugekehrte Schicht verläuft in keulenförmige, zottige Gebilde (Balsamschläuche), die mit feinen Papillen besetzt sind, als Samenträger dienen und in das Mus hinein ragen. Die Samen haben eine aus Steinzellen bestehende Epidermis und ein dunkelrot gefärbtes Parenchym. Vanillon (Guyana-Vanille) ist in allen Teilen grobzigeliger gebaut, als die besseren Vanillesorten.

Die Bestimmung des Vanillins kann nach HAARMANN und TIEMANN folgendermaßen geschehen<sup>1</sup>: Man extrahiert 10 g der zerschnittenen Vanille wiederholt mit Äther (in Summa 250 g), konzentriert und vermischt den Rückstand mit einer aus 20 g unterschwefligsaurem Natron bereiteten, gesättigten, wässrigen Lösung und ebensoviel Wasser, schüttelt heftig und läßt die Natronlösung aus einem Scheidetrichter ablaufen. Die gelb gefärbte Ätherschicht wird nochmals mit gleich starker Natronsulfatlösung durchgeschüttelt, letztere wieder abgeschieden und mit der erstgewonnenen vereinigt. Diese Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und zwar werden auf je 100 ccm der Natronlösung 150 ccm einer Mischung von 3 Vol. Schwefelsäure und 9 Vol. Wasser verwendet. Die schweflige Säure wird durch vorsichtiges Erwärmen ausgetrieben, die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und nunmehr durch Verdampfen unter Anwendung der Wasserluftpumpe das Vanilin rein erhalten. Gute Vanille enthält durchschnittlich 2 % Vanillin.

Die in den letzten Jahren durch Genuß von Vanille-Eis erfolgten Vergiftungen sollen auf einen Balsam zurückzuführen sein, mit welchem die Schalen bestrichen gewesen wären, um ihnen ein glänzendes Aussehen zu verschaffen (Acajouöl, v. SCHROFF).

<sup>1</sup> Chem.-techn. Mitteil. 1877—78. S. 401.

Die chemische Untersuchung der Gewürze beschränkt sich meistens auf Ermittlung des spirituösen Extraktes und der Asche; seltener und nur bei größeren Quantitäten wird auch das ätherische Öl bestimmt.

Zur Bestimmung des Extraktes wählt man einen kontinuierlich wirkenden Apparat. Als solche sind bereits bei Ätherextraktionsprozessen der SOXHLETHSche und der TOLLENSsche beschrieben. Wir bringen hier noch den C. SCHEIBLERSchen und C. H. WOLFFSchen (S. 281) Apparat zur Anschauung. Diese Apparate sind so konstruiert, daß das mit der gepulverten Substanz, die je nach Umständen noch mit grobem Glaspulver gemischt sein kann, beschickte Gefäß in einem zweiten hängt, welches mit dem Kölbchen, das den Alkohol enthält, verbunden und im Wasserbade zu erwärmen ist. Das erstere Gefäß ist unten mit einer Filtriervorrichtung versehen und oben mit einem Rückflusskühler verbunden.

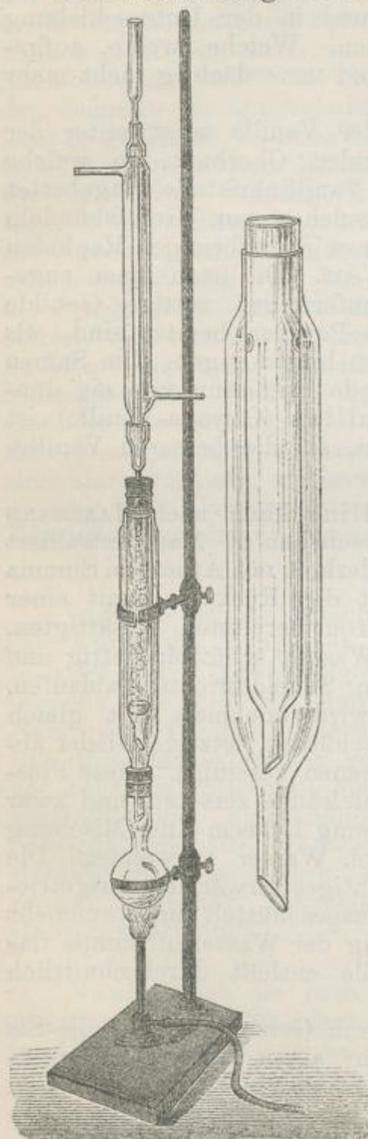


Fig. 98. SCHEIBLERS Extraktionsapparat.

Beim SCHEIBLERSchen Apparate sind oben Löcher angebracht, durch welche der in dem Kölbchen entwickelte Dampf eindringt und lösend wirkt, während die aus dem Rückflusskühler kommenden Tropfen deplazieren. Beim WOLFFSchen Apparat\* wird das betreffende Gefäß durch federnde Blechstreifen an die Wände des äußern Gefäßes (Mantels) angedrückt und ist oben ganz offen. WOLFF wendet zwei in einem Kaltwasserreservoir verborgene Kühlschlangen an; beim SCHEIBLERSchen Apparat läßt sich der LIEBIGSche Kühler durch ein SALLERONSches Schlangenrohr ersetzen. Man treibt so lange Alkoholdämpfe durch das Gewürzpulver, bis der Alkohol farblos abfließt. Alsdann wird der getrocknete Rückstand gewogen und

\* Ist von A. KRÜSS in Hamburg zu beziehen.

die Extraktmenge indirekt bestimmt; außerdem wird das gewogen, was nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibt, was meistens viel weniger ist, als dem Pulver fehlt. Diese Differenz wird durch den Feuchtigkeitsgehalt und das ätherische Öl des Gewürzes bedingt. Man verwendet 5 g Gewürz, 50 g Alkohol (90%) und braucht 2—3 Stunden Zeit zur Extraktion. Das Gewürz ist vorher 3 Stunden über Schwefelsäure, dann 3 Stunden bei 100° zu trocknen. Die Ergebnisse, sowohl der Extrakt- als wie auch der Aschenbestimmung sind auf das so vorbereitete Gewürz zu beziehen.

Wir wollen hierbei nicht unerwähnt lassen, daß extrahierte Gewürze jetzt kaum mehr vorkommen dürften, da solche Gewürze, welche zur Fabrikation von ätherischem Öl dienen, vom Eingangszoll befreit sind, jedoch unter amtlicher Kontrolle verarbeitet und nach Beendigung der Operation vernichtet werden.

Die Ermittlung des Aschengehaltes geschieht, wie gewöhnlich, durch Verbrennen von 2 g Substanz im Tiegel oder in offener Schale — bei anfangs nicht zu starker Erhitzung.

Zur Bestimmung des ätherischen Öles verwendet man mindestens 50 bis 100 g Material und destilliert unter kontinuierlicher Zuführung von Wasserdämpfen, welche die Gewürzmischung durchdringen müssen, 0,5 bis 1 l ab. Man löse in dem Destillat Glaubersalz, soviel es aufzunehmen vermag, schüttele mit Äther, kochiere und lasse die ätherische Lösung bei ganz geringer Temperatur verdampfen. Man wird selbst so immer nur annähernd richtige Resultate erlangen. Nelkenpulver kann mit Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt und dann deplaziert werden. Vielleicht eignen sich ähnliche Methoden auch noch für andre Gewürze, indessen steht zu befürchten, daß die so gewonnenen Öle immer mehr oder weniger mit Harz verunreinigt sein werden.

Die bisher gefundenen Resultate sind, um Wiederholungen

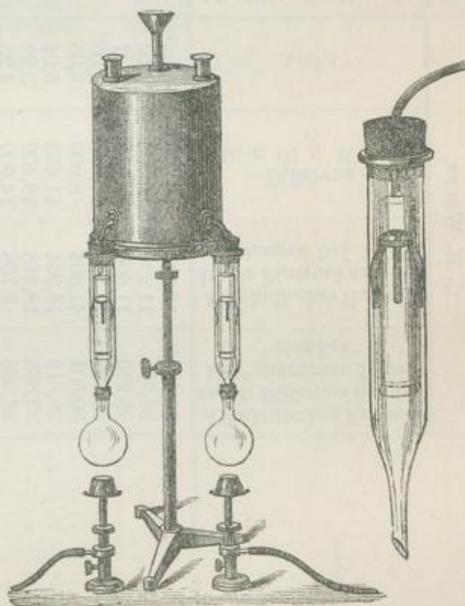


Fig. 99. WOLFFScher Extraktionsapparat.



zu vermeiden, in nebenstehender Tabelle übersichtlich nebeneinandergestellt worden.

Den „Vereinbarungen“ bayerischer Chemiker zufolge sollen folgende Zahlen als höchste zulässige Grenze des Aschgehaltes der Gewürze angesehen werden:

Pfeffer	
1. schwarzer	6,5 %
2. weißer	3,5 „
Piment	5,0 „
Paprika	7,0 „
Gewürznelken	5,5 „
Zimt	6,0 „
Muskatblüte	2,0 „
Safran	6 0 „

Verschiedene Mattasorten ergaben folgende Aschengehalte

Pfeffermatta	. 11 %
Pimentmatta	. 23,2%
Cassiamatta	. 8,7%
Ingwermatta	. 13,4% ;

die Pimentmatta enthielt Sand und Eisenoxyd.

5,55  
1,53  
6,0  
—  
—  
—  
—  
6,31  
—  
10,894  
—  
6,374  
—  
17,268  
—  
Ingwer, ungeschält .....  
Vanille .....

## Die Kost in öffentlichen Anstalten und die Berechnung des Nährgeldwertes derselben.

Oft tritt an den Chemiker die Forderung heran, die Kost von Armen- und Gefangenanstalten, Volksküchen u. dgl. zu begutachten, auch Auskunft darüber zu erteilen, ob die Zusammensetzung derselben rationell und preiswürdig sei, während auf der andern Seite verlangt wird, auf Grund wissenschaftlicher und praktischer Erfahrungen Kostrationen zusammenzustellen, die bestimmten Arbeitsleistungen entsprechen, aber auch gegebene Mittel nicht überschreiten dürfen. Um hierüber gehörig orientiert zu sein, ist es durchaus notwendig, sich mit den verschiedenen größern Arbeiten von VOIT, von PETTENKOFER, RENK, RUBNER, FORSTER, KÖNIG, FLÜGGE u. a. bekannt zu machen, überhaupt eine Reihe von Jahrgängen der Zeitschrift für Biologie gründlich zu studieren. Nach VOITS Untersuchungen bedarf zur ausreichenden Beköstigung per Tag

	Eiweiß	Fett	Kohlehydrate
ein Arbeiter mittl. Konstitution bei mäßiger Arbeit	118 g	56 g	500 g
ein " kräftiger " bei " "	137	72	352
ein " " " bei starker " "	137	173	352
ein Gefangener " " bei geringer " "	100	30—50	3—500
ein Altersversorgter ohne Arbeit	70—80	30—50	300
ein Kind von 6—15 Jahren	80	40	250

Dementsprechend sind die Mahlzeiten zu beurteilen. Die Untersuchung selbst kann auf zweifache Weise geschehen, direkt und indirekt. Die direkte Bestimmung geschieht derart, daß man eine Woche lang Normalportionen aus der Anstalt entnimmt und diese nach den in den früheren Abschnitten mitgeteilten Angaben untersucht. Die Portionen sind zunächst mechanisch

zu zerteilen, d. h. Fleisch, Knochen und Sehnen, Brot und Zukost, Gemüse, Suppe soviel als möglich voneinander zu trennen. Jeder Teil wird für sich eingetrocknet und kann nun chemisch untersucht werden. — Die indirekte Bestimmung geschieht derart, daß aus dem von der Verwaltung der Anstalt mitgeteilten Gesamtverbrauch von einzelnen Stoffen per Woche die Tagesrationen per Kopf berechnet werden. — Die Wiederholung der einzelnen Operationen, Bestimmung von Stickstoff bezw. Eiweißstoff, Fett und Kohlehydraten kann meistens gespart werden, da die landläufigen Nahrungsmittel bereits hundertfach untersucht worden sind und ihre Zusammensetzung bekannt ist.

Zur Zusammenstellung entsprechender Kostrationen dienen die folgenden, der preisgekrönten MEINERTSchen Schrift: *Wie nährt man sich gut und billig?* entnommenen Tabellen. Die dort angeführten Preise sind Mittelpreise Deutschlands und unterliegen deshalb örtlichen Markt- und Verkehrsverhältnissen.

## A. Animalische Nahrungsmittel.

Tabelle I.

Nähere Bezeichnung	Wasser		Fett %	Preise pro 1 kg in Pfenni- gen en détail	Zulage an Knochen und Sehnen beim Einkauf en détail etwa	Preis pro 1 kg ohne Zulage in Pfenni- gen en détail	Für 1 Mark erhält man (inkl. Zulage)		
	%	Eiweiß-Substanz %					Gramm	Eiweiß sämt- lich ver- daulich	Fett
Ochsenfleisch, mager . . . . .	75,9	21,9	0,9	140	25 %	175	714	114	5
do. mittelfett . . . . .	72,0	17,5	10,0	130	25 %	163	780	101	58
do. sehr fett . . . . .	54,8	16,9	27,2	130	25 %	163	780	87	164
Kalbfleisch . . . . .	72,3	18,9	7,4	120	25 %	150	850	113	47
Kalbsleber . . . . .	56,0	34,9	3,2	150	—	150	666	220	20
Hammelfleisch, mittelfett . . . . .	72,9	14,5	9,0	120	20 %	144	830	96	60
do. mager . . . . .	73,6	20,3	2,8	—	—	—	—	—	—
do. sehr fett . . . . .	54,0	11,7	33,6	120	20 %	144	830	77	220
Schweinefleisch, mager . . . . .	72,5	19,8	6,7	120	15 %	138	830	139	47
do. halbfett . . . . .	60,0	12,3	26,2	—	—	—	—	—	—
do. sehr fett . . . . .	43,4	13,3	42,5	120	15 %	138	830	93	300
do. v.d.Ripp . . . . .	44,4	9,7	45,5	—	—	—	—	—	—
Zunge, geräuchert . . . . .	35,7	24,3	31,6	550	—	—	200	48	63
Schinken, do. . . . .	27,9	23,9	36,4	300 <sup>1</sup>	—	—	330	79	120
Blutwurst . . . . .	49,9	11,8	11,4	160	—	—	625	77	71
Leberwurst . . . . .	48,7	15,9	26,3	160	—	—	625	99	164
Sülzenwurst . . . . .	41,5	23,1	22,8	120	—	—	833	192	189
Knackwurst . . . . .	58,6	22,8	11,4	181	—	—	550	125	63
Cervelatwurst . . . . .	37,4	17,6	39,7	360	—	—	280	49	110
Huhn (alte Henne) . . . . .	77,3	17,5	1,4	—	—	—	—	—	—
Junger Hahn . . . . .	70,0	23,3	3,1	—	—	—	—	—	—
Taubenfleisch . . . . .	76,0	18,5	1,0	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> Ohne Knochen.

Tabelle II.

Nähere Bezeichnung	Wasser	Eiweiß-Substanz	Fett	N.-freie Extraktstoffe	Preis pro 1 kg in Pfennigen	1 Stück enthält Gräten etc.	Für 1 Mark erhält man (inkl. Gräten)			
							g	Eiweiß	Fett	N.-freie Extraktstoffe
Hering, gesalzen <sup>1</sup> . . . . .	47,1	18,9	16,6	2,5	{ 5—10 } { p. St. }	50 g	17 St.	280	180	35
do. geräuchert . . . . .	69,5	21,1	8,5	—	10 p. St.	20 g	10 St.	105	43	—
Karpfen . . . . .	78,8	18,1	1,0	—	—	—	—	—	—	—
Stockfisch <sup>1</sup> . . . . .	18,6	77,9	0,3	—	140	—	—	—	—	—
Geräuch. Speck, deutsch . . . . .	10,7	2,6	77,8	—	180	—	550 g	—	517	—
Amer. Speck, gesalzen . . . . .	9,1	6,7	75,7	—	—	—	—	—	—	—
Schweineschmalz, amer. . . . .	8,3	0,2	90,0	—	150	—	700 g	—	630	—
do. deutsch . . . . .	0,7	0,2	99,0	—	180	—	550 g	—	545	—
Rindstalg . . . . .	1,3	0,4	98,2	—	150	—	750 g	—	735	—
Eier . . . . .	74,7	13,1	10,4	—	6 p. St.	{ 11 g } { Schalen }	17 St.	122	101	—
Sahne . . . . .	63,1	5,1	29,0	2,4	60 p. l.	—	{ 1 2/3 l } { 1743 g }	89	500	42
Milch (Kuh-) . . . . .	87,5	4,0	3,5	4,5	18 p. l.	—	5 1/2 l	228	200	256
Magermilch . . . . .	—	3,2	0,4	4,8	8 p. l.	—	12 1/2 l	400	50	600
Butter . . . . .	10,0	—	85,0	—	260	—	—	—	—	—
Saure Milch . . . . .	90,4	3,7	0,3	4,8	—	—	—	—	—	—
Buttermilch . . . . .	90,3	3,4	1,0	5,0	—	—	—	—	—	—
Magerer Käse, deutsch . . . . .	40,0	43,0	7,0	—	8 p. St.	—	{ 13 St. } { 1500 g }	645	105	—
Fetter Käse, do. . . . .	39,0	32,9	25,0	—	9 p. St.	—	{ 11 St. } { 1300 g }	427	325	—
Schweizerkäse . . . . .	36,0	24,7	32,0	4,5	220	—	450 g	111	144	20

<sup>1</sup> Je nach der Größe. Heringe und Stockfisch sind ganz vorzügliche Nahrungsmittel und können zum häufigen Gebrauche nicht genug empfohlen werden.

## B. Vegetabilische Nahrungsmittel. Tabelle III.

Nähere Bezeichnung	Wasser %	Eiweiß- Substanz %	Fett %	Kohlhydrate %	Preis pro 1 kg in Pfen- nigen en détail	Gehalt in 1 kg			Für 1 Mk. erhält man			
						Eiweiß	Fett	Kohlhydrate	g	Eiweiß	Fett	Kohlhydrate
Weizenmehl, fein ..	14,8	8,9	1,1	74,1	50	89	11	741	2000	178	22	1482
do. gröber	13,6	12,0	1,1	72,3	32	112	11	723	3100	372	24	2241
Roggenmehl .....	14,0	11,0	1,6	71,9	30	110	17	700	3300	360	53	2372
Graupen .....	12,8	7,2	1,1	76,1	45	72	11	761	2200	158	24	1672
Gries .....	—	11,3	1,1	70,0	50	113	11	700	2000	226	22	1400
Grütze .....	10,4	15,5	6,1	63,6	60	155	61	636	1700	263	104	1981
Stärkemehl .....	14,8	1,4	—	83,2	70	14	—	833	1500	21	—	1250
Nudeln .....	13,0	9,0	0,3	76,8	85	90	3	768	1200	108	4	921
Reis .....	—	6,7	0,5	77,0	80	65	6	766	1250	81	7	957
Hirse .....	11,2	11,3	3,5	67,3	52	129	3	645	1200	245	6	1225
Erbsen, trocken ...	14,3	22,5	2,5	58,1	40	225	25	581	2500	562	57	1452
do. geschält ...	12,7	21,1	0,8	60,9	—	—	—	—	—	—	—	—
Bohnen, weiße ...	14,5	24,5	—	55,5	40	242	18	558	2500	605	45	1295
Linsen .....	12,5	24,8	1,8	54,7	50	249	20	542	2000	498	40	1084
Erbsenmehl .....	8,1	28,1	2,9	50,1	55	265	20	540	1800	477	52	1008
Bohnenmehl .....	13,48	26,56	1,55	55,13	65	265	15	551	1550	410	23	854
Maismehl .....	10,60	14	3,80	70,68	—	140	38	706	—	—	—	—
Rübenzucker .....	2,9	—	—	95,5	90	—	—	955	1100	—	—	1050
Kartoffeln .....	75,0	2,0	0,3	20,7	9	20	2	210	11kg	220	22	2380
Weizengebäck, fein	38,5	6,8	0,7	52,3	45	68	7	523	2200	150	15	1150
do. gröber	43,2	4,1	0,6	51,1	24	41	6	511	4160	170	25	2115
Zwieback v. Weizenm.	8,0	15,6	1,0	73,4	67	156	10	734	1500	234	15	1100
do. v. Roggenmehl	11,6	8,7	0,9	78,6	—	—	—	—	—	—	—	—
Roggenbrot .....	44,0	6,0	0,5	47,8	24	76	10	486	4170	250	21	2000
Kommisbrot .....	45,0	6,2	1,4	46,8	—	62	14	469	—	—	—	—
Bisquits, englische .	7,4	7,1	9,3	75,1	250	71	93	751	400	28	37	300
do. deutsche	10,0	11,9	7,4	68,6	—	119	74	686	—	—	—	—
Lebkuchen .....	7,2	3,9	3,5	83,1	100	39	35	831	1000	39	35	831
Äpfel, frisch .....	83,0	0,4	—	13,3	—	—	—	—	—	—	—	—
do. gedörrt .....	17,5	1,3	—	66,9	80	13	—	666	1250	16	—	836
Birnen, frisch .....	83,5	0,2	—	11,4	—	—	—	—	—	—	—	—
do. gedörrt .....	10,7	1,2	—	64,9	—	—	—	—	—	—	—	—
Pflaumen, frisch ...	84,8	0,4	—	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—
do. gedörrt .....	—	3,3	0,9	45,0	55	33	9	450	59	16	16	810
Sauerkraut .....	—	1,0	0,2	4,6	15	10	2	46	70	14	14	322

<sup>1</sup> Die fettgedruckten Zahlen zeigen die Mengen des verdaulichen Eiweißes an, soweit die Nahrungsmittel darauf hin schon untersucht worden sind.

Tabelle IV.

Nähere Bezeichnung	Wasser	Eiweiß-Substanz	Fett	Kohlehydrate
	%	%	%	%
Möhren.....	85,9	1,3	0,2	9,8
Rettig.....	86,9	1,9	0,1	7,9
Weißrüben.....	92,1	1,2	0,1	6,8
Sellerie (Knollen).....	84,0	1,5	0,4	11,8
Kohlrabi.....	86,7	2,7	0,2	8,6
Gurke (frisch).....	95,6	1,0	0,1	2,2
Spargel.....	93,3	1,9	0,2	2,7
Grüne Erbsen.....	80,0	6,1	0,4	12,4
Schnittbohnen.....	91,0	2,0	0,2	5,7
Blumenkohl.....	90,1	2,3	0,9	5,3
Weißkraut.....	89,9	1,9	0,2	6,6
Rotkraut.....	90,0	1,8	0,2	7,1
Kopfsalat.....	94,3	1,4	0,3	2,2
Spinat.....	91,7	2,0	0,3	6,0
Getrocknete Champignons.....	17,5	23,8	1,2	50,3
Senf.....	5,4	28,8	35,5	25,9
Eine Portion Kaffee mit Milch.....	—	4,0	4,9	5,2

Mit Hilfe dieser Tabellen wird sich nunmehr jede Zusammenstellung und Berechnung leicht ausführen lassen. Ein Beispiel möge dies zeigen. Gesetzt, man habe die Kostration für mäfsig arbeitende Männer auszuarbeiten, welche in ihrer täglichen Nahrung je 100 g Eiweiß, 50 g Fett und 500 g Kohlehydrate bekommen sollen und wofür täglich 60 Pfg. disponibel sind, so würde man für erstes und zweites Frühstück, sowie für diejenigen Abende, für welche eine besondere Speise nicht angesetzt ist, als Zubrot, folgende Aufstellung machen:

Bezeichnung der Nahrungsmittel	Mengen	Preis pro Kilo resp. Liter in	Preis der bezeichneten Mengen in	Gehalt an		
				Eiweiß	Fett	Kohlenhydraten
g	Pf.	Pf.	g	g	g	
Weißbrot (4 Stück) à 3 Pf. ....	290	—	12	14,5	2	148
Brot (Roggen-) .....	1500	24	36	90	9	750
Milch (Mager- <sup>1</sup> ) 1 l. ....	1000	8	8	30,5	5	40
Schmalz .....	90	170	15	—	85	—
Kaffee und gebrannte Gerste .....	50	—	7	4	1	23
Salz .....	75	20	1,5	—	—	—
Grünes .....	—	—	0,5	—	—	—
Braunbier <sup>2</sup> 1 l. ....	1000	12	12	5	—	80
			92,0	144,0	102	1041
Per Kopf .....			30,7	48	34	347
Es müssen also in der Mittags- (und Abend-) Mahlzeit enthalten sein für .....			26,3	52	16	153
			57,0	100	50	500

<sup>1</sup> Diese Milch kann auch zu Suppen etc. verwendet werden, namentlich an den Tagen, für welche eine besondere Abendkost nicht angesetzt ist.

<sup>2</sup> Es ist angenommen, daß in 14 Tagen 14 l Braunbier genossen werden; der Übersichtlichkeit halber ist täglich 1 l berechnet worden.

Dieser würde sich anschließen folgende

## Speisentabelle für Mittag- und Abendkost.

	Bezeichnung der Nahrungsmittel	Mengen	Preis pro Kilo resp. Liter, der zu Grunde gelegt ist, in			Gehalt an			
			g	Pf.	Pf.	Eiweiß	Fett	Kohlehydraten	
1. Tag.									
Mittags:	Rindfleisch.....	500	130	65	80	40	—		Mittags: Geschmortes Rindfleisch m. Kartoffelsalat
	Fett.....	100	130	13	—	95	—		
	Kartoffeln.....	3000	7	21	60	3	600		
Abends:	Magermilch 1½ l.....	1500	8	12	45	7	60		Abends: Milchsuppe.
					116	185	145	660	
	pro Kopf.....			39	62	48	220		
	Im Frühstück, Vesper etc. für....			30,7	48	34	347		
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			69,7	110	82	567		
2. Tag.									
Mittags:	Fleischgemüse.....	200	20	40	62	36	68		Mittags: Fleischgemüse mit Bohnen und Kartoffeln.
	Bohnen.....	200	40	8	54	4	100		
	Kartoffeln.....	1000	7	7	20	1	200		
Abends:	Magerkäse.....	300	50	15	120	21	—		Abends: Käse.
					70	256	62	368	
	pro Kopf.....			23,3	85	21	123		
	Im Frühstück, Vesper etc. für....			30,7	48	34	347		
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			54,0	133	55	470		
3. Tag.									
Mittags:	Sauerkraut.....	1000	18	18	10	2	46		Mittags: Blutwurst mit Sauerkraut und Erbsen.
	Erbsen.....	300	50	15	67	3	150		
	Blutwurst.....	200	160	32	22	22	52		
Abends:	Buttermilch 1½ l.....	1500	6	9	51	15	15		Abends: Buttermilch- suppe.
					74	150	42	263	
	pro Kopf.....			24,7	50	14	88		
	Im Frühstück, Vesper etc. für....			30,7	48	34	347		
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			55,4	98	48	435		

	Bezeichnung der Nahrungsmittel	Mengen		Gehalt an			
		g	Preis pro Kilo, resp. Liter, der zu Grunde gelegt ist, in Pf.	Preis der verbrauchten Mengen in		Kohlhydrate	
				Pf.	Eiweiß g		Fett g
4. Tag.							
Mittags:	Heringe 3 Stück.....	260	7	21	52	32	Mittags: Herings- kartoffeln.
	Kartoffeln.....	3000	7	21	60	3	
	Magermilch.....	500	8	4	15	2	
	Mehl.....	30	40	1,2	3	0,3	
	Zwiebeln.....	50	10	0,5	1	0,5	
	Fett.....	30	130	4	—	27,2	
	Gewürz.....	—	—	1,3	—	—	
Abends:	Magerkäse.....	300	50	15	120	21	Abends: Käse.
				68	251	86	
	pro Kopf.....			22,7	84	29	
	Im Frühstück, Vesper etc. für....			30,7	48	34	
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			53,4	132	63	
5. Tag.							
Mittags:	Fleischgrauen.....	450	150	68	100	10	Mittags: Fleischgrauen mit Speck.
	Speck.....	100	160	16	2	78	
Abends:	Kartoffeln.....	1500	7	10,5	30	1,5	Abends: Kartoffelsuppe.
				94,5	132	89,5	
	pro Kopf.....			31,5	44	30	
	Im Frühstück, Vesper, etc. für....			30,7	48	34	
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			62,2	92	64	
6. Tag.							
Mittags:	Stockfisch.....	250	140	35	198	3	Mittags: Stockfisch mit Sensesauce und Kartoffeln.
	Senf.....	60	90	5	14	23	
	Mehl.....	50	40	2	5	1	
	Fett.....	50	130	6,5	1	47	
	Zucker.....	30	100	3	—	—	
	Essig.....	2 Löffel	—	2	—	—	
	Kartoffeln.....	2500	7	17,5	50	2,5	
				71	268	76,5	
	Im Frühstück, Vesper etc. für....			23,7	89	26	
	pro Kopf.....			30,7	48	34	
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			54,4	137	60	

	Bezeichnung der der Nahrungsmittel	Mengen	Preis pro Kilo resp. Liter, (der zu Grunde gelegt ist, in		Gehalt an				
			Pf.	Pf.	Mengen in				
					Eiweiß	Fett	Kohlhydraten		
g	Pf.	Pf.	g	g	g				
7. Tag.									
Mittags:	Linsen .....	500	50	25	125	10	250	Mittags: Linsen mit Speck und Kartoffeln.	
	Speck .....	150	20	30	3	117	—		
	Kartoffeln.....	1000	7	7	20	1	200		
	Essig .....	—	—	3	—	—	—		
Abends:	Buttermilch 2 l.....	2000	6	12	68	20	20	Abends: Buttermilch- suppe.	
					77	216	148		470
	pro Kopf.....				25,7	72	49		157
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....				30,7	48	34	347	
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....				56,4	120	83	504	
8. Tag.									
Mittags:	Leber und Lunge.....	500	80	40	97	27	10	Mittags: Leberknödel mit Kartoffeln.	
	Schmalz .....	50	170	8,5	—	47	—		
	Weißbrot, 2 Stück à 3 Pf.	156	—	6	8	2	78		
	Mehl .....	40	40	1,6	4	—	28		
	Zwiebeln.....	50	10	0,5	1	—	4		
	Grünes und Pfeffer .....	60	—	1,4	—	—	—		
	Kartoffeln.....	2000	7	14	40	2	400		
					72	150	78	520	
	pro Kopf.....				24	50	26	173	
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....				30,7	48	34	347	
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....				54,7	98	60	520	
9. Tag.									
Mittags:	Fleischpulver .....	70	350	24,5	49	—	7	Mittags: Welschkohl und Kartoffeln in Fleischbrühe.	
	Welschkohl .....	1500	10	15	28	3	99		
	Kartoffeln.....	1500	7	10,5	30	1,5	300		
	Fett.....	100	130	13	—	95	—		
Abends:	Brot .....	400	24	9,5	24	2	200	Abends: Brotsuppe.	
	Zucker .....	30	100	3	—	—	27		
	Fett.....	40	130	5	—	38	—		
					80,5	131	139,5	633	
	pro Kopf.....				26,5	44	46	211	
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....				30,7	48	34	347	
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....				57,2	92	80	558	

Bezeichnung der Nahrungsmittel	Mengen		Preis pro Kilo resp. Liter, der zu Grunde gelegt ist, in			Gehalt an					
	g	Pf.	Pf.	Preis der verbrauchten Mengen in							
				Eiweiß	Fett	Kohlehydraten					
g	Pf.	Pf.	g	g	g						
10. Tag. Mittags:	Gehacktes Rindfleisch ...	300	160	48	81	18	—	Mittags: Beefsteak mit Quetsch- kartoffeln.			
	Schmalz .....	30	170	5	—	24	—				
	Milch .....	250	8	2	8	—	10				
	Mehl .....	50	40	2	5	1	35				
	Gewürz .....	—	—	1	—	—	—				
	Kartoffeln .....	2500	7	17,5	50	2,5	500				
					75,5	144	45,5				545
	pro Kopf .....			25,2	48	15	182				
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....			30,7	48	34	347				
	Insgesamt pro Tag und Kopf .....			55,9	96	49	529				
11. Tag. Mittags:	Weizenmehl .....	600	45	27	66	6	438	Mittags: Klöße mit gebackenem Obst.			
	Kartoffeln .....	1500	7	10,5	30	1,5	300				
	Semmeln, St. 3 Pf. ....	72	1st.	3	4	—	35				
	Schmalz .....	100	170	17	—	95	—				
	gebackenes Obst .....	250	80	20	8	2,5	113				
	Zucker .....	30	100	3	—	—	27				
					80,5	108	105				913
	pro Kopf .....			26,8	36	35	304				
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....			30,7	48	34	347				
	Insgesamt pro Tag und Kopf .....			57,5	84	69	651				
12. Tag. Mittags:	weiße Bohnen .....	300	40	12	51	6	150	Mittags: Fleischgemüse mit Bohnen und Kartoffeln.  Abends: 3 Heringe.			
	Fleischgemüse .....	200	200	40	62	36	68				
	Kartoffeln .....	1000	7	7	20	1	200				
Abends:	3 Heringe .....	260	7	21	52	32	5				
			1st.	3st.							
					80	185	75				423
	pro Kopf .....			26,6	62	25	141				
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....			30,7	48	34	347				
	Insgesamt pro Tag und Kopf .....			57,3	110	59	488				

	Bezeichnung der Nahrungsmittel	Mengen		Preis der verbrauchten Mengen in		Gehalt an				
		g	Pf.	Pf.	g	g	g	Eiweiß	Fett	Kohlhydraten
13. Tag. Mittags:	Schweinefleisch, gehackt .	125	160	19,5	21,5	10	—	—	Mittags: Klopsfleisch mit Möhren und Kartoffeln.	
	Rindfleisch, gehackt ....	125	150	18,5	30	6	—	—		
	Fleischpulver .....	25	350	8,5	17,5	—	—	—		
	Schmalz .....	80	170	14	—	76	—	—		
	Roggenmehl .....	25	40	1	3	—	—	17		
	Zwiebeln und Gewürz...	20	10	0,5	1	—	—	6		
	eine Semmel .....	72	—	3	4	—	—	36		
	ein Ei .....	50	—	6	7	6	—	—		
	Möhren .....	500	10	5	6	1	—	50		
	Kartoffeln .....	1500	7	10,5	30	1,5	—	300		
				86,5	120	100,5	409			
	pro Kopf .....			28,8	40	33	136			
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....			30,7	48	34	347			
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			59,5	88	67	483			
14. Tag. Mittags:	Kartoffeln.....	3000	7	21	60	3	600	Mittags: Kartoffel- reißbuchen.		
	Mehl .....	500	40	20	55	10	350			
	Schmalz .....	100	170	17	—	95	—			
Abends:	Magermilch 1½ l.....	1500	8	12	45	7	60	Abends: Milchsuppe.		
				70	160	115	1010			
	pro Kopf .....			23,3	53	38	336			
	Im Frühstück, Vesper etc. für ....			30,7	48	34	347			
	Insgesamt pro Tag und Kopf.....			54	101	72	683			

Zusammenstellung  
(pro Kopf und Tag).

Tag	Preis in Pfennigen	Gehalt an		
		Eiweiß g	Fett g	Kohlehydraten g
Erster .....	69,7	110	82	567
Zweiter .....	54,0	133	55	470
Dritter .....	55,4	98	48	435
Vierter .....	53,4	132	63	563
Fünfter .....	62,2	92	64	547
Sechster .....	54,4	137	60	536
Siebenter .....	56,4	120	83	504
Achter .....	54,7	98	60	520
Neunter .....	57,2	92	80	558
Zehnter .....	55,9	96	49	529
Elfter .....	57,5	84	69	651
Zwölfter .....	57,3	110	59	488
Dreizehnter .....	59,5	88	67	483
Vierzehnter .....	54,0	101	72	683
	791,6	1491	911	7534
Im Durchschnitt pro Tag und Kopf .....	57,3	106,5	65	533
Für die Familie also pro Tag .....	171,9			
Ausgeworfen waren .....	172			

## Speisenzettel während 14 Tage.

T a g	Frühstück (erstes und zweites)	Mittagessen	Vesperbrot	Abendessen <sup>1</sup>
Erster . . . .	Kaffee, Milch, Semmel, Brot, Fett	Geschmortes Rindfleisch mit Kartoffelsalat	Brot, Fett, Bier	Milchsuppe
Zweiter . . . .	do.	Fleischgemüse mit Bohnen und Kartoffeln	Kaffee, Brot, Fett	Käse, Bier
Dritter . . . .	do.	Blutwurst mit Sauerkraut und Erbsen	do.	Buttermilch- suppe
Vierter . . . .	do.	Heringskartoffeln, Bier	do.	Käse
Fünfter . . . .	do.	Fleischgrauen mit Speck	do.	Kartoffel- suppe
Sechster . . .	do.	Stockfisch mit Senf- sauce und Kartoffeln	Brot, Fett, Bier	Kaffee, Brot, Fett
Siebenter . .	do.	Linsen mit Speck und Kartoffeln	Kaffee, Brot,	Buttermilch- suppe
Achter . . . .	do.	Leberknödel mit Kartoffeln	Bier, Brot, Fett	Kaffee, Brot, Fett
Neunter . . .	do.	Welschkohl mit Kartoffeln in Fleischbrühe	Kaffee, Brot, Fett	Brotsuppe
Zehnter . . .	do.	Beefsteak mit Quetschkartoffeln	Kaffee, Brot	Bier, Brot, Fett
Elfter . . . .	do.	Klöße mit gebackenem Obst	Brot, Fett	Kaffee, Brot
Zwölfter . . .	do.	Fleischgemüse, Bohnen, Kartoffeln	Kaffee, Brot	Heringe, Bier, Brot
Dreizehnter	do.	Klopsfleisch mit Möhren und Kartoffeln	Brot, Fett	Kaffee, Brot
Vierzehnter	do.	Kartoffelreibkuchen, Bier	Kaffee, Brot, Fett	Milchsuppe, Brot

<sup>1</sup> Außer den angeführten Speisen werden die Reste der Mittagsmahlzeiten verzehrt. Letztere sind fast stets so reichlich berechnet, daß sie nur selten vollständig aufgezehrt werden dürften.

Es erhellt nach dem Voraufgegangenen, daß der absolute Geldwert nicht identisch sein kann mit dem Nährgeldwert der Nahrungsmittel, sondern daß letzterer ausschließlich durch den Gehalt an verdaulichen Nährstoffen bedingt ist. Man wird hier beim Vergleich auf ganz kuriose Verhältnisse geführt, insbesondere darauf, welche ungeheure Summen nicht bloß der Ernährung, sondern auch dem Wohlgeschmack geopfert werden, und daß der dem letzteren gewidmete Geldwert denjenigen der Nährstoffe in demselben Nahrungsmittel um das vielfache übertrifft. J. KÖNIG, welcher sich um die Ermittlung der Nährgeldwerte besonders hervorragende Verdienste erworben hat, berechnet den Geldwert von 1 Kilo.

	in animalischen Nahrungsmitteln	und	in vegetabilischen
Eiweiß mit	6,— M.		1,25 M.
Fett	2,— "		0,45 "
N-freie Extraktstoffen mit	1,20 "		0,25 "

Wird nun der Gehalt der Nahrungsmittel an Nährstoffen mit diesen Geldwertzahlen multipliziert, so werden, nach KÖNIG, deren relative Nährgeldwerte erhalten, und aus der Vergleichung dieser mit den Markt- oder Ladenpreisen läßt sich ein Schluß auf die Preiswürdigkeit der Nahrungsmittel für die Ernährung ziehen, wobei jedoch zu beachten ist, daß nur animalische mit animalischen und vegetabilische Nahrungsmittel mit vegetabilischen verglichen werden dürfen.

J. KÖNIG gibt in seiner *Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel* folgende Beispiele:

Angenommen 1 Kilo Cervelatwurst koste 4 Mark, 1 Kilo Käse 2 Mark, ihre chemische Zusammensetzung und der sich hieraus berechnende Nährgeldwert pro Kilo sei folgender:

	Cervelatwurst		Käse	
	Gehalt Prozent	Geldwert pro 1 Kilo Pfge.	Gehalt Prozent	Geldwert pro 1 Kilo Pfge.
Wasser .....	37,37		35,75	
Eiweiß .....	$17,64 \times 6,0$	105,8	$27,16 \times 6,0 = 162,9$	
Fett .....	$39,76 \times 2,0$	79,5	$30,43 \times 2,0 = 60,8$	
N-freie Extraktstoffe .	—		$2,53 \times 1,2 = 3,4$	
Nährgeldwert pro 1 Kilo .....		185,3		227,1

Der Nährgeldwert stellt sich daher für 1 Kilo Cervelatwurst gleich 1,85 M., für Käse gleich 2,27 M., oder wenn 1 Kilo Cervelatwurst 4 M. kostet, kann man für 1 Kilo Käse nach der Gleichung:

$$1,85 : 2,27 = 4 : x (= 4,91)$$

4,91 M. bezahlen. Da 1 Kilo Käse aber nur 2 M. kostet, ist es für Ernährungszwecke um fast das  $2\frac{1}{2}$ -fache preiswürdiger als Cervelatwurst.

In ähnlicher Weise erhält man für Blumenkohl und Rosenkohl, von dem 1 Kilo des ersteren (des eßbaren Teiles) 3,20 M., 1 Kilo des letzteren 0,80 M. kostet, folgende Zahlen:

	Blumenkohl		Rosenkohl	
	Gehalt Prozent	Geldwert pro 1 Kilo Pfge.	Gehalt Prozent	Geldwert pro 1 Kilo Pfge.
Wasser .....	90,39		85,63	
Protein .....	$2,53 \times 1,25 = 3,2$		$4,83 \times 1,25 = 6,0$	
Fett .....	$0,38 \times 0,45 = 0,2$		$0,46 \times 0,45 = 0,2$	
N-freie Extraktstoffe .	$5,01 \times 0,25 = 1,3$		$6,22 \times 0,25 = 1,6$	
Nährgehalt pro 1 Kilo .....	4,7		7,8	

Der Nährgehalt pro 1 Kilo Blumenkohl (essbaren Teil) beträgt hiernach 4,7 Pfge., für 1 Kilo Rosenkohl 7,8 Pfge., oder wenn 1 Kilo des ersteren 320 Pfge. kostet, kann man für 1 Kilo Rosenkohl nach der Gleichung:

$$4,7 : 7,8 = 320 : x (= 531)$$

531 Pfge. bezahlen. Da aber 1 Kilo Rosenkohl nur 80 Pfge. kostet, so ist er für Ernährungszwecke um das 6- bis 7-fache preiswürdiger als Blumenkohl.

Die Berechnung des Nährgehaltes der einzelnen Nahrungs- und Genussmittel hat durch die Arbeiten STÜTZERS<sup>1</sup> bedeutende Modifikationen gegen früher erlangt, insofern derselbe nachgewiesen, daß die in den Nahrungsmitteln enthaltene Stickstoffsubstanz (das Rohprotein) nicht gleichwertig sei, sondern aus einem verdaulichen Körper, dem wirklichen Protein, und einem unverdaulichen Körper, dem Nuklein, bestehe und demgemäß berechnet werden müsse. (Außer dem letztgenannten Körper kommen noch Stickstoffverbindungen in der Form von Amiden und Nitraten vor, welche ebenfalls aus der Berechnung eliminiert werden müssen; auch dem Kreatin ist eine wirklich ernährende Wirkung nicht eigentümlich.) Wie wesentlich anders sich nach Erkenntnis dieser Thatsache die Nährgehaltberechnung gestaltet, möge aus der umstehenden von A. STÜTZER, G. FASSBENDER und W. KLINGENBERG<sup>2</sup> veröffentlichten Tabelle ersichtlich sein.

	Lösliche Stickstoff- verbindungen (Amide, Kreatin etc.)	Verdauliches Eiweiß	Nuklein
	Prozent	Prozent	Prozent
NESTLES Kindermehl	4,22	91,68	4,10
WAHLS "	—	95,86	4,14
Göttlinger "	3,76	91,91	4,33
TIMPES "	13,00	67,13	19,87
Hafermehl von WEIBEZAHN	13,52	85,84	0,74
" " KNORR	8,10	91,32	0,58
Revalescière	11,83	84,73	3,44
HARTENSTEINS Leguminose, Mischung I	11,42	84,88	3,70
" II	13,70	83,75	2,55
" III	11,45	85,27	3,38
Malto-Leguminose	8,63	85,76	5,61

<sup>1</sup> HENNEBERGS *Journ. f. Landw.* 1880 u. 1881; *Centralbl. f. allgem. Gesundheitspf.* 1882, und MALYS *Jahresber. üb. die Fortschritte der Tierchemie.*

<sup>2</sup> *Repert. anal. Chem.* Bd. II. S. 168.

	Lösliche Stickstoff- verbindungen (Amide, Kreatin etc.) Prozent	Verdauliches Eiweiß Prozent	Nukleïn Prozent
Malzextrakt nach LINCK	33,00 <sup>1</sup>	67,00	—
LIEBES Nahrungsmittel	36,58 <sup>1</sup>	63,42	—
LÖFFLUNDS Kindermehl	27,95 <sup>1</sup>	72,05	—
HOFFS Malzextrakt	66,66 <sup>1</sup>	33,34	—
Frisches Weißbrot	2,28	94,05	3,67
Rheinisches Schwarzbrot	13,28	70,30	16,42
Kinderbiskuit	—	91,26	8,74
Entölter Kakao STOLLWERK No. I	31,43 <sup>2</sup>	33,34	35,33 <sup>2</sup>
" " " " II	26,95 <sup>2</sup>	40,61	32,44 <sup>2</sup>
" " " " LOBECK	29,79 <sup>2</sup>	22,62	47,83 <sup>2</sup>
Kondensierte Milch	—	100,00	—
Eiereiweiß	—	100,00	—
Eigelb	7,18	83,16	9,66
Mageres Rindfleisch, roh	11,10	87,76	1,14
Ausgekochtes Rindfleisch	1,54	97,07	1,38
Rindfleischsuppe	57,92	42,08	—
Hühnerfleisch	14,42	84,46	1,12
Geräucherter Schinken	20,60	77,81	1,59
LIEBIGS Fleischextrakt	92,31	7,69	—
Kaviar	4,90	90,50	4,60
Austern	26,45	70,22	3,33

<sup>1</sup> inkl. Peptone. <sup>2</sup> inkl. Theobromin.

Bemerkenswert ist hierbei, daß in Milch und im Vogeleiweiß die unverdauliche Eiweißmodifikation nicht hat nachgewiesen werden können.

STUTZER hat auch ein Verfahren angegeben, durch welches es möglich ist, nichtproteinartige Stickstoffverbindungen, welche sich vorzugsweise in vegetabilischen Nahrungsmitteln zahlreich finden, quantitativ von den gleichzeitig darin enthaltenen Proteinstoffen zu trennen. Das Mittel, welches Vf. zur Ausfällung löslicher Proteinstoffe anwendet, ist Kupferoxydhydrat, durch welches gleichzeitig Amide, Nitrate etc. in Lösung zu bringen sind; jedoch ist es, um die störende Einwirkung etwa vorhandener phosphorsaurer Alkalien und schwer löslicher Alkaloide auszuschließen, in der Regel erforderlich, das Untersuchungsobjekt zunächst mit etwas Essigsäure in alkoholischer Lösung zu extrahieren. Die Essigsäure wird in dem Volumverhältnis von 1 : 100 mit starkem Alkohol gemischt und diese Mischung zweckmäßig jedesmal frisch bereitet. Das Kupferoxydhydrat wird nach Vorschlag von FASSBENDER mit Hilfe von Glycerin in folgender Weise hergestellt: 100 g Kupfersulfat werden in 5 l Wasser gelöst und 2,5 ccm Glycerin zugesetzt. Hierauf fällt man diese kalte Lösung mit soviel stark verdünnter Natronlauge, daß die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, in einer Reibschale mit Wasser, welchem pro Liter 5 ccm Glycerin beigemischt ist, zerrieben und durch wiederholtes Filtrieren und Dekantieren die letzten

Spuren von Alkali entfernt. Der zuletzt wieder auf ein Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit Wasser, dem man 10% Glycerin zugesetzt hat, verrieben, so daß er eine gleichmäßige, mit der Pipette aufsaugbare Masse bildet, in 10 ccm der Gehalt an  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  quantitativ bestimmt, und das Ganze in gut verschließbare Flaschen gebracht.

Die Ausführung der Untersuchung geschieht in folgender Weise: 1 g der zu untersuchenden vegetabilischen Substanz wird in einem Becherglase mit einer Mischung von 100 ccm Alkohol und 1 ccm Essigsäure übergossen, im Wasserbade zum Sieden erhitzt, nach dem Absetzen des Unlöslichen die Flüssigkeit mit möglichster Vorsicht filtriert, so daß nichts oder nur ganz minimale Mengen von dem Unlöslichen mit aufs Filter gelangen; dann wird das Filter, um gelöstes Fett zu entfernen, mit wenig erwärmtem Alkohol ausgewaschen, die im Becherglase befindliche Substanz mit 100 ccm Wasser bis zum Sieden erhitzt, resp. bei stärkemehlhaltigen Substanzen 10 Minuten im Wasserbade erwärmt, darauf 0,3—0,4 g  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  mittels einer Pipette hinzufügt, nach dem Erkalten der Flüssigkeit der Niederschlag auf das bereits benutzte Filter gebracht, mit wenig Wasser ausgewaschen und zweimal mit Alkohol übergossen, um das Wasser zu verdrängen und ein schnelleres Austrocknen des Niederschlages im Luftbade bei 100—110° zu ermöglichen. In dem trockenen Rückstande bestimmt man durch Glühen mit Natronkalk den Stickstoff und bringt, da der Niederschlag sich nicht vollständig vom Papier trennen läßt, das letztere in zerschnittenem Zustande mit in das Glühröhr. Vf. bemerkt, daß das von ihm verwendete Filtrierpapier von 5 cm Radius nur 0,00004 g N enthielt und die Bestimmungen somit um 0,004% zu hoch ausfielen, eine Menge, die ganz vernachlässigt werden kann. Jedenfalls ist es erforderlich, stets ein Papier anzuwenden, welches möglichst wenig Stickstoff enthält. Aus dem gefundenen Proteinstickstoff der untersuchten Substanz wird, wie allgemein üblich, durch Multiplikation mit 6,25 der Proteingehalt berechnet. — Nach dieser Methode sind vom Vf. und seinen Assistenten Dr. FASSBENDER und KLINKENBERG bereits mehrere hundert Proteinbestimmungen ausgeführt und haben die Brauchbarkeit der Methode bewiesen.

Vf. macht noch darauf aufmerksam, daß man von stickstoffreichen animalischen Stoffen (Fleisch, Blut etc.) zweckmäßig nur 0,5 g der trockenen Substanz nimmt und 0,2 g  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  darauf einwirken läßt, und es empfiehlt sich außerdem, diesen animalischen Stoffen vor dem Glühen mit Natronkalk etwas Zucker zuzusetzen, um einen Verlust an N (infolge der Einwirkung des Cu) zu vermeiden; beim Glühen mit  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  behandelter vegetabilischer Substanzen ist ein solcher Verlust nicht zu befürchten.

Zur Trennung des Nukleins vom Eiweiß eignet sich am besten präparierter Magensaft, da dieser eine größere Haltbarkeit besitzt, als die gleichfalls Eiweiß verdauend wirkenden Auszüge der Bauchspeicheldrüse. Die Herstellung des Magensaftes geschieht in folgender Weise: die abpräparierte Schleimhaut eines frischen Schweinemagens wird mit der Schere in kleine Stücke zerschnitten und in einer weithalsigen Flasche mit 5 l Wasser und 75 ccm einer Salzsäure, welche in 100 ccm 10 g HCl enthält, übergossen und drei Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, durch ein Flanellsäckchen, ohne auszupressen, gegossen und dann durch Filtrierpapier filtriert. Will man den Magensaft einige Zeit aufbewahren, so setzt man bei der Extraktion mit dem salzsäurehaltigen Wasser zweckmäßig pro Magen 2,5 g Salicylsäure hinzu. Diese geringe Menge Salicylsäure (= 0,05 % der Flüssigkeit) erhält den Magensaft monatelang wirksam. — Zur Analyse nimmt man von lufttrockenen, vegetabilischen Substanzen 2 g, von lufttrockenen tierischen Stoffen 1 g, von Milch 10—20 g, bringt das Untersuchungsobjekt in ein Becherglas, übergießt mit 250 ccm filtriertem Magensaft und erwärmt 24 Stunden lang im Wasserbade auf 35—40 ° C. Zweckmäßig beginnt man morgens, erwärmt 12 Stunden lang, läßt nachts auf Zimmertemperatur erkalten und setzt am folgenden Tage das Erwärmen unter bisweiligem Umrühren nochmals 12 Stunden lang fort. Um die Eiweißstoffe in die löslichen Modifikationen, in Peptone etc. umzuwandeln, ist es erforderlich, daß man von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure nachfügt; der Vf. hat es für vorteilhaft gefunden, eine genau 10proz. Salzsäure vorrätig zu halten und in zwei- bis dreistündigen Zwischenpausen mittels einer Pipette je 0,1 % HCl in Form dieser 10proz. Salzsäure der Flüssigkeit in der Weise zuzusetzen, daß der gesamte Gehalt der Verdauungsflüssigkeit an HCl am ersten Erwärmungstage auf 0,5 %, am zweiten bis auf 1 % gebracht wird. Nun wird die Flüssigkeit auf einem Filter von äußerst geringem und bekanntem Stickstoffgehalt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Silberlösung reagiert, dann mit Alkohol übergossen, abtropfen gelassen, getrocknet, das Filter zerschnitten, Filter nebst Inhalt in einer 45 cm langen Glühröhre mit Natronkalk erhitzt und auf diese Weise der unverdaut gebliebene Stickstoff ermittelt. Ist in dem Untersuchungsobjekt außerdem der Proteinstickstoff mittels  $\text{CuO}_2\text{H}_2$  und der Gesamt-N bestimmt, so ergibt die Differenz zwischen Gesamt- und Proteinstickstoff den in Form von Amiden etc. vorhandenen N, und die Differenz zwischen Protein- und Nuklein-N die Menge des in Form verdaulicher Eiweißstoffe vorhandenen N, welche letztere Zahl, konventionell mit 6,25 multipliziert, den Gehalt an verdaulichen Eiweißstoffen ergibt. Wenn die vorher

mitgeteilte Tabelle die relativen Mengen der einzelnen Stickstoffverbindungen im Rohprotein erkennen liefs, so zeigt die folgende Tabelle die wirklich vorhandenen Mengen verdaulicher Stickstoffsubstanz (Reinprotein) in einer Reihe von diätischen Präparaten an.

1. Kaviar	25,81 %	16. Kondensierte Milch	8,79 %
2. HARTENSTEINS Leguminose, Mischung I	20,21 "	17. Entölter Kakao II (STOLLWERK)	8,23 "
3. Revalesscière	19,93 "	18. Weisbrot	7,20 "
4. Malta-Leguminose	19,43 "	19. Entölter Kakao I (STOLLWERK)	6,72 "
5. Geräucherter Schinken	18,92 "	20. Kinderbiskuit	6,71 "
6. HARTENSTEINS Leguminose, Mischung II	18,64 "	21. Austern	5,78 "
7. Frisches Ochsenfleisch	18,53 "	22. TIMPES Kindernahrung	5,25 "
8. Hühnerfleisch	16,56 "	23. Rheinisches Schwarzbrot	4,20 "
9. HARTENSTEINS Leguminose, Mischung III	14,61 "	24. Entölter Kakao (LOBECK)	4,16 "
10. Hühner-Eiweifs	13,48 "	25. Kuhmilch	4,00 "
11. " Eigelb	13,01 "	26. LIEBES Nahrungsmittel	3,51 "
12. NESTLES Kindermehl	10,90 "	27. LIEBIGS Fleischextrakt	3,40 "
13. KNORRS Hafermehl	9,78 "	28. LÖFFLUNDS Kindernahrung	3,33 "
14. Göttinger Kindermehl, F.u.S.	9,15 "	29. LINCKS Malzextrakt	2,50 "
15. WEIBEZAHNS Hafermehl	9,12 "	30. WAHLS Kindermehl	1,88 "
		31. HOFFS Malzextrakt	0,28 "

## Untersuchung von Gebrauchsgegenständen.

### Die Prüfung des Petroleums.

Das Rohpetroleum ist eine Mischung zahlreicher Kohlenwasserstoffe, welche hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften (Dichtigkeit, Flüchtigkeit) erhebliche Unterschiede zeigen.

Um ein zum Brennen geeignetes Petroleum zu gewinnen, muß dasselbe ebensowohl von den flüchtigen, leicht entzündlichen, als wie auch von den schwer flüchtigen und schlecht verbrennbaren, dicken Kohlenwasserstoffen befreit werden.

Die bei der Raffinierung des Petroleums gewonnenen fraktionierten Destillate unterscheidet man nach Siedepunkt und spezifischem Gewicht als

S.-P.	Spezif. Gew.	
unter 33° C.	0,60	Rhigolene
76 "	0,63—0,61	Gasoline
137 "	0,67—0,63	Naphta, Petroleumäther
149 "	0,73—0,67	Benzin
204 "	0,78—0,72	Kerosine
260 "	0,82—0,78	"
316 "	0,82—0,78	schweres Kerosine, Vulkanöl
371 "	festes Paraffin und	Leuchtgas
427 "	" " "	"

Dasjenige, welches bei der fraktionierten Destillation zwischen 150 und 250° gewonnen wird, ist das Brennpetroleum, welches, bevor es in den Handel kommt, nochmals rektifiziert werden muß (die Rückstände liefern Vaseline).

Im Handel existieren verschiedene Sorten, die unter willkürlich gewählten Namen, wie Water white, Prime white, Royal daylight, Standard, Astralöl, Kaiser-, Kometenöl u. s. w. bekannt sind; sonst unterscheidet man einfach Pennsylvanisches und Russisches Petroleum (Kerosine).

— Der Handelswert wird nach dem Gehalt an Ölen, die zwischen 145—300° überdestillieren, bestimmt. Ein gutes Petroleum darf nicht mehr als 5 Vol.-Proz. unter 140°, und nicht mehr als 10 Vol.-Proz. über 300° siedende Öle enthalten.

Bei der Prüfung des Petroleums handelt es sich darum, die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Dämpfe desselben für sich oder mit Luft gemischt brennen, resp. explodieren. Da die Erhitzung des Petroleums in unsern Lampen unter Umständen bis auf 35° getrieben wird, so ist es notwendig, daß bis dahin, vielleicht auch noch einige Grade höher, brennbare Dämpfe nicht entwickelt werden, wenn anders Explosionen verhütet werden sollen. Zur Ermittlung der Entzündungstemperatur der Dämpfe sind zahlreiche Methoden und Apparate erdacht und erfunden worden. Die Apparate sind meist so konstruiert, daß Petroleum in einem Wasserbade langsam erwärmt wird und, wenn das eingehängte Thermometer 32° zeigt, bei fortschreitender Erwärmung gradweise mit einem brennenden Körper überfahren wird. Diese Apparate geben aber deshalb keine übereinstimmenden Resultate, weil einmal die Größe der Oberfläche ungleich große Dampfmassen entwickelt, weil sodann die Erwärmung an und für sich keine die ganze Masse gleichartig durchdringende ist, weil die Erwärmung ungleich schnell ausgeführt wird, weil die Größe der Entzündungsflamme und deren Annäherungsdistanz keine gleichmäßige ist, weil endlich bei den meisten bisher konstruierten Apparaten nicht diejenige Bedingung erfüllt wird, welche beim Reservoir einer Lampe stattfindet, das völlige Umschlossenein und der dadurch bedingte Druck.

Man prüfe, bevor man die Entzündlichkeitstemperatur der Dämpfe ermittelt, zunächst, ob ein Petroleum folgenden Anforderungen entspricht.

Die Farbe soll rein wasserhell, kaum hellgelblich, aber bläulich schimmernd sein. Der Geruch soll schwach, charakteristisch, weich, nicht unangenehm, vor allen Dingen durchaus nicht durchdringend empyreumatisch sein. Das spezifische Gewicht bei 15° soll nicht niedriger als 0,780 und nicht höher als 0,801 sein. Wird das spezifische Gewicht mit einem Aräometer bei abweichender Temperatur (im Lagerraum) genommen, so ist dasselbe umzurechnen nach der Formel:

$$S = St + \frac{2}{3}(t - 15),$$

worin S das spezifische Gewicht bei 15°, St das direkt ermittelte spezifische Gewicht, t die Temperatur, bei welcher es genommen war, bedeutet.

Mit gleichem Volumen Schwefelsäure, vom spezifischen Gewicht 1,53, geschüttelt, soll das Petroleum die Säure nicht dunkel färben, obwohl es selbst heller dabei zu werden pflegt.

— Bei Gegenwart von Destillationsprodukten der Braunkohlen, des Torfes, der Harze findet hierbei eine Temperaturerhöhung um  $20-50^{\circ}$  statt, während bei reinem Petroleum dieselbe höchstens  $5^{\circ}$  beträgt. Nach dem Vermischen mit Wasser findet bei Gegenwart von bituminösen Destillationsprodukten eine ziemlich schwierige Abscheidung der Flüssigkeiten von einander statt, die bei reinem Petroleum schnell und leicht von statten geht; auch pflegt das Wasser im ersteren Falle dunkel gefärbt zu werden. — 5 ccm Petroleum mit 2 ccm Salmiakgeist und einigen Tropfen Silberlösung versetzt, dürfen beim Erwärmen nicht gebräunt oder gar geschwärzt werden (Silberreduktion, bewirkt von schwefelhaltigen, bituminösen Stoffen, Solaröl, Photogen). — Endlich soll das Petroleum selbst sich bei einer Temperatur unter  $30-35^{\circ}$  durch ein eingeführtes brennendes Hölzchen nicht entzünden lassen, vielmehr muß die Flamme erlöschen (auch umgeworfene Lampen erlöschen einfach, wenn sie gutes Petroleum enthalten). Die Ermittlung des Brennpunktes (burning-test) ist von der Ermittlung der Entzündungstemperatur der Dämpfe, des Blitzpunktes (flashing-test) zu unterscheiden. Ersterer liegt stets einige Grade höher als der letztere, dessen Bestimmung vorzugsweise maßgebend ist, und welche auch als Feuerprobe (fire-test) im Handel bezeichnet zu werden pflegt.

Die Ermittlung des Brennpunktes der Dämpfe an Ort und Stelle (in Pennsylvanien) geschieht auf die einfachste Weise. Man gießt Petroleum auf warmes Wasser, welches sich in einer kleinen Blechkasserole befindet, und in welches ein Thermometer eintaucht, erwärmt mit ganz kleiner Spiritusflamme unter fortwährendem Umrühren die Mischung langsam auf  $45^{\circ}$  und fährt nunmehr von Grad zu Grad langsam mit einem langen brennenden Streichhölzchen im Bogen über das Petroleum hin, bis die ersten blitzähnlichen Explosionen erfolgen.

Etwas zivilisierter erscheint der von TAGLIABUE erfundene, in seiner Anwendung von HALTERMANN-SCHOTTKY vervollkommnete Apparat insofern, als hier zur Aufnahme des Petroleums bereits ein kleiner Kessel dient, welcher dem Wasserbade eingehängt ist.

Ein auf ganz ähnlichem Prinzip basierender Apparat wurde vor mehreren Jahren — es ist uns unbekannt, von wem — in Deutschland konstruiert und zum Gebrauch empfohlen. Derselbe ähnelt dem DÖBEREINERSCHEN Feuerzeug. Das über Wasser geschichtete Petroleum wird im locker verschlossenen Gefäße im Wasserbade erhitzt. In die Flüssigkeit, und zwar bis ins Wasser hinab, taucht eine umgebogene, oben mit Hahn versehene Bürette, deren Ausflußöffnung gegenüber eine ganz kleine

Flamme brennt. Sobald das Thermometer, dessen Kugel im Petroleum liegt,  $35^{\circ}$  zeigt, wird der Hahn geöffnet. Die Luft treibt die in der Bürette enthaltene Flüssigkeitssäule aufwärts und so die entwickelten Gase durch die Hahnöffnung der Flamme zu. Erfolgt hierbei eine Explosion oder ein Zurückschlagen der Flamme in die Bürette, so ist das Petroleum vom Gebrauche zurückzuweisen, andernfalls ist die Brauchbarkeit zum Brennen konstatiert.

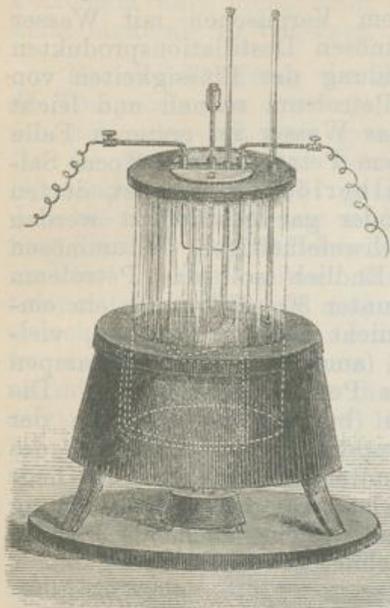


Fig. 100. ENGLERSCHER APPARAT.

zu zwei Dritteln mit Petroleum erfüllt; mit einem brennenden Spänchen werden die Dämpfe entzündet.

Der dänische Apparat ist geschlossen. Der Deckel ist durchbrochen, für gewöhnlich aber bedeckt. Zieht man die Deckel zurück, so entweichen die Dämpfe aus den Öffnungen und können durch ein brennendes Streichholz entzündet werden. Man hat bei diesem Apparat vorzugsweise zu beachten, daß die Oberfläche des Petroleum mit der des umgebenden Wasserbades in demselben Niveau liege, und daß die Erwärmung auf  $35^{\circ}$  immer in einer ganz kurzen Zeit geschehe.

Der schwedische Apparat,<sup>1</sup> das DOXRUDSCHE Deflagrometer, unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, daß er ein Rührwerk im Petroleumgefäß besitzt, womit die durch die Erhitzung bewirkten Strömungen innerhalb des Petroleum verteilt und ausgeglichen werden können, daß die Gefäßwände aus sehr dünnem Metall bestehen, daß der Boden des Wasserbades konisch ist, daß in dem letztern ein zweiter, vielfach durchlöcherter flacher Boden vorhanden ist, welcher an einem

<sup>1</sup> *Corresp.-Bl. d. Ver. anal. Chem.* 1879. S. 90.

durch den Deckel gehenden Stiel auf und ab bewegt werden kann, um auch die im Wasser entstehenden Wärmeströmungen richtig zu verteilen. In beiden Gefäßen stecken Thermometer. In das Wassergefäß wird Wasser von 40° Wärme gegossen, worauf die Erwärmung des Petroleums auf 35° bald erfolgt; andernfalls würde durch sehr geringes Erwärmen mittels einer untergesetzten Spiritusflamme und unter abwechselndem Durchrühren der äußern und der innern Flüssigkeit nachzuhelfen sein. In dem Deckel ist ein Ausschnitt, welcher durch eine verschiebbare Platte bedeckt ist. Sobald das Petroleum die gewünschte Temperatur hat, wird der Schieber entfernt und mit einem brennenden Hölzchen über die Öffnung gefahren.

Es sind neuerdings noch viele Apparate und Methoden beschrieben worden (ALEXANDER BERNSTEIN-Berlin, VICTOR MAYER-Zürich, HAAS-Karlsruhe<sup>1</sup>, J. SKALWEIT-Hannover<sup>2</sup>, R. VETTI-Wien<sup>3</sup>), von denen jedoch keiner dem wohlberechtigten Ansprüche, daß von zwei getrennt Arbeitenden übereinstimmende Resultate erhalten werden, voll genügt.

Der einzige zweckentsprechende Apparat ist der von Professor ENGLER in Karlsruhe konstruierte, welchen derselbe der in Baden-Baden tagenden Naturforscherversammlung vorführte. Derselbe besteht aus einem kupfernen Wasserbade (oberer Durchmesser 15 cm, unterer 18 cm, Höhe inkl. Fuß 15 cm), auf dem sich ein Deckel mit rundem Ausschnitt befindet, in welchem wieder ein ca. 10 cm weites, 12–14 cm hohes, gläsernes Wasserbad, welches auf einem Drahtkreuze ruht, hineinpafst; letzteres ist mit einem Thermometer versehen. In dieses Gefäß wird das ebenfalls gläserne Petroleumgefäß (5,5 cm weit, 10 cm tief) hineingehängt; auch dieses ist mit Thermometer versehen. Der Petroleumcylinder ist, wie der DOXRUDSche Apparat, mit einem Rührwerk versehen, welches in einem auf und ab bewegbaren Schieber besteht, und hat eine Marke, bis zu welcher das Petroleum einzufüllen ist. Er ist außerdem mit Ebonit- oder Messingdeckel versehen, welcher in der Mitte durch ein Scharnier geteilt ist und in zwei Klappen aufspringt, sowie eine Explosion im Innern des Gefäßes stattfindet. Die Entzündung wird bewirkt durch zwei Platinanoden, welche von einem Chromsäureelement mit kleinem Induktionsapparate ausgehen. Die Platinspitzen sollen sich in einer Entfernung von 5–6 mm über dem Niveau des Petroleums und mindestens 1 mm auseinander befinden. Die Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Petroleum darf höchstens 3° betragen; letzteres muß vom Wasser vollständig umhüllt sein. Man läßt,

<sup>1</sup> *Chem.-techn.-Analyse*. S. 156 und 9.

<sup>2</sup> *Gewerbebl. f. Hannover*. 1880. S. 790.

<sup>3</sup> *Rep. anal. Chem.* Bd. I. S. 259.

sobald die Temperatur auf  $20^{\circ}$  gestiegen ist, von Grad zu Grad den Funken 0,5—0,1 Sekunde lang überspringen, bis sich durch das Aufschlagen der Deckel die erste Explosion zu erkennen gibt. Inzwischen ist das Petroleum zur Ausgleichung der Wärmeströme vorsichtig durchzurühren. Die mit diesem Apparate beobachteten Entzündungstemperaturen fallen niedriger aus, als mit allen andern bisher in Anwendung gezogenen Apparaten.

Diesem Apparate sehr ähnlich ist der kompendiöse SAYBOLD-tester, welcher inklusive des Funkengebers einem transportablen Kasten eingefügt ist.

Nachdem im kaiserlichen Reichsgesundheitsamte mit allen bekannten Apparaten eingehende Versuche angestellt worden

sind, ist dasselbe zu dem Schlusse gekommen, den ABELschen Apparat, welchen die englischen Petroleumgesellschaften schon seit Jahren als Normalapparat anerkannt haben, auch für das Deutsche Reich in zweifelhaften Fällen oder für amtliche Zwecke als maßgebend zu bezeichnen. Der ABELsche Apparat besteht aus einem flachbodigen, metallenen Gefäß, welches zur Aufnahme des Petroleums bestimmt ist; es hängt in einem kleinen Wasserbade, welches ein größeres Wasserbad und ein Luftmantel umgeben, und ist mit einem abnehmbaren, durchbrochenen Deckel verschlossen; die Deckelöffnung ist mit einem Schieber bedeckt. Seitwärts auf dem Deckel befindet sich eine schwebende Lampe, welche beim Zurückziehen des Schiebers mit ihrer Tülle, resp. Flamme sich über die frei gelegte Öffnung

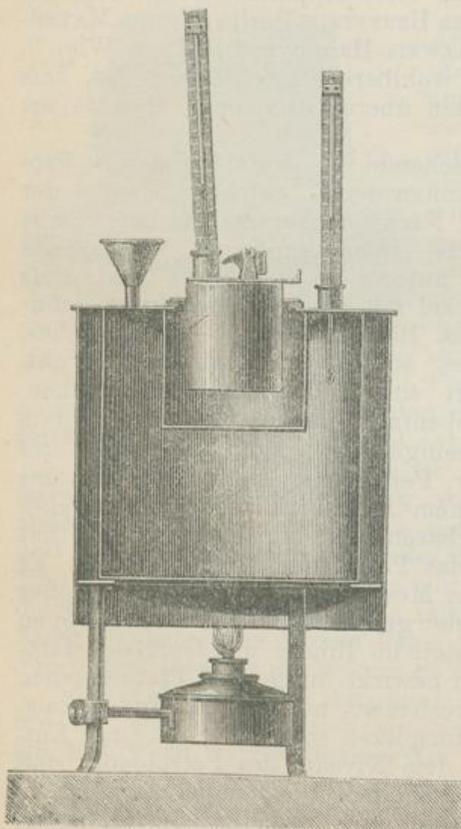


Fig. 101.  
ABELscher Apparat.

neigt und im geeigneten Moment die Entzündung der ausströmenden Dämpfe bewirkt. Selbstverständlich fehlen auch diesem

Apparate die beiden Thermometer nicht. Sämtliche Dimensionen stehen in genau vorgeschriebenen Verhältnissen zueinander. Ebenso ist die Art und Stärke der Materialien, die Art des Ortes und die Gröfse der Flamme des Lämpchens, die Füllung und Erwärmung des Apparates, sowie die Dauer der Schwingung der Lampe, resp. Öffnung der Decke, genau vorgeschrieben.

Zur Ausführung der Prüfung ist eine Anweisung veröffentlicht, deren Wortlaut, sowie der des betr. Gesetzes nachstehend folgt.

Anweisung für die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit mittels des ABEL'Schen Petroleumprobers.

(Rekanntmachung vom 20. April 1882.)

#### I. Vorbereitungen.

1. (Wahl des Arbeitsraumes.) Für die Untersuchung des Petroleums ist ein möglichst zugfreier Platz in einem Arbeitsraum von der mittleren Temperatur bewohnter Zimmer zu wählen.

2. (Behandlung des Petroleums vor Beginn der Untersuchung.) Das Petroleum ist vor der Untersuchung in einem geschlossenen Behälter innerhalb des Arbeitsraumes genügend lange aufzubewahren, so daß es nahezu die Temperatur des letzteren angenommen hat.

3. (Ableseung des Barometerstandes und Festsetzung des Wärmegrades, bei welchem das Proben zu beginnen hat.) Vor Beginn der Untersuchung wird der Stand eines geeigneten, im Arbeitsraume befindlichen Barometers in ganzen Millimetern abgelesen und auf Grund desselben aus nachfolgender Tafel derjenige Wärmegrad des Petroleums (s. Nr. 12) ermittelt, bei welchem das Proben durch das erste Öffnen des Schiebers zu beginnen hat.

Bei einem Barometerstande	erfolgt der Beginn des Probens
von 685 bis einschließlich	695 mm bei + 14,0° C.
von mehr als 695 "	705 " " 14,5°
" " " 705 "	715 " " 15,0°
" " " 715 "	725 " " 15,5°
" " " 725 "	735 " " 16,0°
" " " 735 "	745 " " 16,0°
" " " 745 "	755 " " 16,5°
" " " 755 "	765 " " 17,0°
" " " 765 "	775 " " 17,0°
" " " 775 "	785 " " 17,5°

4. (Ermittelung des maßgebenden Entflammungspunktes.) Weicht der gemäß Nr. 3 gefundene Barometerstand von dem im § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 bezeichneten Normal-Barometerstande (760 mm) um mehr als  $2\frac{1}{2}$  mm nach oben oder unten ab, so ist noch derjenige Wärmegrad zu ermitteln, welcher gemäß § 2 Absatz 2 daselbst bei dem jeweiligen Barometerstande dem Normal-Entflammungspunkte (21° C bei 760 mm) entspricht und maßgebend ist. Zu diesem Zwecke sucht man in der obersten Zeile der Umrechnungstabelle (Seite 313) die der Höhe des beobachteten Barometerstandes am nächsten kommende Zahl ab, geht in der mit dieser Zahl überschriebenen Spalte bis zu der durch einen leeren Raum oberhalb und unterhalb hervorgehobenen Zeile hinab. Die Zahl, auf welche man in dieser Zeile trifft, bezeichnet den maßgebenden Wärmegrad, unter welchem das Petroleum entflammbare Dämpfe nicht abgeben darf, wenn es nicht den Be-

schränkung in § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterliegen soll. (Beispiele: Zeigt das Barometer einen Stand von 742 mm, so liegt der maßgebende Wärmegrad bei 20,3° C., zeigt es jedoch 744 mm, so liegt derselbe bei 20,5° C.)

5. (Aufstellung des Probers.) Nach Ausführung der in Nr. 3 u. 4 vorgeschriebenen Ermittlungen wird der Prober, zunächst ohne das Petroleumgefäß, so aufgestellt, daß die rote Marke des in den Wasserbehälter eingehängten Thermometers sich nahezu in gleicher Höhe mit den Augen des Untersuchenden befindet.

6. (Füllung des Wasserbehälters und Vorwärmung des Bades.) Hierauf wird der Wasserbehälter durch den Trichter mit Wasser von + 50° bis + 52° C. soweit gefüllt, daß dasselbe anfängt durch das Abflußrohr abzulaufen.

Ist Wasser von der erforderlichen Wärme anderweitig nicht zu beschaffen, so kann man den Wasserbehälter des Probers selbst, unter Anwendung der beigegebenen Spirituslampe oder eines Gasbrenners oder dergl., dazu benutzen, das Wasser vorzuwärmen. Bei dieser Art der Vorwärmung ist aber jedenfalls eine Überhitzung des Tragringes an dem Dreifuße zu vermeiden.

7. (Füllung der Zündungslampe.) Die mit einem rund geflochtenen Dochte versehene Zündungslampe wird mit loser Watte angefüllt und so lange Petroleum auf die Watte gegossen, bis diese und der Docht sich gehörig vollgesogen haben. Hierauf wird der nicht angesogene Überschuss an Petroleum durch Auftupfen mit einem Tuch entfernt, die Watte aber in der Lampe belassen. Die Mündung der Docht-Tülle ist zugleich von etwa anhaftendem Rufs zu befreien.

8. (Reinigung des Petroleumgefäßes und seines Deckels, sowie des zugehörigen Thermometers; Behandlung des Petroleums unmittelbar vor der Einfüllung.) Das Petroleumgefäß und sein Deckel nebst zugehörigem Thermometer werden nunmehr, jedes für sich, gut gereinigt und erforderlichenfalls mit Fließpapier getrocknet.

Der Schluß der Vorbereitungen besteht darin, daß das Petroleum, falls seine Temperatur (s. Nr. 2) nicht mindestens 2 Grad unter dem gemäß Nr. 3 ermittelten Wärmegrad liegt, bis zu 2 Grad unter letzterem abgekühlt wird. Das Gefäß ist auf dieselbe Temperatur zu bringen, wie das Petroleum, und, falls es zu diesem Zwecke in Wasser getaucht wurde, aufs neue sorgfältig zu trocknen.

## II. Das Proben.

9. (Erwärmung des Wasserbades auf + 54,5 bis 55° C.) Nach Beendigung aller Vorbereitungen und nach genügender Vorwärmung des Wasserbades wird dieses mit Hilfe der Spirituslampe auf den durch eine rote Marke an dem Thermometer des Wasserbehälters hervorgehobenen Wärmegrad von + 54,5 bis 55° C. gebracht.

10. (Befüllung des Petroleumgefäßes und Aufsetzung des Deckels.) Inzwischen wird das Petroleum mit Hilfe der Glaspipette behutsam in das Gefäß soweit eingefüllt, daß die äußerste Spitze der Füllungs Marke sich eben noch über den Flüssigkeitsspiegel erhebt. Eine Benetzung der oberhalb der Marke liegenden Seitenwandungen des Gefäßes ist unter allen Umständen zu vermeiden; sollte sie trotz aller Vorsicht erfolgt sein, so ist das Gefäß sofort zu entleeren, sorgfältig auszutrocknen und mit frischem Petroleum zu befüllen. Etwaige an der Oberfläche des Petroleums sich zeigende Blasen werden mittels der frischen Kohlenspitze eines eben ausgebrannten Streichhölzchens vorsichtig entfernt.

Unmittelbar nach der Einfüllung wird der Deckel auf das Gefäß gesetzt.

11. (Einhängung des Petroleumgefäßes.) Das befüllte Petroleumgefäß wird hierauf mit Vorsicht und ohne das Petroleum zu schütteln in den Wasserbehälter eingehängt, nachdem konstatiert ist, daß der Wärmegrad des Wasserbades + 55° C. beträgt. Die Spirituslampe wird nach dieser Konstatierung ausgelöscht.

Hatte die Wärme des Wasserbades  $55^{\circ}$  C. bereits überschritten, so ist sie durch Nachgießen kleiner Mengen kalten Wassers in den Trichter des Wasserbehälters bis auf  $55^{\circ}$  C. zu erniedrigen.

12. (Entzündung des Zündflämmchens und Aufzug des Triebwerkes.) Nähert sich die Temperatur des Petroleums in dem Petroleumgefäße dem gemäß Nr. 3 ermittelten Wärmegrad, so brennt man das Zündflämmchen an und reguliert dasselbe dahin, daß es seiner Größe nach der auf dem Gefäßdeckel befindlichen weißen Perle ungefähr gleichkommt. Ferner zieht man das Triebwerk auf, indem man den Knopf desselben in der Richtung des darauf markierten Pfeiles bis zum Anschlag dreht.

13. (Das eigentliche Proben.) Sobald das Petroleum den für den Anfang des Probens vorgeschriebenen Wärmegrad erreicht hat, drückt man mit der Hand gegen den Auslösungshebel des Triebwerks, worauf der Drehschieber seine langsame und gleichmäßige Bewegung beginnt und in 2 vollen Zeit-Sekunden beendet. Während dieser Zeit beobachtet man, indem man jede störende Luftbewegung, namentlich auch das Atmen gegen den Apparat vermeidet, das Verhalten des der Oberfläche des Petroleums sich nähernden Zündflämmchens. Nachdem das Triebwerk zur Ruhe gekommen, wird es sofort von neuem aufgezogen, und man wiederholt die Auslösung des Triebwerks und den Zündungsversuch, sobald das Thermometer im Petroleumgefäße um einen halben Grad weiter gestiegen ist. Dies wird von halbem zu halbem Grad so lange fortgesetzt, bis eine Entflammung erfolgt.

Das Zündflämmchen wird sich besonders in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier etwas vergrößern, doch bezeichnet erst das blitzartige Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, das Ende des Versuchs und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt.

Derjenige Wärmegrad, bei welchem die Zündvorrichtung zum letzten male, d. h. mit deutlicher Entflammungswirkung in Bewegung gesetzt wurde, bezeichnet den Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

### III. Wiederholungen des Probens und Schluss der Prüfungen.

14. (Wiederholung des Probens.) Nach der Beendigung des ersten Probens ist die Prüfung in der vorgeschriebenen Weise mit einer andern Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor läßt man den erwärmten Gefäßdeckel abkühlen, während dessen man das Petroleumgefäße zu entleeren, im Wasser abzukühlen, auszutrocknen und frisch zu beschicken hat.

Auch das in das Gefäße einzusenkende Thermometer und der Gefäßdeckel sind vor der Neubeschickung des Petroleumgefäßes sorgfältig mit Fliesspapier zu trocknen, insbesondere sind auch alle etwa dem Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren zu entfernen.

Vor der Einsetzung des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittels der Spirituslampe wieder auf  $55^{\circ}$  C. erwärmt.

15. (Anzahl der erforderlichen Wiederholungen.) Ergibt die wiederholte Prüfung einen Entflammungspunkt, welcher um nicht mehr als einen halben Grad von dem zuerst gefundenen abweicht, so nimmt man den Mittelwert der beiden Zahlen als den scheinbaren Entflammungspunkt an, d. h. als denjenigen Wärmegrad, bei welchem unter dem jeweiligen Barometerstande die Entflammung eintritt.

Beträgt die Abweichung des zweiten Ergebnisses von dem ersten einen Grad und mehr, so ist eine nochmalige Wiederholung der Prüfung erforderlich. Wenn alsdann zwischen den drei Ergebnissen sich größere Unterschiede als  $1\frac{1}{2}$  Grad nicht vorfinden, so ist der Durchschnittswert aus allen drei Ergebnissen als scheinbarer Entflammungspunkt zu betrachten.

Sollten ausnahmsweise sich stärkere Abweichungen zeigen, so ist, sofern es sich nicht um sehr leichtes, beim ersten Öffnen des Schiebers entflammtes und deshalb unzweifelhaft zu verwerfendes Petroleum handelt, die ganze Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit zu wiederholen. Vorher ist

jedoch der Prober und die Art seiner Anwendung einer gründlichen Revision zu unterziehen. Dieselbe hat sich wesentlich auf die Richtigkeit der Aufsetzung des Gefäßdeckels, der Einsenkung des Thermometers in das Gefäß und der Einhängung der Zündlampe, sowie auf die hinreichende Ausführung der Reinigung aller einzelnen Appartheile zu erstrecken.

16. (Schluß.) Ist der gemäß Nr. 15 gefundene, dem Mittelwerte der wiederholten Untersuchungen entsprechende, Entflammungspunkt niedriger als der gemäß Nr. 4 ermittelte maßgebende Entflammungspunkt, so ist das untersuchte Petroleum den Beschränkungen des § 1 der Verordnung vom 24. Februar 1882 unterworfen.

Will man noch denjenigen Entflammungspunkt ermitteln, welcher bei Zugrundelegung des normalen Barometerstandes (760 mm) an die Stelle des unter dem jeweiligen Barometerstande gefundenen Entflammungspunktes treten würde, so sucht man zunächst in der, dem letzteren Barometerstande entsprechenden Spalte der Umrechnungstabelle (S. 313) diejenige Gradangabe, welche dem beobachteten Entflammungspunkte am nächsten kommt. Hierbei werden Bruchteile von einem halben Zehntel oder mehr für ein volles Zehntel gerechnet, geringere Bruchteile aber unberücksichtigt gelassen. In der Zeile, in welcher die hiernach berechnete Gradangabe steht, geht man bis zu derjenigen Spalte, welche oben mit 760 überschrieben ist (der Spalte der fettgedruckten Zahlen). Die Zahl, bei welcher jene Zeile und diese Spalte zusammentreffen, zeigt den gewünschten, auf den Normalbarometerstand umgerechneten Entflammungspunkt an.

#### Beispiel.

Der Barometerstand betrage 727 Millimeter. Da eine besondere Spalte für 727 mm in der Tabelle nicht vorhanden ist, so ist die mit 725 mm überschriebene entsprechende Spalte maßgebend. Das erste Proben habe ergeben 19,0° C., das zweite 20,5° C., das hiernach erforderliche dritte 19,5° C. Der Durchschnittswert beträgt somit 19,67° C. Derselbe wird abgerundet auf 19,7° C. In der mit 725 überschriebenen Spalte findet man als der Zahl 19,7 am nächsten kommend die Zahl 19,8. In der Zeile, in welcher diese Zahl steht, findet man jetzt in der mit 760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl 21,0. Die letztere ist somit der auf den Normal-Barometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

Wir WILHELM, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preußen etc., verordnen im Namen des Reiches, auf Grund des § 5 des Gesetzes vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrats, was folgt:

§ 1. Das gewerbmäßige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum, welches, unter einem Barometerstande von 760 mm, schon bei einer Erwärmung auf weniger als 21 Grad des hundertteiligen Thermometers entflammbare Dämpfe entweichen läßt, ist nur in solchen Gefäßen gestattet, welche an in die Augen fallender Stelle auf rotem Grunde in deutlichen Buchstaben die nicht verwischbare Inschrift „Feuergefährlich“ tragen.

Wird derartiges Petroleum gewerbmäßig zur Abgabe in Mengen von weniger als 56 kg feilgehalten oder in solchen geringeren Mengen verkauft, so muß die Inschrift in gleicher Weise noch die Worte: „Nur mit besonderen Vorsichtsmaßregeln zu Brenn Zwecken verwendbar“ enthalten.

§ 2. Die Untersuchung des Petroleums auf seine Entflammbarkeit im Sinne des § 1 hat mittels des ABELschen Petroleumprobers unter Beachtung der von dem Reichskanzler wegen Handhabung des Probers zu erlassenden näheren Vorschriften zu erfolgen.

Wird die Untersuchung unter einem andren Barometerstande als 760 mm vorgenommen, so ist derjenige Wärmegrad maßgebend, welcher nach einer vom Reichskanzler zu veröffentlichenden Umrechnungstabelle unter dem jeweiligen Barometerstande dem im § 1 bezeichneten Wärmegrade entspricht.

§ 3. Diese Verordnung findet auf das Verkaufen und Feilhalten von Petroleum in den Apotheken zu Heilzwecken nicht Anwendung.

§ 4. Als Petroleum im Sinne dieser Verordnung gelten das Rohpetroleum und dessen Destillationsprodukte.

§ 5. Diese Verordnung tritt mit dem 1. Januar 1883 in Kraft.

Urkundlich unsrer Höchstseigenhändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insignel.

Gegeben Berlin, den 24. Februar 1882.

(L. S.)

WILHELM.

VON BÖTTICHER.

### Umrechnungstabelle.

Barometerstand in Millimetern.

685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735
Entflammungspunkte nach Graden des hunderttheiligen Thermometers.										
16,4	16,6	16,7	16,9	17,1	17,3	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1
16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,3	18,5	18,6
17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1
17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,6
18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1
18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,6
19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1
19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6
20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1
20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,6
21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1
21,9	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6
22,4	22,6	22,7	22,9	23,1	23,3	23,4	23,6	23,8	24,0	24,1
740	745	750	755	760	765	770	775	780	785	
18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9	
18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4	
19,3	19,5	19,7	19,8	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9	
19,8	20,0	20,2	20,3	20,5	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4	
20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4	21,5	21,7	21,9	
20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4	
21,3	21,5	21,7	21,8	22,0	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9	
21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	22,9	23,0	23,2	23,4	
22,3	22,5	22,7	22,8	23,0	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9	
22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4	
23,3	23,5	23,7	23,8	24,0	24,2	24,4	24,5	24,7	24,9	
23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4	
24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9	

Berlin, den 12. April 1882. Der Reichskanzler. Im Auftrage: Bosse.

Es ist wohl zu beachten, daß die Gesetze anderer Länder andre und höhere Entflammungspunkte fordern. Diese sind jedoch nicht untereinander vergleichbar, da gleichzeitig andre

Apparate zur Prüfung vorgeschrieben sind. Dafs auch der ABELSche Apparat noch nicht der beste ist, liegt auf der Hand, da Explosionen unter ganz andren Verhältnissen stattfinden, als unter welchen die Prüfung des Petroleums ausgeführt wird. Wenn man außerdem bedenkt, dafs einerseits die Temperatur des Petroleums im Lampenbassin bei langem Brennen in stark geheizten Stuben oft auf über  $30^{\circ}$  erhöht wird, anderseits schon lange vorzüglich und sparsam brennende Petroleumsorten zu ganz billigen Preisen in den Handel gebracht werden, deren Entflammungspunkt bei über  $40^{\circ}$  ABEL liegt, so erscheint es nicht verständlich, weshalb, im Gegensatz zu andern Ländern, für Deutschland ein so überaus niedrig liegender Testpunkt festgesetzt worden ist.

Übrigens ist mit der Prüfung auf Entzündlichkeit noch keineswegs die allgemeine Brauchbarkeit des Petroleums ermittelt. Es tauchten vielmehr unmittelbar nach dem Inkrafttreten des Petroleumgesetzes eine Menge Sorten auf, die bei einem Test von  $28-30^{\circ}$  ABEL sehr schlecht d. h. dunkel brannten und den Docht verkohlten. Man hatte diesen Ölen ein Übermaß von leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen entzogen, um sie hochtestig erscheinen zu lassen. Dafür vermochten sie nicht hinreichend im Dochte in die Höhe zu steigen, bewirkten, nachdem ein Teil des schweren Öles mit den Gasen des noch vorhandenen weniger flüchtigen Öles verbrannt war, wegen nunmehriger Unverbrennlichkeit ein Kohlen des Dochtes und eine Verdunkelung der Flamme, die bei längerem Brennen unter starkem Rufen erlosch. Um ein Petroleum auf seine Brauchbarkeit hinsichtlich dieses Punktes zu prüfen, bietet die Destillationsprobe das einzige Mittel zur Orientierung. Man bringt in einen Destillationskolben etwa 200 g Petroleum, verbindet jenen mit einem nahezu 1 m langen Ableitungsrohr ohne Kühler und leitet die Destillation so, dafs in 1 Minute ungefähr 2 g übergehen. Was bis  $150^{\circ}$  übergeht, wird für sich aufgefangen, und nach weiterem Erhitzen die Destillation bei  $260^{\circ}$  abgebrochen, worauf man das Gewicht beider Destillate, sowie dasjenige des Rückstandes bestimmt. Man hat also leichtes Öl, unter  $150^{\circ}$  siedend, seine Menge soll unter 5% betragen, ferner zwischen  $150$  und  $260^{\circ}$  siedendes Leuchtöl oder Kerosin als Hauptprodukt und endlich über  $260^{\circ}$  siedendes schweres Öl, von dem weniger als 10% vorhanden sein müssen, wenn die Lampen nicht trüb brennen oder gar erlöschen sollen. Letzteres gilt jedoch nur von amerikanischem Petroleum, während das russische trotz seines höheren spezifischen Gewichtes verhältnismäßig leichter und höher vom Dochte gehoben wird, so dafs 15% schweres Öl noch zulässig erscheinen, und bei recht flachen Ölbehältern der Lampen und

geringer Dochthöhe wohl noch etwas mehr. Zu gunsten des russischen Petroleums spricht auch noch der fernere Umstand, daß seine Kohlenwasserstoffe nach der allgemeineren Formel  $C_nH_{2n}$  zusammengesetzt sind und infolgedessen eine etwa 10% höhere Leuchtkraft besitzen, als die Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Erdöls, deren Zusammensetzung der Formel  $C_nH_{2n+2}$  entspricht. Für beide Ölsorten gilt, daß ein unter 5% liegender Gehalt an leichten Ölen völlige Gefahrlosigkeit beim Brennen bedingt. (BEILSTEIN.)

Häufig kommt es vor, daß der Leuchtwert einer Petroleumsorte für sich bestimmt oder mit einer andern bekannten Sorte verglichen werden soll. Zur Vergleichung zweier Sorten hat man zunächst zwei Lampen gleicher Konstruktion mit einem gewogenen Quantum Öl möglichst voll zu füllen. Am besten eignen sich Flachbrenner mit einer Dochtbreite von 15 mm. Nachdem beide Lampen eine gewisse Zeit — etwa

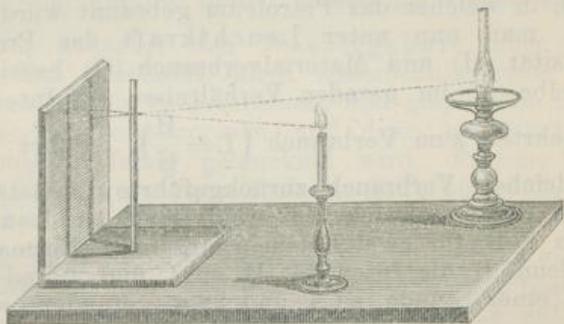


Fig. 102.

6 Stunden — mit möglichst gleichgroßer Flamme gebrannt haben, wird nach dem Erkalten das unverbrannte Öl gewogen und der Verbrauch aus der Differenz festgestellt. Hieraus berechnet man den Konsum pro Stunde, welcher dem Auftraggeber mitgeteilt wird. — Die Messung der Lichtstärke ist auf die Beobachtung gegründet, daß die Intensität des Lichtes abnimmt, wie die Quadratzahlen der Entfernung wachsen. Man stellt sich einen ebenso einfachen, wie praktischen photometrischen Apparat dadurch her, daß man etwa 10 cm vor einem im Rahmen befindlichen Bogen dünnem, weißem Papier einen undurchsichtigen Stab aufstellt und nun von beiden Seiten Lichtstrahlen auf das Papier fallen läßt. Als Lichtquelle einerseits dient die Normalkerze, andererseits die mit dem fraglichen Leuchtstoffe erfüllte Lampe, die man so lange hin und her rückt, bis beide auf der Wandfläche erscheinende Schatten gleiche Intensität angenommen haben. Die Schätzung der

Schattentiefe erfolgt bei recht feinem Papier (oder Ölpapier) auf der Rückfläche des Tableau.

Die Berechnung ist einfach. Gesetzt, die Normkerze wäre 1 m von der Papierwand entfernt, man müßte aber, um einen Schatten von gleicher Stärke zu erhalten, die Lampe bis auf 2 m von der Wand zurück rücken, so hätte man  $2^2=4$ , d. h. die Petroleumflamme entwickelt dieselbe Leuchtkraft, wie vier Normkerzen. Als Normkerze gilt in Deutschland eine aus bei  $55^\circ$  schmelzendem Paraffin bereite, mit einem aus 24 Fäden gedrehten Dochte versehene Kerze, von welchem 6 Stück 500 g wiegen, und von der in zugfreier Luft bei  $16^\circ$  und 50 mm hoher Flamme in der Stunde 7 g verbrennen. Diese ist bezüglich ihrer Leuchtkraft der englischen Normalwalratkerze fast gleich. Hat man derartige Kerzen nicht zur Hand, so nimmt man jede beliebige andre, gibt aber alsdann die erwähnten Daten in seinem Gutachten mit an. Ingleichen ist Form und Größe der Lampe, des Brenners und der Flamme anzugeben, in welcher das Petroleum gebrannt wurde.

Wenn man nun unter Leuchtkraft das Produkt aus Lichtintensität (H) und Materialverbrauch (G) bezeichnet, so steht dieselbe (L) im geraden Verhältnisse zur Intensität und im umgekehrten zum Verbrauch ( $L = \frac{H}{G}$ ). Führt man nun die auf gleichen Verbrauch zurückgeführte Lichtstärke auch auf gleiche Kosten zurück, so erhält man den Leuchtwert. Hätte man z. B. für zwei Beleuchtungsstoffe (Normkerze) A und Petroleum B die Intensität H zu 1 und 2 und den Verbrauch in einer Stunde zu 7 und 28 g gefunden, so verhält sich die Leuchtkraft L von A : B =  $\frac{1}{7} : \frac{2}{28} = 4 : 2$ . Kosten nun 100 g von A 20 Pfennig und 100 g von B 3 Pfennig, so betragen die Beleuchtungskosten pro Stunde ohne Rücksicht auf die Lichtstärke für A  $\frac{20 \cdot 7}{100} = 1,4$  Pf. und für B  $\frac{3 \cdot 28}{100} = 0,84$  Pf. Sollen die Beleuchtungskosten auf gleiche Lichteffekte zurückgeführt werden, so sind die erhaltenen Zahlen durch die Lichtstärken zu dividieren, mithin

$$A \frac{1,4}{1} = 1,4 \text{ und } B \frac{0,84}{2} = 0,42.$$

Da die bei gleichen Kosten hervorgebrachten Lichtmengen, das ist der Leuchtwert, sich umgekehrt verhalten, wie die Beleuchtungskosten bei gleichen Effekten, so ist der Leuchtwert für B, der für A = 1 gesetzt:

$$0,84 : 1,4 = 1 : X = 1,66 \text{ Pfennig.}$$

(Nach MUSPRATT, *Techn. Chem.*)

### Seife.

Unter Seifen versteht man im gewöhnlichen Leben die wasserlöslichen Verbindungen der Fettsäuren mit den Alkalien. Man unterscheidet *harte* und *Schmierseifen*, von welchen erstere Natron, letztere Kali zur Basis haben, und nennt erstere, wenn sie aus der fertigen Lauge durch Aussalzen vollständig abgeschieden sind, *Kernseifen*; sind sie nicht vollständig abgeschieden oder unter Beihilfe von Soda wasserreicher gemacht, so werden sie *geschliffene* Seifen genannt, während die mit Harz, Wasserglas, Thonerde, Holzspänen etc. versetzten *gefüllte* Seifen genannt werden. Wer geschliffene oder gefüllte Seifen unter diesem Namen kauft, weiß, daß er fremde Stoffe mit in Kauf nimmt und kann sich den Prozentgehalt an Fettsäuren garantieren lassen. Es wird sich also meist um die Untersuchung von Kernseifen handeln, bei der festzustellen ist, ob statt solcher geschliffene oder gefüllte Seifen verabfolgt worden sind.

Man hat zunächst den Wassergehalt einer Seife zu ermitteln. Das geschieht durch Austrocknen einer kleinen, der Mitte des Riegels entnommenen, fein geschabten Quantität, die bei 70—75° vorgetrocknet und dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz fertig getrocknet wird. Frische Kernseife enthält bis 20%, gute ausgetrocknete Seife bis 10%, geschliffene Seife bis über 50% Wasser.

Sodann wird auf freies Alkali und auf unverseiftes Fett geprüft. Ersteres wird durch Betupfen eines frisch durchschnittenen Stückes mit Sublimatlösung, welche auf neutrale Seife nicht einwirkt, freies Alkali haltige Seife aber braunrot färbt, bewirkt. Um vorhandenes freies Alkali quantitativ zu bestimmen, wird ein gewogener Teil der Seife in Alkohol (90°) gelöst; über die in einem Becherglase befindliche Lösung wird Kohlensäure in langsamem Strome geschichtet und wiederholt mit der Lösung geschüttelt; das ausgeschiedene Karbonat wird gesammelt, in Wasser gelöst und mit Normalschwefelsäure titriert (LÖWE). — Man kann aber auch filtrierte alkoholische Seifenlösung mit Phenolphthaleïn versetzen und mit  $\frac{1}{10}$  Normalschwefelsäure freies Alkali titrieren (LEEDS). — Seifen mit ungebundenem Fett sind schlüpfrig und machen Fettflecke auf Papier. Um die Fette quantitativ zu bestimmen, wird ein Teil der getrockneten, zerriebenen Seife in einem Extraktionsapparate mit Petroleumäther ausgezogen; der Auszug wird abgedampft, der Rückstand gewogen.

Zur Bestimmung des gebundenen Alkalis, der gebundenen Fettsäuren, und zur Ermittlung einzelner Verfälschungen wird ein gewogener Teil (etwa 10—15 g) der

getrockneten Seife in der 20fachen Menge Weingeist (90°) gelöst. Das, was zurückbleibt, wird auf einem Filter gesammelt und eingehender untersucht (Soda, Kartoffelmehl, Knochenmehl, Kreide, auch Farbstoffe, Eisenoxyd, Zinnober etc.). Das Filtrat wird mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure (einige Tropfen, mit Weingeist vermischt) versetzt, das ausscheidende schwefelsaure Natron, Silikate, Thonerde, Talkstein, Holzstoff, gesammelt, getrocknet, gewogen und daraus die Menge des an Fettsäure gebundenen Alkalis berechnet. — Das Filtrat wird mit Wasser und mehr Säure versetzt und zur Verjagung des Alkohols andauernd im Wasserbade erhitzt. Die sich hier abscheidenden Fettsäuren werden mit einer gewogenen Menge trockenem Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, nach dem Erkalten mit Wasser und Weingeist abgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Berechnung ergibt sich von selbst; unverseiftes (Neutral-) Fett, Harz etc. müssen natürlich in Abzug gebracht werden. — Die schwefelsaure, wässrige Flüssigkeit wird mit kohlsaurem Baryt im Überschufs versetzt, im Wasserbade erhitzt und filtriert; das Filtrat wird eingedampft und dem Rückstande das Glycerin durch eine Mischung von gleichen Volumen Äther und Alkohol entzogen; beim Eindampfen dieser Lösung bei einer Temperatur von 70—75° hinterbleibt das Glycerin rein.

Zur Bestimmung des Harzes in einer Seife ist folgende Methode empfohlen worden. 1—2 g Seife werden in 80grädigem Alkohol gelöst; die Lösung, wenn sie sauer ist, wird mit Ammoniak neutralisiert. Man versetzt mit einer 10prozentigen weingeistigen Lösung von Calciumnitrat, wodurch stearin- und palmitinsaurer Kalk vollständig, ölsaurer Kalk zum Teil gefällt werden, und filtriert nach dem Erkalten. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, das Filtrat mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag, öl- und harzsaures Silber, wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht weiter getrübt wird, sodann bei 70—80° getrocknet und mit Äther in einen Kolben gespült. Man filtriert vom Ungelösten (dem ölsäuren Silber) ab, wäscht mit Äther gut nach und bringt das Filtrat auf 90 ccm; sodann werden 10 ccm Salzsäure zugesetzt, worauf gut umgeschüttelt wird. Es scheidet sich nunmehr das Chlorsilber ab, während das Harz gelöst bleibt. Man pipettiert jetzt 50 ccm der Harzätherlösung ab, bringt zur Trockne und wägt. Als Korrektur ist für je 10 ccm Äther 1,6 mg Ölsäure abzuziehen, welche derjenigen Menge Silberoleinat entsprechen, die vom Äther gelöst werden.

Um die gewöhnlichen Verfälschungsmittel näher zu bestimmen, wird der zuerst auf dem Filter gesammelte Rück-

stand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 100 ccm beträgt. Das Filtrat wird in vier Teile geteilt; in einem wird die Kohlensäure mittels Titrieren bestimmt (Soda); im zweiten wird die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt (Glaubersalz); im dritten wird Kochsalz durch Titrieren oder Fällern mit Silberlösung bestimmt, und im vierten wird durch Ansäuern, Eintrocknen, Ausziehen des Rückstandes, Sammeln und Trocknen desselben die Kieselsäure (aus dem Wasserglas) bestimmt. — Das ungelöst Gebliebene kann organische (Holzstoff, Stärkemehl, Leim, Pflanzenschleim) und unorganische Substanzen enthalten. Man deplaziert die Wasserreste im Filter durch Alkohol, trocknet, wägt, glüht, wenn man sich durch erfolgte Jodreaktion von Anwesenheit von Stärke oder Holzstoff überzeugt hat, wägt wieder und bestimmt im Reste Kreide, Schwerspat, Knochenmehl, Thonerde, Talkstein, Kieselgur oder dergleichen nach bekannten analytischen Methoden. Als Füllungsmittel für eine aus 100 Ko. Talg, 35 Ko. Harz mit 14—15grädiger Natronlauge versottene Kernseife sollen nach dem *Seifenfabrikant* von 1886 pro 100 Ko. Seife 120 Ko. einer Mischung aus Talk, Wasserglas und Kristallsoda (!) verwendet werden.

### Textilstoffe.

Eine große Anzahl von Faserstoffen animalischen und vegetabilischen Ursprunges wird zu Kleider-, Möbel-, Teppich- und Portierenstoffen, Läufern, Tauen, Pappen und Papier verarbeitet, zu deren Erkennung und Unterscheidung in erster Linie das Mikroskop resp. der Mikroskopiker berufen ist. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die größeren Werke: WIESNER, *Die Rohstoffe des Pflanzenreiches* (Wien), SCHLESINGER, *Mikroskopische Untersuchung der Gespinnstfasern*, (Zürich), sowie auf den Artikel „Textilstoffe“ in MUSPRATT'S *Technische Chemie* und endlich einen kleineren, aber höchst instruktiven, mit guten Zeichnungen versehenen Artikel von H. FOCKE im *Archiv der Pharmacie*, Juli 1886. Für den Chemiker kommen vorzugsweise Seide, Wolle, Leinen und Baumwolle in Betracht, und er wird nicht ermangeln, der chemischen stets die mikroskopische Prüfung voraufgehen zu lassen. Zu dem Zweck zerzupft man das Gewebe, welches zu untersuchen ist, isoliert einzelne Fäden, legt dieselben mit Wasser befeuchtet und von einem Gläschen bedeckt unter das mit Polarisationsvorrichtung versehene Mikroskop und beobachtet Form und

Zeichnung der Einzelfaser. Leinfaser ist walzenförmig, wenig gedreht in fast regelmässigen Abständen von feinen Knötchen unterbrochen und zeigt einen dünnen Längskanal. Baumwollfaser ist flach, korkzieherartig gewunden. Schafwollfaser ist sehr dick, rund, mit dachziegelförmigen Hautschuppen versehen. Seidenfaser ist sehr dünn, völlig rund und ohne Längskanal, stark glänzend.

Um tierische Faser von Pflanzenfaser auf chemischem Wege zu unterscheiden, können folgende Verfahren zur Anwendung kommen. Durch Kochen in Kalilauge (8%  $\text{KOH}$ ) werden Seide und Wolle gelöst, Pflanzenfasern bleiben ungelöst. Pikrinsäure sowohl, wie auch Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,25) färben animalische Faser gelb, vegetabilische nicht.

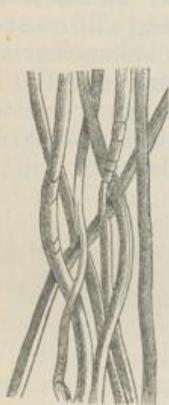


Fig. 103.  
Leinfaser.

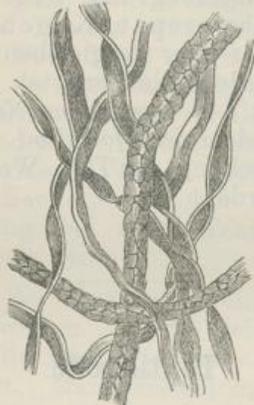


Fig. 104.  
Baumwolle mit Wolle.



Fig. 105.  
Seide mit Wolle.

Salpetersaures Quecksilberoxydul färbt erstere rot, letztere nicht. Seide und Wolle, am Lichte entzündet, verbrennen unter Aufblähen innerhalb der Flamme unter Verbeitung eines eigentümlichen animalischen Geruches und eines feuchten Curcumapapier bräunenden Dampfes, erlöschen aber an der kalten Luft sofort; Leinen und Baumwolle schwelen, aus der Flamme gezogen, längere Zeit fort und lassen in der Kohle die ursprüngliche Struktur erkennen.

Um Leinen und Baumwolle in ungefärbten Geweben nebeneinander zu erkennen, taucht man den Stoff in Öl und entfernt überflüssiges Öl durch sanftes Pressen zwischen Fließpapier. Hierbei wird die Leinfaser durchsichtig, während die Baumwollfaser unverändert bleibt; das Gewebe erscheint gestreift. Wird dasselbe auf eine dunkle Unterlage gelegt, so erscheint nunmehr die Leinfaser dunkel und die Baumwollfaser hell

(FRANKENSTEIN). — Leinen mit alkoholischer Rosolsäurelösung und danach mit konzentrierter Sodalaugé behandelt, wird rosa gefärbt, während Baumwolle auf diese Weise nicht echt zu färben ist.

Um Wolle neben Seide in Geweben zu erkennen, wird ein Teil derselben in Kalilauge gelöst. Setzt man dieser Lösung Nitroprussidnatrium zu, so entsteht bei Anwesenheit von Wolle eine violette Färbung. — Behandelt man Garne, welche neben Seide Wolle enthalten, nacheinander mit Salpetersäure und mit Ammoniak, so wird die Seide gelöst, während die Wolle zurückbleibt. — Befinden sich neben Seide Wolle und Baumwolle in einem Gespinste, so kann man durch Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxyd-Ammoniaklösung die Wolle von den beiden andern Substanzen, welche gelöst werden, isolieren. Die beiden letzten Methoden eignen sich zu quantitativen Bestimmungen.

Alte Woll- und Halbwoollumpen, zerfasert, von vegetabilischen Fasern möglichst befreit und neu versponnen, bieten das Material zur *Kunstwolle* (Shoddy oder Mungo). Diese zeigt unter dem Mikroskop neben Wollfasern auch die Fasern der Verunreinigungen (Baumwolle, Leinen, auch wohl Seidenrestchen), aber nicht gleichmäÙig gestreckt und ausgebildet, sondern gedrückt, zerrissen, ausgefranst, verschieden gefärbt und von verschiedener Stärke.

Um Seide, Wolle, Leinen und Baumwolle auch quantitativ nebeneinander zu bestimmen, bedient man sich des folgenden Verfahrens von REMONT, nach welchem jedoch stark beschwerte, schwarzseidene Stoffe sich nicht untersuchen lassen. Für letztere ist das weiter unten mitgeteilte Verfahren von E. KÖNIGS einzuschlagen.

Qualitative Voruntersuchung: Die Probe wird 15 Minuten in Wasser mit 5% Salzsäure gekocht, gewaschen und getrocknet. Man sucht Kette und Einschlag, wenn möglich, durch Zerzupfen zu trennen und verbrennt einen Faden:

1. Stickstoffgeruch; ein Faden mit kohlensaurem Natron erhitzt: Ammoniakgeruch; einige Fäden mit basischem Zinkchlorür (s. unten) gekocht:	}	A. Vollständ. Lösung	Seide.
		B. Beim Hinzufügen von Salzsäure starker flockiger Niederschlag	Seide mit Wolle oder vegetabilischen Geweben; Rückstand siehe C.
		C. Keine Lösung in Zinkchlorür; man taucht in kochende schwache Sodalaugé	Vollständige Lösung: Wolle. Teilweise Lösung: Leinen u. Baumwolle.

2. Es bildet sich kein Geruch nach stickstoffhaltigen Stoffen: Vegetabilische Gewebe. Zur Unterscheidung der vegetabilischen Gewebe: Baumwolle, Hanf, Leinen, ist die mikroskopische Untersuchung erforderlich.

Die Voruntersuchung ergab z. B. Seide, Wolle, Baumwolle.

Entnahme der Probe: Man nimmt 4 Probeteile zu je 2 g und untersucht davon zunächst 3 Teile, den 4. legt man zurück.

Bestimmung der Appretur und Farbe: Man taucht die Proben in ungefähr 200 ccm einer 3-prozentigen Salzsäure, kocht 15 Minuten. Wenn die Flüssigkeit dann sehr gefärbt ist, dekantiert man und kocht nochmals 15 Minuten mit verdünnter Salzsäure; dann wäscht man mit Wasser aus und trocknet, indem man zur Beschleunigung in Leinwand ausdrückt. Die Baumwolle entfärbt sich schnell, weniger leicht Wolle, sehr unvollständig Seide. Helle Anilinfarben kann man bei Seide vernachlässigen, da das Gewicht geringfügig ist, anders bei dunklen, besonders schwarzen Farben. Anilinschwarz wird für Seide wenig verwendet, dagegen Eisenschwarz (Schweschwarz-Eisenmitrosulfat), womit die Faser bis zu zwei drittel ihres Gewichtes versetzt werden kann. Dieses Eisenschwarz kann noch vollständig entfernt werden, wenn es nicht ein viertel vom Gewichte des Fadens übersteigt, aber darüber hinaus ist die Entfärbung nur eine partielle.

Trennung der Seide: Einer der ausgekochten Teile wird beiseite gestellt und die beiden andern in eine kochende Lösung basischen Zinkchlorürs vom spezifischen Gewicht 1,690 getaucht. Man stellt dies Reagens dar, indem man ein Gemenge von 1000 Teilen gegossenem Zinkchlorür, 850 Teilen destilliertem Wasser und 40 Teilen Zinkoxyd bis zur Lösung erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden ausgewaschen, bis Schwefelammonium im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gibt. Man beschleunigt dies sehr, indem man das Gewebe in einem Stückchen Leinwand ausdrückt.

Trennung der Wolle: Einer der von Seide befreiten Teile wird beiseite gesetzt, der andre in 60 bis 80 ccm Natronlauge (1,5%) getaucht; man bringt nun zum schwachen Kochen und unterhält dieses 15 Minuten, wäscht aus, wie vordem, unter achtsamer Vermeidung von Substanzverlusten.

Trocknen und Wägen: Die vier Proben werden eine Stunde bei 100° getrocknet, bis zum nächsten Tage der Zimmerluft ausgesetzt und gewogen.

Der bisher keiner weitem Behandlung ausgesetzte Teil soll nun 2 g wiegen, die Differenz zwischen diesem und dem nur mit Säure behandelten Stücke gibt die Appretur und Farbe. Wird vom Gewichte dieses zweiten Stückes dasjenige des mit Zinkchlorür behandelten dritten abgezogen, so ergibt sich die Seide; das vierte besteht aus Pflanzenfaser, wozu indes — nach vergleichenden Versuchen des Berichterstatters — noch

5 Prozent hinzuzurechnen sind, welche beim Kochen der Faser mit der Natronlauge zerstört sind.

Nun werden die Einzelgewichte — durch Multiplikation mit 50 — auf Prozente berechnet, und die Differenz ihrer Summe mit der Gesamtmenge 100 ergibt die Wolle.

Leinene und baumwollene Zeuge werden mit einer Appretur versehen, welche bei erstern meist nur aus Stärkeglanz besteht, während letztere in betrügerischer Weise bis zur Höhe von 60 % beschwert werden. In diesen Appreturmitteln spielen vorzugsweise schwefelsaure Magnesia (Kieserit) und Thonerde (China clay) Hauptrollen. Diese Apprets kommen vorzugsweise in den englischen, zum Export bestimmten Cottons und Kalikos vor, werden jetzt aber auch schon bei uns in Deutschland gebräuchlich.

Die der Rohseide stets anhängende Feuchtigkeit wird in öffentlichen Konditionier- oder Trocknungsanstalten bestimmt. Die entschälte (degummierte und geschönte) Seide wird beim Färben beliebig beschwert. Wie weit die Beschwerung getrieben wird, geht aus einer Anzeige hervor, die im Jahrgang 1879 der REYMANNSCHEN Färberzeitung häufig wiederkehrte, und welche ein Verfahren offerierte, nach welchem Seide mit Schwarzwasser bis zu 350 % gefärbt werden könnte. Möglich ist eine Beschwerung bis zu 550 %. Thatsächlich findet sich Nähseide durchschnittlich mit 50—60 %, Seide zu Netzen mit 100 %, Seide zu Posamenterien mit 300 % und Flock- und Kordonseide noch höher beschwert. Die Ermittlung der Höhe der Beschwerung ist keineswegs einfach, da die Hauptsubstanzen, die Gerbsäure und die Holzessigsäure, beim Einäschern zerstört werden. Indessen ist durch die verdienstvollen Arbeiten von E. KÖNIGS<sup>1</sup> einiges Licht in diese Verhältnisse gekommen. Nach E. KÖNIGS ist zunächst der Feuchtigkeitsgehalt einer Seidenprobe durch Austrocknen zu bestimmen; vorhandenes Fett ist durch Behandeln mit Äther auszuziehen; sodann ist der gummiartige Überzug durch Behandlung mit lauem Wasser zu entfernen; ferner ist das vorhandene Berlinerblau durch Alkali zu lösen, in angesäuerter Lösung wieder herzustellen, auf dem Filter zu sammeln und unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure zu glühen (1 Teil Eisenoxyd entspricht 3,33 Teilen katechugerbsaurem Zinn). Zieht man von der Gesamtasche nun die auf die Seide selbst (0,4, Rohseide 0,7 %), auf das dem Berlinerblau entsprechende Eisenoxyd und auf das Zinnoxyd fallenden Gewichtsmengen ab, so restiert das der Verbindung mit Katechu- oder Kastanienextraktgerbsäure

<sup>1</sup> Jahresbericht der Handelskammer zu Crefeld, 1879.

entsprechende Eisenoxyd, welches, mit 7,2 multipliziert, die Zahl ergibt, welche der Verbindung selbst entspricht. Dort, wo anzunehmen ist, daß Eisenoxydulverbindungen zur Anwendung gekommen waren, ist die Multiplikation mit 5,1 auszuführen. Durch Zusammenstellung der so gefundenen Resultate ist der Gehalt an trockener Seide und daraus folgend die Beschwerung zu berechnen.

Weisse Seide, Atlas, Fahnenseide wird bis zu 25 % mit Zinnoxid beschwert, welches auf mannigfache Weise auf der Faser fixiert wird. Derartige Stoffe werden mit der Zeit brüchig und mürbe und fallen auseinander, wie Spinnewebe.

Rohseide wird auch oftmals nur mit vegetabilischen Stoffen (Kastaniextrakt, Eiweiß, Gummi, Leim) beschwert. Mit Kastaniextrakt ist eine Beschwerung bis zu 100 % möglich. Dasselbe ist in kochendem Wasser löslich. Fällt man die Lösung mit Bleiessig, entfernt überschüssiges Blei mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein, so läßt sich das Aesculin gewinnen, welches, nochmals aus Weingeist umkristallisiert, sich durch seine starke blaue Fluoreszenz in wässriger Lösung erkennbar macht.

Oft werden Garne, rote und violette, gebracht, welche Entzündungen an Händen und Füßen hervorgerufen haben sollen. Man schrieb diese Wirkung früher dem Arsengehalt der Anilinfarben zu. Diese Ansicht läßt sich jetzt, wo Arsen in der Anilinfarbenfabrikation nicht mehr angewendet wird, nicht mehr aufrecht erhalten; dafür ist aber jetzt die Verwendung von Antimonpräparaten, insbesondere Brechweinstein, in Aufnahme gekommen und gibt zu der Vermutung Anlaß, daß diese jene Reizungen verursachen.

Oftmals ist es wünschenswert, die Natur der Farbe kennen zu lernen. Hierzu kann ihr Verhalten zu Schwefelsäure dienen, welche von kleinen Mengen dieser Farbstoffe intensiv gefärbt wird.<sup>1</sup> Konzentrierte Schwefelsäure wird gefärbt von: Magdala (Naphtalinrot) blauschwarz, Safranin grasgrün, bei starkem Erwärmen indigoblau, Chrysoidin tieforange, beim Erhitzen beinahe scharlachfarben, Alizarin rubinrot oder dunkelrotbraun, Eosin goldgelb, Naphtalingelb schwer löslich, erst gelb, beim Erhitzen farblos, Chrysanilingelb gelb oder braun, fluoreszierend, Aurin gelbbraun, nicht fluoreszierend, Atlasorange rosarot, beim Erhitzen scharlachrot, Atlas-scharlach scharlachrot, beim Erhitzen beständig, Biebrich-scharlach R. schwarzblau oder tief purpurn, Biebrichschar-

<sup>1</sup> SPILLER, *Chem. News*. Bd. 42, S. 191.

lach B blaugrün, Anilinscharlach goldgelb, beim Erhitzen beständig, Indulin schieferblau bis indigofarben, Rosanilin und alle Anilinviolette gelb oder braungelb, Phenylblau und Diphenylaminblau schwarzbraun, Jodgrün (bei Erhitzung Jod entwickelnd) und Malachitgrün hellgelb, Zitronin hellzintfarben. Auch konzentrierte Salzsäure eignet sich zur Unterscheidung einzelner Farben; Safranin gibt damit violette Lösung; Biebrichscharlach wird als rotes flockiges Pulver gefällt. In Verbindung mit den Ausfärbeversuchen genügen die Reaktionen mit Schwefelsäure zur schnellen und sichern Identifizierung der angeführten Farbstoffe. Eine ausführliche Arbeit zur Erkennung der in der Färberei benutzten, mit Ausnahme der Anthracen-Farbstoffe ist von OTTO N. WITT<sup>1</sup> veröffentlicht worden.

Auf Tarlatan findet man immer noch ab und zu arsenhaltige Farben, die durch einfaches Abreiben gesammelt werden können. Man bestimmt quantitativ, einer gemessenen Fläche entsprechend (siehe Farben).

### Leder.

Leder wird vielfach mit Stärkezucker beschwert. Die Ermittlung desselben ist nicht ganz einfach, weil im Leder auch andere Stoffe vorhanden sind, welche, wie Stärkezucker, alkalische Kupferlösung reduzieren. Man wird daher sich folgenden Verfahrens von KOHNSTEIN mit Vorteil bedienen können.

20—25 g des feingeschnittenen Leders werden bei 110° getrocknet, um die Feuchtigkeit zu bestimmen.

Der getrocknete Stoff wird 4—5 mal mit warmem Wasser ausgelaugt; die Auszüge werden auf 500 ccm gebracht. 100 ccm hiervon werden zur Trockene gebracht. (Gesamtextrakt.)

Das Extrakt wird verbrannt und der Aschengehalt bestimmt.

Sodann werden 200 ccm mit 6 g frisch geglühten Magnesiumoxyd so lange geschüttelt, als das Filtrat durch Eisensalz- oder Leimlösung noch getrübt wird, d. h. Gerbstoff, Farbstoff und Gallussäure ausgefällt sind.

Das Filtrat wird wiederum eingedampft, Extrakt und Aschengehalt von neuem bestimmt. Die Differenz ergibt die nicht gerbstoffartige organische Substanz. Die Menge

<sup>1</sup> *Ind.-Bl.* 1886. No. 10 u. 11.

dieser steht zur Menge der ersteren bei den verschiedenen Gerbmaterien in einem ziemlich bestimmten Verhältnis, welches zwar noch eingehender zu studieren ist, meist aber 2:3 beträgt.

Zur Bestimmung des Zuckers erhitzt man 50—60 ccm der Extraktlösung mit FEHLINGScher Lösung, bis Reduktion nicht mehr erfolgt, wäscht gut aus und löst das Kupferoxydul in Salzsäure, fällt unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff aus, wäscht das gefällte Kupfersulfid mit Schwefelwasserstoffwasser, glüht unter Zusatz von etwas Schwefel im Wasserstoffstrom, wägt und berechnet das Kupfersulfid auf Traubenzucker ( $1\text{Cu}_2\text{S} = 0,4387 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ).

Endlich kämen noch die dem Zucker anhängenden Unreinigkeiten in Betracht.

Die Berechnung würde sich nun folgendermaßen gestalten:

Fichtensohlleder, Handelsware; Verhältnis der übrigen zu den gerbsäurehaltigen Extraktstoffen 3:4.

Feuchtigkeit		12,38%
Extrakt		14,68 "
Hiervon organ. Substanz	14,03 %	
Asche	0,65 "	
Von Magnesia aufnehmbar		3,36 "
" " nicht aufnehmbar		10,67 "
Davon reduzieren FEHLINGSche Lösung, auf Traubenzucker berechnet		6,05 "
Hieraus folgt:		
Gesamtsumme der organischen Extraktstoffe	14,03 %	
Davon ab:		
Von Magnesia aufnehmbar		3,36 %
Diesen entsprechen Extraktivstoffe		
	$4:3 = 3,36 : x = 2,52$	5,88
		8,15% fremde Stoffe.
8,15 Teile entsprechen aber 6 Teilen festen Traubenzuckers.		

Bei Eichengerbstoffen respektive dem mit diesem erzeugten Leder ist das Verhältnis zwischen den nichtfällbaren und gerbsäureartigen Stoffen wie 4:9; andre Verhältniszahlen müssen noch festgestellt werden.

Beschwerden mit Chlorbaryum oder Chloraluminium sind mit Leichtigkeit im wässrigen Auszuge nachzuweisen.

Kalk macht Leder brüchig; es enthält nicht mehr als höchstens 3 % Mineralsalze, die zur Gerbung verwandt werden, Eisensalze, Chromate, Thonerdeverbindungen findet man in der Asche.

Als bestes Leder wird solches angesehen, welches von mehreren gleich starken Sorten und von gleichem Gewicht in gleicher Zeit die geringste Menge Wasser aufnimmt. Die Festigkeitsprobe ist eine rein physikalische.

*Hut-* oder *Schweifsleder* bildet oft Gegenstand der Untersuchung, insofern behauptet wird, daß dasselbe Pustelbildung auf der Haut hervorgerufen habe. Nach FLECK'S Erfahrungen<sup>1</sup> soll diese Wirkung einem Gehalt an freien Fettsäuren, welchen sowohl lohgare, als sämischgare Leder zeigen, zuzuschreiben sein, insbesondere sollen die belgischen Leder sehr reich an Fettsäuren sein. FLECK zog die zerschnittenen Leder 24 Stunden lang mit über Ätzkalk rektifiziertem Äther aus, destillierte den Äther vom Auszuge ab, wog den Rückstand, löste alsdann denselben in Äther und titrierte mit alkoholischer Natronlösung, wobei Rosolsäure als Indikator diente (100 ccm = 1,0646 g Ölsäure). Derselbe fand in den verschiedenen Ledersorten 5–12% Fett resp. 0,5–5% Fettsäure. Die pustelbildende Wirkung wurde physiologisch festgestellt.

### Papier.

Im Papier ist Feuchtigkeit, Harz, Stärke, Füllung (Aschenbestandteile), Faserstoff und unter Umständen auch Holzstoff zu bestimmen. Man verfährt hierbei nach WURSTER<sup>2</sup> folgendermaßen.

Ca. 1g aufgerolltes Papier wird bei 105–110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schnell gewogen; die Differenz ist Feuchtigkeit.

Das trockene Papier wird mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, einige Minuten lang gekocht, abgossen, dann noch einigemal bloß mit Alkohol abgekocht, abgossen, getrocknet und gewogen. Die Differenz ist Harz (von der Leinung).

Das getrocknete Papier wird nunmehr mit einer Mischung von gleichen Volumen Alkohol und Wasser, denen einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, so lange gekocht, bis Jodwasser keine Reaktion auf dem Papier hervorbringt ( $\frac{1}{2}$ –1 Stunde). Hierbei ist achtzugeben, daß der verdampfte Alkohol möglichst regelmäßig durch Zutropfen neuer Mengen wieder ersetzt werde. Man trocknet und wägt; die Differenz ist Stärke.

<sup>1</sup> *Repert. anal. Chem.* Bd. I. S. 356.

<sup>2</sup> *Chem.-techn. Mittl.* 1878–79. S. 224.

Um die Aschensubstanz zu ermitteln, wird eine kleine Menge des ausgetrockneten Papierses zusammengerollt und mit einem Platindraht umwickelt. Es läßt sich so bei einiger Vorsicht das in eine durch guten Zug verstärkte Flamme gebrachte Papier ganz schön veraschen. Da jedoch ein kleiner Teil mineralischer Substanzen bei der Behandlung mit salzsäurehaltigem Alkohol gelöst wird, ist es notwendig, eine Korrektur anzubringen. Man äschert zu dem Zwecke auch das ausgezogene Papier ein, berechnet die Differenz aus beiden Aschenbestimmungen und bringt diese von der ermittelten Harz- respektive Stärkemenge in Abzug.

Die auf Prozente berechneten Stoffmengen werden addiert und vom Gesamtgewichte des frischen Papierses abgezogen; der Rest ist Faserstoff.

Das Rohmaterial für Papier bieten Faserstoffe aller Art dar, deren Erkennung unter dem Mikroskop dem geschulten Sachverständigen Schwierigkeiten nicht darbietet, obschon durch die mechanische Bearbeitung ein großer Teil der Fasern sehr angegriffen und deformiert zu sein pflegt. Immerhin wird man in dem von Leim und Stärke befreiten Papier, und nach gehöriger Zerfaserung desselben mit einer Präpariernadel erkennen, ob Lein-, Hanf-, Holz-, Stroh- oder Espartofasern vorhanden sind. Hanffaser ist höchst ungleichmäßig verdickt; die einzelnen Zellen enden meist keulenförmig, seltener laufen sie spitz aus; meist erscheint die Faser bandförmig gestreckt und ist knotenfrei. Stroh- und Espartomasse (letztere aus den Blattfasern der *Stipa tenacissima* L. Pfriemeigras) erkennt man an den wellen- oder gezacktwandigen Oberhautzellen, welche vom Stroh lang, wurmförmig, vom Esparto kurz, tafelförmig sind. Ganz verschieden voneinander sind Cellulose und Holzstoff, von welchen erstere als ein sehr wertvoller Ersatz für Lumpen, der letztere als ein gemeines Füllmaterial gilt. Der Holzstoff wird durch eine weitgehende mechanische Zerteilung von Nadelholz (durch Schleifen) hergesellt, während Cellulose durch Isolierung der Zellen auf chemischem Wege hergestellt wird, indem man durch Einwirkenlassen von Säuren und Alkalien die inkrustierende und verkittende Substanz, das Lignin, zu lösen sucht und dann die Fasern — die Cellulose — durch Druck voneinander trennt. Deshalb bietet Cellulosepapier unter dem Mikroskop dem Blicke nur wohlerhaltene, mit sehr zarten Zellmembranen umgebene, feingetüpfelte Längsfasern dar, während Holzstoffpapier leicht erkennbare Tüpfelgefäße und Markstrahlstücke erkennen läßt. Zur Erkennung der Cellulose ist gutes Licht, schiefe Beleuchtung und schwache Färbung mit Methylviolett notwendig.

Als Reagens auf Holzstoff dient eine gesättigte, schwach-angesäuerte Lösung des schwefelsauren Aulins (Gelbfärbung);

auch Phloroglucin, besonders aber Indol in schwefel- oder salzsaurer Lösung sind vorzügliche Reagenzien für Holzstoff (Rotfärbung).

### Schriftenprüfung.

WM. THAMPSON (*Chem. Gaz.* September 1880) wendet nacheinander folgende Reagenzien an:

- |                                     |                                     |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Verdünnte Schwefelsäure;         | 6. Kalt gesättigte Oxalsäurelösung. |
| 2. Starke Salzsäure;                | 7. Chlorkalklösung                  |
| 3. Gewönl. verdünnte Salpetersäure; | 8. Zinnchlorür u.                   |
| 4. Schweflige Säure in Lösung;      | 9. Zinnchloridlösung.               |
| 5. Atznatronlösung;                 |                                     |

Man befeuchtet verschiedene Schriftzüge mit einem der Reagenzien nacheinander, läßt einige Minuten einwirken und entfernt den Überschufs mit Fließpapier. Verschiedene Tinten ergeben hierbei die größten Abweichungen; gleiche Tinten die größte Übereinstimmung, auch noch nach vielen Monaten, selbst dann, wenn die Tinte eingetrocknet und mit Bier, Wein, Wasser, Kaffee, Thee etc. wieder aufgeweicht worden war.

Als ein vorzügliches Erkennungsmittel für Schriftenfälschungen hat sich die Photographie erwiesen. Photographierte Schriften lassen Überschreibungen auch dann noch als solche erkennen, wenn die alten Schriftzüge für das menschliche Auge völlig unsichtbar gemacht worden waren. (JESERICH.)

### Farben und gefärbte Gegenstände.

Bezüglich der Verwendung gesundheitsschädlicher Farben ist ein Gesetz erschienen, welches dankenswerte Klarheit in eine von Meinungsverschiedenheiten mannigfachster Art beherrschte große Materie hineingebracht hat. Wir lassen es alsobald folgen.

Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefäße, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von  
 schwefelsaurem Baryum (Schwerspat, blanc fixe),  
 Barytfarblacken, welche von kohlen-saurem Baryum frei sind,  
 Chromoxyd,  
 Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen als Metallfarben,  
 Zinnober,  
 Zinnoxid,  
 Schwefelzinn als Musivgold,  
 sowie auf alle in Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben  
 und auf den äußeren Anstrich von Gefäßen aus wasserdichten  
 Stoffen

findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mittel zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxid, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaren (einschließlich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgrittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im § 2 Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf  
 Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse,  
 Bleioxyd in Firnis,  
 Bleiweiß als Bestandteil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur,  
 sofern dasselbe nicht ein Gewichtsteil in 100 Gewichtsteilen der  
 Masse übersteigt,  
 chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem  
 Blei) als Öl- oder Lackfarbe oder mit Lack- oder Firnisüberzug,  
 die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaren  
 jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Öl-  
 oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnisüberzug verwendet  
 werden,

alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben  
 findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaren die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen beziehungsweise giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im § 4 Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixierungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, daß sich in 100 gcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehalts anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen- und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im § 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Maßgabe, daß die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fußböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als konstituierende Bestandteile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden läßt, finden die Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung.

§ 12. Mit Geldstrafe bis zu einhundertundfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. wer den Vorschriften der §§ 1 bis 5, 7, 8 und 10 zuwider Nahrungsmittel, Genusmittel oder Gebrauchsgegenstände herstellt, aufbewahrt oder verpackt, oder derartig hergestellte, aufbewahrte oder verpackte Gegenstände gewerbsmäßig verkauft oder feilhält;

2. wer der Vorschrift des § 6 zuwiderhandelt;

3. wer der Vorschrift des § 9 zuwiderhandelt, ingleichen wer Gegenstände, welche dem § 9 zuwider hergestellt sind, gewerbsmäßig verkauft oder feilhält.

§ 13. Neben der im § 12 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der verbotswidrig hergestellten, aufbewahrten, verpackten, verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 14. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genusmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879, bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 15. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Mai 1888 in Kraft; mit demselben Tage tritt die Kaiserliche Verordnung, betreffend die Verwendung giftiger Farben, vom 1. Mai 1882 aufser Kraft.

Bad Ems, den 5. Juli 1887.

Das Gesetz wendet sich mit großer Schärfe gegen *arsenhaltige Farben*, welche selbst im Buch- und Steindruck keine Verwendung finden sollen. Nur für Färbereizwecke ist die Anwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixierungsmittel gestattet, jedoch auch hier nur mit bestimmt ausgedrückter Beschränkung.

Zur Herstellung von Nahrungs- und Genusmitteln dürfen die in § 1 des Gesetzes aufgeführten Farben, denen noch das Dinitrokresol (Safransurrogat) anzufügen ist, unter keinen Umständen verwendet werden. Es wird sich also hier überall nur um einen qualitativen Nachweis handeln. Grüne Bohnen oder saure Gurken, welche kupferhaltig sind, würden mithin unter diesen Paragraphen fallen; ebenso Nudeln oder Maccaroni, die mit Pikrinsäure oder Dinitrokresol, Wein, Likör und Fruchtsäfte, die mit Korallin gefärbt wären u. s. w. Daß Gummigutti zur Färbung von Nahrungsmitteln Verwendung finden sollte, ist kaum denkbar. Man müßte, wenn Verdacht vorläge, den Gegenstand, der trocken gedacht ist, mit Alkohol ausziehen, den Auszug eindampfen und prüfen, ob er mit Wasser eine gelbe Emulsion gäbe, die durch ätzende Alkalien gebräunt würde. Der kratzende Geschmack der Emulsion würde die Sicherheit der Diagnose erhöhen. Was die Ermittlung des Korallins und der Pikrinsäure anbetrifft, so ist derselbe bei denjenigen Sachen (Wein, Bier, Mehlpräparate) gedacht worden, bei welchen dieselbe überhaupt in Betracht zu ziehen ist. — Die Grundstoffe der giftigen Metallfarben wird man teils in der veraschten Materie, teils in einem salpetersauren Auszuge derselben aufzusuchen haben; oftmals wird man eine Zerstörung mit Salzsäure und Kaliumchlorat vornehmen müssen. Man wird überhaupt sein Verfahren darnach einrichten müssen, ob der Farbstoff sich auf der Oberfläche der Masse befindet (Bemalung, Bespritzung), oder ob die ganze Masse von dem Farbstoff durchdrungen ist. Flüssigkeiten wird man meistens zur Trockene bringen. Man wird sich stets vergegenwärtigen, daß Arsen, Antimon, Quecksilber, auch Zink, flüchtig sind und sie nicht in der Asche suchen wollen, und wird im allgemeinen nach dem für gerichtlich-chemische Zwecke angegebenen Verfahren arbeiten. Obwohl für die Ermittlung von Arsen und Zinn besondere Instruktionen vom Reichskanzleramte inzwischen bereits ausgegeben worden sind, mag immerhin daran erinnert werden, daß die BETTENDORFSche Reaktion in vielen Fällen beachtenswerte Erfolge gewährt. Insbesondere gilt dies für die Prüfung der Farben selbst.

Man löst einen gewogenen Teil in konzentrierter, arsenfreier Salzsäure resp. zieht mit derselben heiß aus, kocht unter Zusatz einer Messerspitze voll frischem Zinnchlorür und beobachtet, ob und in wie schneller Zeit und mit welcher Inten-

sität Reduktion resp. Bräunung oder Metallabscheidung stattfindet. Der gleiche Versuch wird mit Salzsäure und Zinnchlorür gemacht, denen man in langsamen Zwischenräumen einen bis zehn Tropfen einer Arsenlösung von bekanntem Gehalte (0,1 oder 1% als arsenigsäures Salz) zufügt. Bei einiger Übung im Vergleichen läßt sich eine approximative Schätzung des Arsengehaltes leicht erreichen. Dieses Verfahren soll natürlich eine exakte Bestimmung keineswegs ersetzen, sondern ausschließlich zur Orientierung dienen. Hat letztere stattgefunden, so kann man nach bekannten analytischen Regeln genauer quantitativ bestimmen.

Viel schwieriger ist es, Arsen in kleinsten Mengen, d. h. in Tapeten oder farbigen Textilstoffen überhaupt, auf welchen arsenhaltige Farben oft nur in winzigsten Quantitäten verteilt sind, nachzuweisen. Es genügt hier ein qualitativer Nachweis niemals, sollte sich derselbe auch auf die kleinste Fläche beziehen. Zum quantitativen Nachweise ist es durchaus notwendig, daß man stets mit denselben Quantitäten arsenfreier Reagenzien arbeitet und eine bequem zu untersuchende Lösung des Objektes herstellt.

Man benutzt hierzu die 25prozentige reine Schwefelsäure, welche bei 12–24stündiger Einwirkung bei 50–60° alle Textilstoffe derart durchdringt, daß sämtliche giftige Arsenverbindungen aus ihnen entfernt, resp. in Lösung gebracht werden. Prof. H. FLECK läßt die Lösung, wo es nötig ist, durch Zusatz von etwas Salpetersäure (1,24 sp. Gew. 3–5 g auf 100 g Schwefelsäure) vervollständigen. Selbstverständlich hat alsdann ein Abdampfen der Lösung bis zur Verjagung sämtlicher Salpetersäure, d. h. bis dicke, schwere Schwefelsäuredämpfe erscheinen, stattzufinden, um die Lösung für den MARSHSchen Apparat gerecht zu machen. Das weitere Verfahren beschreibt FLECK<sup>1</sup> folgendermaßen:

„Vor Ausführung der analytischen Untersuchung prüft man zunächst 200 g der 25prozentigen Schwefelsäure mit 10 g granuliertem Zink, unter Beifügung eines Stückchens Platinblech, und in einem andren Versuche 20 g Salpetersäure, nach vorheriger Verdunstung mittels 100 g reiner Schwefelsäure, im MARSHSchen Apparate, und hat diese Reagenzien als relativ rein zu beurteilen, wenn, bei einem Gasstrome von höchstens 200 ccm in drei Minuten bei Zimmertemperatur und während einer halbstündigen Gasentwicklung, in einem schwer schmelzbaren Glasrohre von 2 mm Durchmesser, bei gleichlangem Glühen desselben ein Arsenikspiegel nicht zum Vorschein kommt.

<sup>1</sup> *Repert. anal. Chem.*, 1883. S. 20.

Hat man sich auf diese Weise von der relativen Reinheit der anzuwendenden Reagenzien überzeugt, so exponiert man nun die Objekte in der oben geschilderten Weise dem Einflusse von 50 bis 100 g der geprüften Schwefelsäure, filtriert nach 18—20stündiger Digestion von den unlöslich gebliebenen Gewebelementen ab, wäscht letztere gut aus und verdampft, sobald gleichzeitig Salpetersäure Anwendung erfahren hatte, sonst nicht, die Lösungen in einer Porzellanschale bis zur völligen Verflüchtigung der letzteren, und bringt nun das Volumen der Flüssigkeit auf 200 ccm.

Gleichzeitig bereitet man sich den MARSHSchen Apparat entsprechend vor, indem man 10 g Zink, welches wie vorher geschildert geprüft, mit 20 ccm der erkalteten Farblösung von den Objekten übergießt und nun das Gas, unter Einhaltung von Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Knallgasentzündungen, durch das an einer Stelle glühend gemachte Glasrohr leitet. Tritt nach halbstündiger Gasentwicklung (1 l Gas in 15 Minuten) ein Arsenikspiegel auf, so verwendet man von der sauren Farbstofflösung den Rest von 180 ccm zur quantitativen Bestimmung des Giftes.

War aber ein Arsenspiegel nicht zu beobachten, so fügt man weitere 20 ccm der Flüssigkeit zu dem Apparate und wiederholt dies von halber zu halber Stunde, bis entweder ein Arsenspiegel sichtbar wird, oder bis successive alle Flüssigkeit verbraucht und hierdurch deren Reinheit von Arsenikgehalt festgestellt ist. Aus den Ergebnissen dieser qualitativen Prüfungsmethode geht von selbst hervor, ob es dem Chemiker möglich ist, aus den verbleibenden Flüssigkeitsresten noch eine quantitative Arsenikbestimmung durchzuführen. In der Regel wird man, nachdem 100 ccm der Versuchsflüssigkeit verbraucht worden und hierbei endlich bei eingehaltener nahezu gleicher Stromstärke ein nur sehr schwacher Arsenikspiegel zum Vorschein kommt, von einer Mengenbestimmung des Arsens Abstand nehmen müssen, denn es handelt sich dann nur um zehntel Milligramme des letztern, deren Feststellung sehr zweifelhaft, fast unmöglich wird. Tritt aber nach Zusatz der ersten 20 bis 30 ccm ein lebhafterer Gasstrom und im glühenden Glasrohr ein deutlicher Arsenspiegel innerhalb der ersten 10 Minuten auf, so ist man berechtigt, auf eine Durchführung der Mengenbestimmung des Arsens in der Restflüssigkeit rechnen zu dürfen, und man verfährt dann so, daß man dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und den nach wiederholter Erwärmung und Gaseinleitung entstehenden Niederschlag auf einem Filter sammelt.

Letzterer wird an der Luft getrocknet, sodann mit Alkohol befeuchtet und mit Schwefelkohlenstoff gut ausgewaschen, um anhängenden Schwefel zu entfernen, hierauf in Ammoniakflüs-

sigkeit gelöst, wiederum mit reiner Schwefelsäure ausgefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt und gewogen. Es resultiert gewöhnlich ein etwas höherer Wert, als er dem wirklichen Arsengehalte entspricht; aber diese Fehlerquelle wird um so geringer, je leichter sich die Farbstoffe aus den Versuchsobjekten lösten und je weniger von den letzteren dadurch in Lösung gingen.

Hat man gröfsere Mengen, also mehr als 5 mg Schwefelarsenik erhalten, so ist es thunlich, dieselben nochmals mittels Salpetersäure zu oxydieren und als Arseniksäure gewichts- oder mafsanalytisch zu bestimmen.“ —

Diesem Verfahren steht ein zweites gegenüber, von Professor E. REICHARDT<sup>1</sup>, welches kleinste Mengen von Arsen fast noch sicherer und leichter erkennen läfst, als das eben beschriebene.

REICHARDT läfst verdünnte Salzsäure (1:5) auf das fragliche Objekt einwirken. Von der gemessenen Lösung wird ein aliquoter Teil verwendet, am besten nicht mehr als 1—10 mg Arsen enthaltend. Weniger Arsen wird noch mühelos erkannt, während bei gröfseren Mengen ein kleiner Teil metallisch im Entwicklungsgefäfs abgeschieden wird und sich der quantitativen Bestimmung entzieht.

Der Apparat, den REICHARDT anwendet, besteht aus drei dickbodigen Fläschchen von etwa 30 ccm Inhalt. In dem ersteren, dem Entwicklungsgefäfs, befinden sich einige kleine Stückchen Zink, welche mit Wasser bedeckt sind. Durch den doppelt durchbohrten Kork geht ein Rohr, welches in das Wasser eintaucht und mittels Gummischlauches mit einem Trichter verbunden ist. Läfst man den Trichter seitlich herunter hängen, ist gleichzeitig das Einflufsrohr geschlossen, so dafs Verluste durch Entweichen von Gas, Zurücksteigen von Flüssigkeit etc. verhindert werden. Ein zweites Rohr verbindet das Entwicklungsgefäfs mit der zweiten Flasche, in welcher 1—2 ccm Silberlösung (1 AgNO<sub>3</sub>:24 H<sub>2</sub>O), ebensoviel konzentrierte Salpetersäure und die 4—5fache Menge Wasser enthalten ist. Diese Flasche ist vorsichtshalber mit einer dritten Flasche verbunden, welche mit gleicher Füllung versehen ist. Man gibt nun zunächst, um die Reinheit der Ingredienzen zu prüfen, etwa 1 ccm verdünnte Salz- oder Schwefelsäure (1:5) durch das Trichterrohr in die Entwicklungsflasche, beobachtet, ob die Silberlösung verändert werde, und giefst, nachdem man sich durch mehrere Minuten langes Einleiten überzeugt, dafs dies nicht der Fall ist, ein gemessenes Quantum von der zu prüfenden Flüssigkeit in das Entwicklungsgefäfs. Hierbei hat

<sup>1</sup> Arch. Pharm. Bd. 217. S. 1.

man wohl acht zu geben, daß diese Flüssigkeit nicht zu sauer sei, damit die Gasentwicklung nicht zu stürmisch werde. Größere Mengen stark saurer Flüssigkeiten müssen mit reinem Natron vorher abgestumpft resp. neutralisiert werden. Die Abscheidung des Silbers erfolgt in wenigen Minuten, und die Beendigung der Entwicklung von Arsenwasserstoffgas wird an der Klärung der Silberlösung und der Ablagerung des ausgeschiedenen Silbers erkannt. Man setzt nun der sauren, silberhaltigen Flüssigkeit Bromwasser im Überschusse zu, schüttelt gut um, filtrirt vom Bromsilber ab, versetzt das Filtrat mit Ammoniak im starken Überschusse, setzt Magnesiummischung zu und läßt 24 Stunden lang ruhig stehen. Der gesammelte Niederschlag wird mit stark ammoniakalischem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und in schwacher Rotgluthitze geglüht. Selbstverständlich sind die gefundenen Mengen auf bestimmte Flächen zu beziehen, die im Gutachten anzugeben sind.

Das zuletzt angegebene Verfahren eignet sich übrigens auch zur Bestimmung größerer Mengen von Arsen, insofern das durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhaltene, mit Schwefel vermischte Schwefelarsen sich durch Behandlung mit Bromwasser leicht in Arsensäure überführen läßt und so entweder direkt mit Magnesiummischung gefällt, oder nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms in den Wasserstoffentwicklungsapparat gebracht werden kann, um behandelt zu werden, wie oben angegeben.

Es mag hier weiter noch eine Methode erwähnt sein, welche dann von uns angewendet wird, wenn es nicht gelingen will, einigermaßen farblose Flüssigkeit zu erhalten, insbesondere bei der Prüfung von Farblacken, Teerfarbstoffen oder mit ihnen stark gefärbten Textilstoffen. Man setze in diesen Fällen gemessene oder gewogene Quantitäten von ihnen in sehr kleinen Portionen schmelzendem Sodalpeter hinzu und verwende die Lösung des arsensauren Natrons, welche sodann nach einer oder der andren der vorbeschriebenen Methoden quantitativ untersucht wird.

Eine dritte Methode, die insofern von Werth ist, als ihre Bekanntschaft Industrielle, welche Farben und gefärbte Sachen nach Schweden hin exportieren, vor Schaden bewahren kann, und dort gesetzlich vorgeschrieben ist, möge weiter folgen. Sie gründet sich auf die beiden folgenden Paragraphen eines schwedischen Gesetzes vom 10. April 1884.

1. Tapeten, Rouleaux, Fensterjalousien, künstliche Blumen und andre Waren, in Wasserfarbe (mit Leim, Gummi, Stärke, Dextrin, Eiweiß u. dgl.) bedruckt oder bemalt mit arsenikhaltigen Farben, dürfen nicht zum Verkaufe gehalten oder ausbezogen werden, sofern sich aus 200 Quadratcentimetern (22,7 Quadratzoll) der Ware, oder weniger, bei chemischer Untersuchung aus

dabei erhaltenem Schwefelarsenik durch Reduktion mit Cyankali und kohlen-saurem Natron metallischer Arsenik, abgesetzt als schwarzer oder schwarz-brauner, wenigstens teilweise undurchsichtiger Spiegel (Arsenikspiegel) in einer Glasröhre von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Millimeter ( $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  Linien) inneren Durchmessers darstellen läßt.

2. Gleiches Verbot gilt auch mit Bezug auf Zeug, Gewebe, Garn, Lampenschirme, Siegellack, Oblaten, Stearin- und andre Lichte, welche arsenikhaltige Farben oder andre arsenikhaltige Stoffe enthalten, sofern sich metallischer Arsenik auf solche Art und in oben angegebener Menge aus 100 Quadratcentimetern (11,3 Quadratzoll) oder weniger, von Zeug, Geweben und Lampenschirmen oder aus 21 Gramm (5 ort) oder weniger von den übrigen aufgezählten Waren darstellen läßt.

100 qcm Tapeten bezw. 3 g Tapetenfarbe (bei  $100^{\circ}$  C getrocknet) werden in eine Kochflasche (a) von ungefähr 300 ccm Inhalt gebracht und 4 g Eisenvitriol, sowie 50 bis 100 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gewicht) zugefügt. Selbstverständlich ist in bezug auf die verwendeten Glasgerätschaften und Reagenzien unter Anwendung aller bei Arsenbestimmungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln zu verfahren. Sobald der in der Kochflasche befindliche Körper von der Salzsäure gut durchtränkt ist, wird die Flasche mit einem Stopfen (Korknicht Gummistopfen) geschlossen, durch welchen die kurz unterhalb des Stopfens endende Glasröhre b

geführt ist, an welche man eine 50 ccm-Pipette (c) anschließt, welche letztere in das Becherglas d eintaucht. Dieses enthält 100 ccm destilliertes Wasser und wird so gestellt, daß die Pipette ungefähr 1 cm tief in das Wasser taucht. Nunmehr wird der Inhalt der Kochflasche mittels eines Brenners (e) zum Sieden erhitzt und die Destillation so geleitet, daß sie in 10 bis 15 Minuten beendet ist. Nach dieser Zeit muß der obere Teil der Pipette c fühlbar heiß sein, andernfalls wird mit der Destillation fortgefahren, bis dies erreicht ist.

Nunmehr fügt man zu dem Inhalt des Becherglases d 100 bis 150 ccm möglichst gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser und überläßt das Ganze 12 Stunden hindurch der Ruhe. Nach dieser Zeit ist alle arsenige Säure in Form von Schwefelarsen niedergeschlagen, und man filtriert nun die Flüssigkeit durch ein Filter von 5 bis 6 cm Durchmesser. Das auf dem Filter gebliebene Schwefelarsen wird nun gut ausgewaschen und da-

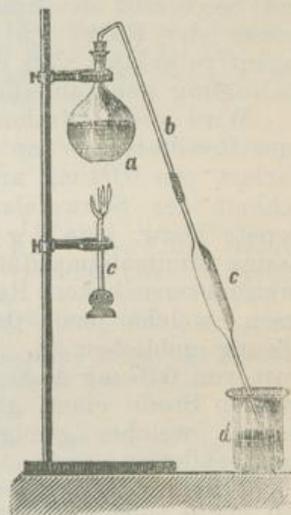


Fig. 106.

rauf in Schwefelammonium gelöst. Die erhaltene Lösung wird auf ein Uhrglas gebracht, mit Soda gemischt und bei 100° zur Trockne gebracht. Ist die Masse gut trocken, so wird sie mit einer Mischung von Soda und Cyankalium (1:1) in die Reduktionsröhre gebracht und nun die Reduktion in einem langsamen Strome trockener Kohlensäure ausgeführt. Die zur Reduktion benutzten Glasröhren haben die Form der Figur 107. Bei *a* wird das zu reduzierende Gemisch eingefüllt

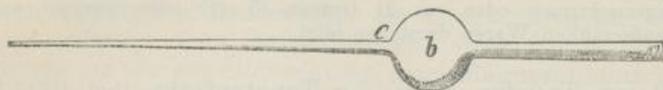


Fig. 107.

und ebenso tritt von dieser Seite der Kohlensäurestrom in die Röhre. In *b* wird die Mischung geschmolzen und reduziert und bei *c* tritt der Spiegel auf. Bei *c* soll der innere Durchmesser der Röhre 1,5 bis 2 mm betragen. Es ist besonders darauf zu achten, daß das Glas der Röhre arsenfrei ist, welcher Bedingung ganz auffallend wenige Gläser entsprechen.

Wird diese Methode sorgfältig ausgeführt, so gibt sie gute Resultate. Wenn die Reagenzien rein sind, so findet ein Verlust von 0,04 mg arseniger Säure statt, infolge der Löslichkeit des Schwefelarsens. Enthalten also jene 100 qcm Tapete bzw. jene 3 g Farbe gerade die gesetzlich noch zulässige Minimalquantität von 0,04 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$ , so wird der Reduktionsversuch kein Resultat ergeben, da die Menge Schwefelarsen, welche jenen 0,04 mg arseniger Säure entspricht, in Lösung geblieben ist. Dagegen erhält man schon bei Gegenwart von 0,07 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  in der angegebenen Menge der untersuchten Stoffe einen glänzenden, nicht transparenten Arsen Spiegel, welcher genügt, die betreffende Ware vom Verkehr auszuschließen.

§ 10 des Gesetzes erklärt kleine Verunreinigungen der in § 2—§ 9 aufgeführten Farben mit den unter § 1 Absatz 2 angeführten giftigen Metallen resp. Metallfarben als zulässig, soweit sich solche bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren (d. h. ohne erhebliche Erhöhung der Produktionskosten) nicht vermeiden lassen. Diese Verunreinigungen sind von der freien Vereinigung bayerischer Chemiker folgendermaßen normiert worden. Es sollen 100 g bei 100° getrockneter Farbe enthalten dürfen:

Brechweinstein	0,51 g	Kaliumbrichromat	0,56 g
Arsenige Säure	0,26 "	Kobaltsulfat	2,63 "
Bleisulfat	0,29 "	Kupfersulfat	0,45 "
Bleiacetat	0,29 "	Nickelsulfat	2,63 "
Bleikarbonat	0,25 "	Uranacetat	2,47 "
Baryumchlorid	1,51 "	Zinnchlorür	1,60 "
Cadmiumsulfat	2,16 "		

Der hundertste Teil von diesen Mengen entspricht natürlich 1 g Farbe, und dieses soll 100 qcm bemaltem Holz oder 600 qcm Papier, Tapete etc. gleichwertig angesehen werden. Hierbei ist zu beachten, daß eine Farbe nie zwei oder mehrere der giftigen Stoffe in der angegebenen Menge enthalten darf, sondern daß, wenn mehrere derselben vorhanden sind, deren Menge zusammen nur so viel betragen darf, als wenn nur einer jener Stoffe vorhanden wäre. (E. PRIOR.)

Bekanntmachung der Deutschen Reichsregierung, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinsten und Geweben auf Arsen und Zinn  
vom 10. April 1888.

Auf Grund der Vorschriften im § 1 Absatz 3 und § 7 Absatz 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887 (R.-G.-Bl. S. 277) bestimme ich, daß bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in den zur Herstellung von Nahrungs- und Genußmitteln verwendeten Farben und bei der Ermittlung des Arsengehaltes der unter Benutzung arsenhaltiger Beizen hergestellten Gespinste und Gewebe nach Maßgabe der beiliegenden Anleitung zu verfahren ist.

Berlin, den 10. April 1888.

Der Stellvertreter des Reichskanzlers.  
VON BOETTICHER.

#### Anlage.

Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinsten und Geweben auf Arsen und Zinn (§ 1 Abs. 3, § 7 Abs. 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 5. Juli 1887).

#### A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- oder Genußmitteln (§ 1 des Ges.).

##### I. Feste Körper.

1. Bei festen Nahrungs- oder Genußmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist soviel des Abschabfels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genußmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an geringeren Mengen vorgenommen werden.

2. Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zerteilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spez. Gewicht und soviel destilliertem Wasser zu versetzen, daß das Verhältnis der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1 zu 3 ist. In der Regel werden 25 ccm Salzsäure und 75 ccm Wasser dem Zweck entsprechen.

Man setzt nun 0,5 g chloresäures Kalium hinzu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleinere Mengen von chloresäurem Kali zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im ganzen 2 g des Salzes dem Zweck entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0,5 g chloresäures Kalium hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter-

läßt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 ccm völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter samt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heißem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm und vereinigt diese Flüssigkeit samt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit mindestens das sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muß. Wenn z. B. 25 ccm Salzsäure verwendet wurden, so muß das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 ccm betragen.

3. Man leitet nun durch die auf 60 bis 80° C. erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, läßt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filtrierpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stunden an einen mäßig warmen Ort.

4. Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mälsig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 ccm Schwefelammonium, 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spez. Gewicht und 15 ccm Wasser dem Zweck entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur Trockne. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergießt man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 ccm roter, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muß er von neuem so lange der Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er in feuchtem Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem kohlen-sauren Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagiert, fügt 2 g eines Gemenges von 3 Teilen kohlen-saurem mit 1 Teil salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so daß eine gleichartige, breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weißliche Masse. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist.<sup>1</sup>

6. Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtriert durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weißen Zinnoxids, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrat enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muß berücksichtigt werden, daß auch in das Filtrat kleine Mengen Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschlüssigkeit soweit ein, daß das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 ccm beträgt, und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxidhydrat entstehen, so filtriert

<sup>1</sup> Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

man denselben ab und wäscht ihn wie oben angegeben aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vgl. No. 10.

7. Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlen- säure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nötigen- falls filtrierte) Lösung, welche etwa 15 ccm betragen wird, in einem Koch- fläschchen mit etwa gleichem Raunteile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure<sup>1</sup> und läßt zunächst 3 Stunden ohne Erwärmen stehen. Enthielte nämlich die Flüssigkeit infolge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoff-Niederschlags etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8. Die klare, bezw. filtrierte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasser- bade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades ange- nommen hat.<sup>2</sup> Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weißse Molybdänsäure ausscheidet. Man gießt die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlag ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpeter- säure von 1,2 spez. Gew. und 80 Teilen Wasser aus, löst ihn dann unter Er- wärmen in 2 bis 4 ccm wässriger Ammonflüssigkeit von etwa 0,96 spez. Gew., fügt etwa 4 ccm Wasser hinzu, gießt, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt  $\frac{1}{4}$  Raunteil Alkohol und dann zwei Tropfen Chlormagnesium- Chlorammoniumlösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weißes, mehr oder weniger kristallinisches, arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltrieren und mit einer möglichst ge- ringen Menge einer Mischung von 1 Teil Ammoniak, 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol auszuwaschen ist.

9. Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen andern auf ein Objektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von sal- petersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässriger Ammon- flüssigkeit von 0,96 spez. Gew.; ist Arsen vorhanden, so muß sich in der Be- rührungszone ein rotbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässriger Ammonflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, der, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als aus spießigen Kriställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das oder sind die das Zinnoxid ent- haltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen.<sup>3</sup> Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filter- asche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzu- nehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dies in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strom reinen, trockenen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Tempera-

<sup>1</sup> Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Teil Molybdänsäure in 4 Teilen Ammoniak von etwa 0,96 spez. Gew. löst und die Lösung in 15 Teile Salpeter- säure von 1,2 spez. Gew. gießt. Man läßt die Flüssigkeit dann einige Tage in mäßiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nötig, klar ab.

<sup>2</sup> Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

<sup>3</sup> Sollte der Rückstand infolge eines Gehaltes eines Kupferoxyd schwarz sein, so er- wärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbad zur Trockene, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt erst dann.

tur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxid reduziert ist. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1,10 bis 1,12 spez. Gew. in den unteren Teil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, daß die Salzsäure im Schiffchen mit dem reduzierten Zinn in Berührung kommt, und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nötigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff, und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure<sup>1</sup> oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffcheninhaltes ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

## II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées u. dgl.

11. Von Flüssigkeiten, Fruchtgelées und dergleichen ist eine solche Menge abzuwägen, daß die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersirup etwa 30 g, von Johannisbeergelée etwa 35 g, von Rotwein, Essig oder dergleichen etwa 800 bis 1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Gelées und dergleichen werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. behandelt; dünne, nicht sauer reagierende Flüssigkeiten konzentriert man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium u. s. w.; dünne, sauer reagierende Flüssigkeiten aber destilliert man bis auf einen geringeren Rückstand ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. — In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach No. 3 zu erhaltenden.

### B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehaltes in Gespinsten oder Geweben. (§ 7 des Gesetzes.)

13. \*Man zieht 30 g des zu untersuchenden Gespinstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3—4 Stunden lang mit destilliertem Wasser bei 70—80° C. aus, filtriert die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 ccm ein, läßt erkalten, fügt 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im MARSHSchen Apparat unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen.

Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinste oder Gewebe vorhanden.

14. Ist der Versuch unter No. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welche aus einem gleichartigen Gespinste derselben Fadenstärke hergestellt sind.

15. Wenn die nach No. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Fall der No. 14 auch an einem Teile des nach No. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

<sup>1</sup> Eine Auflösung von Brom in Salzsäure von 1,19 spez. Gew.

<sup>2</sup> Es bleibt dem zu Untersuchenden unbenommen, vorweg mit dem MARSHSchen Apparate an einer genügend großen Probe festzustellen, ob überhaupt Arsen in dem Gespinste oder Gewebe vorhanden ist. Bei negativem Ausfalle eines solchen Versuchs bedarf es nicht der weiteren Prüfungen nach No. 13 etc., 16 etc.

16. Das Gespinst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulierte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 ccm Inhalt zu bringen und mit 100 ccm reiner Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht zu übergießen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, daß der an den Bauch stoßende Teil des Halses schief aufwärts, der andere Teil etwas schräg abwärts gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines LIEBIGSchen Kühlapparates und schließt die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulierte Vorlage von etwa 500 ccm Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 ccm Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten PÉLIGORSchen Röhre.

17. Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 ccm einer aus Kristallen bereiteten kaltgesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so daß die Flüssigkeit ins Kochen kommt und destilliert, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man läßt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 ccm der Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in die Retorte und destilliert in gleicher Weise ab.

18. Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalt der PÉLIGORSchen Röhre, verdünnt mit destilliertem Wasser etwa auf 600 bis 700 ccm und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

19. Nach 12 Stunden filtriert man den braunen zum Teil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einem Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlags schließt man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglas mit wenigen Kubikzentimetern Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spez. Gew. hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung läßt man die Lösung durch Öffnen des Hahns in den Fällungskolben abfließen, an dessen Wänden häufig noch geringe Anteile des Schwefelwasserstoff-Niederschlags haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spez. Gew. aus.

20. In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spez. Gew. in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im übrigen dem in No. 16 beschriebenen gleichen Destillierapparats, destilliert, wie in No. 17 angegeben, ziemlich weit ab, läßt erkalten, bringt nochmals 50 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. in die Retorte und destilliert wieder ab.

21. Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destilliertem Wasser auf etwa 700 ccm, leitet Schwefelwasserstoff, wie in No. 18 angegeben, ein, filtriert nach zwölf Stunden das etwa niedergefallene dreifache Schwefelarsen auf einem, nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filterchen ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schließlicly wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

22. Man berechnet aus dem erhaltenen dreifachen Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach No. 14 festgestellten Inhalts der Probe, die auf 100 qcm des Gespinstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

## Geschirre.

Bezüglich der Verfertigung und des Verkaufes blei- und zinkhaltiger Gegenstände ist ein neues Gesetz erschienen, welches in Tageblättern bereits mannigfach kommentiert worden ist, aber immerhin seine Tragweite nicht ganz deutlich zu erkennen gibt.

Gesetz,

betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen.

Wir WILHELM, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preußen etc.

verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrats und des Reichstages, was folgt:

### § 1.

Efs-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmafse dürfen nicht

1. ganz oder teilweise aus Blei oder einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung hergestellt,

2. an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt oder mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet,

3. mit Email oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gewichtsteilen 4 Gewichtsteile Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben.

Auf Geschirre und Flüssigkeitsmafse aus bleifreiem Britanniametall findet die Vorschrift in Ziffer 2 betreffs des Lotes nicht Anwendung.

Zur Herstellung von Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, sowie von Siphons für kohlenensäurehaltige Getränke und von Metallteilen für Kinder-Saugflaschen dürfen nur Metalllegierungen verwendet werden, welche in 100 Gewichtsteilen nicht mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

### § 2.

Zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, Saugringen und Warzenhütchen darf blei- oder zinkhaltiger Kautschuk nicht verwendet sein.

Zur Herstellung von Trinkbechern und von Spielwaren, mit Ausnahme der massiven Bälle, darf bleihaltiger Kautschuk nicht verwendet sein.

Zu Leitungen für Bier, Wein oder Essig dürfen bleihaltige Kautschukschläuche nicht verwendet werden.

### § 3.

Geschirre und Gefäße zur Verfertigung von Getränken und Fruchtsäften dürfen in denjenigen Teilen, welche bei dem bestimmungsgemäßen oder voraussetzenden Gebrauche mit dem Inhalt in unmittelbare Berührung kommen, nicht den Vorschriften des § 1 zuwider hergestellt sein.

Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 entsprechend hergestellt sein.

Zur Aufbewahrung von Getränken dürfen Gefäße nicht verwendet sein, in welchen sich Rückstände von bleihaltigem Schrote befinden. Zur Packung von Schnupf- und Kautabak, sowie Käse dürfen Metallfolien nicht verwendet sein, welche in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten

## § 4.

Mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. wer Gegenstände der im § 1, § 2, Absatz 1 und 2, § 3, Absatz 1 und 2, bezeichneten Art den daselbst getroffenen Bestimmungen zuwider gewerbsmäßig herstellt;

2. wer Gegenstände, welche den Bestimmungen im § 1, § 2, Absatz 1 und 2, und § 3 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, gewerbsmäßig verkauft oder feilhält;

3. wer Druckvorrichtungen, welche den Vorschriften im § 1, Absatz 3, nicht entsprechen, zum Ausschank von Bier oder bleihaltige Schläuche zur Leitung von Bier, Wein oder Essig gewerbsmäßig verwendet.

## § 5.

Gleiche Strafe trifft denjenigen, welcher zur Verfertigung von Nahrungs- oder Genußmitteln bestimmte Mühlsteine unter Verwendung von Blei oder bleihaltigen Stoffen an der Mahlfäche herstellt oder derartig hergestellte Mühlsteine zur Verfertigung von Nahrungs- oder Genußmitteln verwendet.

## § 6.

Neben der in den §§ 4 und 5 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der Gegenstände, welche den betreffenden Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft, feilgehalten oder verwendet sind, sowie der vorschriftswidrig hergestellten Mühlsteine erkannt werden.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbstständig erkannt werden.

## § 7.

Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichsgesetzbl. S. 145) bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 derselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

## § 8.

Dieses Gesetz tritt am 1. Oktober 1888 in Kraft.

Urkundlich unter Unserer Höchstehändigen Unterschrift und beigedrucktem Kaiserlichen Insignel.

Gegeben Berlin, den 25. Juni 1887.

(L. S.)

WILHELM.

VON BÖTTICHER.

§ 4 dieses Gesetzes bedroht nun denjenigen mit Strafe, welcher die in §§ 1, 2 und 3 bezeichneten Gegenstände gewerbsmäßig herstellt, verkauft oder feilhält, bezüglich der Druckvorrichtungen auch denjenigen, der sie verwendet. Auch die Verwendung bleihaltiger Mühlsteine wird mit Strafe bedroht. Hieraus ließe sich schließen, daß die Verwendung der in §§ 1, 2 und 3 bezeichneten Gegenstände straflos sei (z. B. Deckelkrüge oder Seidel mit Deckeln aus stark bleihaltigem Zinn u. s. w.). Das ist aber nicht der Fall, denn § 7 dieses Gesetzes weist darauf hin, daß die Bestimmungen des sogenannten „Nahrungsmittelgesetzes“ vom 14. Mai 1879 unberührt von dem neuen Gesetz bleiben; § 12 jenes Gesetzes bedroht aber auch das Inverkehrbringen der fraglichen Geräte mit Strafe, und „Inverkehrbringen“ dürfte doch wohl mit „Verwenden“ in vielen Fällen identisch sein.

Die Bestimmung des Bleies im Zinn wird infolge dieses Gesetzes eine oft auszuführende Arbeit werden; an uns selbst ist sie bereits wiederholt herangetreten. Wir empfehlen folgendes Verfahren. Man löst unter Erwärmung in Salpetersäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockene ein, befeuchtet mit einigen Tropfen Salpetersäure, setzt Wasser zu, filtriert das Zinnoxid ab, wäscht aus, trocknet und glüht im Porzellantiegel. Die Filterasche wird zur Oxydation des durch die Verkohlung des Filters etwas reduzierten Zinnes mit Salpetersäure befeuchtet und vorsichtig erwärmt, dann ebenfalls geglüht und gewogen: 1 Tl.  $\text{SnO}_2 = 0,787$  Tl. Sn. — Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade zur Trockene gebracht, bis sämtliche Salpetersäure vertrieben ist. Das rückständige Bleisulfat wird mit Alkohol übergossen und abfiltriert, auch mit Alkohol ausgewaschen, dann getrocknet, geglüht und gewogen. Auch hier wird durch das verkohlende Filter Reduktion kleiner Mengen des Bleisulfats bewirkt. Man verbrennt daher das Filter für sich auf umgelegtem Porzellandeckel, löst etwa reduziertes Blei in wenig Salpetersäure, setzt Schwefelsäure zu und erhitzt nun vorsichtig, bis die schweren weißen Dämpfe der freien Schwefelsäure nicht mehr wahrnehmbar sind. 1 Tl.  $\text{PbSO}_4 = 0,683$  Tl. Pb.

Die Prüfung emaillierter und glasierter Geschirre ist im Gesetze genau beschrieben. Es ist selbstredend, dafs auch irdenes Geschirr unter den betreffenden Paragraphen fällt.

Die Prüfung der Gummiwaren auf Blei und Zink ist verhältnismäfsig einfach auszuführen, da hier nur ein qualitativer Nachweis zu führen ist. Es genügt in den meisten Fällen, die betreffenden, zerkleinerten Stoffe 24 Stunden lang mit der zehnfachen Menge Essigsprit (8 % Essigsäure) bei etwa  $30^\circ$  zu digerieren und das Filtrat mit den Spezialreagenzien für Blei und Zink, in erster Linie mit Schwefelwasserstoffwasser, zu prüfen.

Bakteriologische  
Hygiene

Zweiter Teil.

---

## Hygieinische Untersuchungen.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Hygienische Untersuchungen

Sp  
we  
be  
Pi  
na  
tie  
H  
de  
be  
  
als  
ob  
de  
an  
Pi  
di  
si  
sp  
lo  
st  
di  
en  
F  
ze  
u  
to  
g  
in  
e  
fl  
p

### Bakteriologisches.

Bakterien sind kleinste Lebewesen, die zur Gruppe der Spaltpilze gehören; mit dem Ausdrucke *Bakterien* werden, wenn auch fälschlich, die Spaltpilze vielfach im allgemeinen bezeichnet. Das Studium der niederen Pflanzen, besonders der Pilze, und ganz speziell das der Spaltpilze (und der ihnen nahestehenden Spaltalgen), hat neuerdings so merkwürdige und tief einschneidende Ergebnisse für Industrie, Medizin und Hygiene hervorgerufen, daß ein näheres Bekanntwerden mit demselben von allen, die sich mit hygieinischen Untersuchungen beschäftigen, nicht mehr von der Hand zu weisen ist.

Pilze und Algen sind heute noch im botanischen System als wesentlich voneinander abweichende Pflanzen unterschieden, obwohl die morphologische Entwicklung der Spaltpilze und der Spaltalgen auf eine nahe Verwandtschaft hinweist und eine anderweitige Gruppierung demnächst zur Folge haben dürfte. Physiologisch unterscheiden sich beide Gruppen dadurch, daß die Spaltalgen Chlorophyll führen und infolgedessen befähigt sind, den Aufbau ihrer Zellen durch Assimilierung atmosphärischer Kohlensäure zu bewirken, während die chlorophylllosen Spaltpilze den zu ihrer Entwicklung nötigen Kohlenstoff vorgebildeten organischen Verbindungen entnehmen müssen, die sie, meist unter Hervorrufung von Gärungs- oder Fäulniserscheinungen, vielfach auch unter Erzeugung von auffallenden Farbstoffen, oft auch unter Entwicklung von pathogenen Prozessen, zerstören. Spaltpilze, welche vorzugsweise in stark unreinigten Gewässern, Lösungen oder auf dem Boden von toten Organismen leben, werden auch wohl Saprophyten genannt, im Gegensatz zu den Parasiten, welche auf oder in lebenden Tier- oder Pflanzenkörpern wuchern. Die ersteren entwickeln sich in besonders auffallenden Mengen in den Abfluß- und Schlammwässern der Fabriken, in Dorfgräben, Mistpfützen, stehenden Gewässern, alten Rohrleitungen u. s. w.

und können unter Umständen (wie die Cladothrix in der Berliner Wasserleitung) von verhängnisvoller Bedeutung werden. — Ist das Wasser eisenhaltig, so erscheinen sie häufig als ockerfarbige, gelbe, rote und braune Schlammmassen von weitverzweigter Ausdehnung, vielfach auf Algen und niederen Tieren abgelagert. Will man solche Wasserlachen als „Infusionen im großen“ (Zopf) betrachten, so wird man in „Infusionen im kleinen“, als welche Aufgüsse von Nahrungsmitteln und Futterstoffen, wie Fleisch, Gemüse, Heu u. s. w. zu betrachten sind, die Saprophyten nicht minder mannigfach und zahlreich vorfinden. Insbesondere bieten verdorbene Speisen und Getränke ausgiebige Gelegenheit zur Anstellung diesbezüglicher Studien. Dafs auch menschliche und tierische Exkremente an Spaltpilzen reich, dafs durch diese und durch verwesende Leichname aller Art ganze Bodenschichten von Saprophyten durchdrungen sein können, bedarf kaum der Erwähnung. Diese Lebewesen verbleiben auf ihrem Nährboden, solange sich ihnen hinreichende Feuchtigkeit darbietet; sie verbreiten sich aber in der Luft, sobald Austrocknung des Substrates stattfindet, und können nunmehr durch Wind und Regen weithin zerstreut werden.

Nicht blofs durch Atmung, sondern vielfach auch mit den Speisen (saure Milch, alter Käse, Gurken, Sauerkraut) gelangen Spaltpilze in den menschlichen Organismus; sie scheinen aber im gesunden Magen, vielleicht infolge des Säuregehaltes, nicht zur Entwicklung zu kommen und bleiben ohne Einfluß auf das Wohlbefinden des Menschen. Auch findet man Spaltpilze in den Höhlungen und auf den Schleimhäuten der verschiedensten Organe des menschlichen Körpers, selbst innerhalb lebensfähig wirkender Organe, wie Leber, Milz, Drüsen, ohne dafs Fäulniserscheinungen in denselben hervorgerufen würden. Es muß deshalb angenommen werden, dafs im gesunden Organismus die von den tierischen Zellen entwickelte, für den Stoffwechsel erforderliche Kraftleistung diejenige der pflanzlichen Zellen überwiegt, resp. dafs der betr. Nährboden ein ungeeigneter ist. Wo aber parasitäre Spaltpilze pathogen wirken, wie bei Milzbrand, Diphtheritis, Rückfalltyphus, Tuberkulose, Cholera, Septikämie u. a. m., findet meist rapide Entwicklung und schnelle Zersetzung und Zerstörung der infizierten Organe statt.

NÄGELI sucht die Wirkung der meist von Körper zu Körper übertragenen kontagiösen Pilze durch die Annahme zu erklären, „dafs sie dem Körper die besten Nährstoffe und den Blutkörperchen den Sauerstoff entziehen, dafs sie Zucker und die leichter zersetzbaren Verbindungen durch Gärwirkung zerstören und giftige Fäulnisprodukte bilden.“ Ob und welchen Einfluß aber die Spaltpilze auf die Bildung der Ptomaine

(SELMI; auch des problematischen Fisch-, Wurst- und Käsegifts) ausüben, hat bisher nicht festgestellt werden können.

Was den Ursprung der Spaltpilze anbetrifft, so wurde früher angenommen, daß dieselben unter bestimmten, wenn auch unbekanntem Verhältnissen unmittelbar aus einer entsprechenden Nährlösung entstehen könnten (*Generatio aequivoca*, Urzeugung). WIGAND nahm neuerdings an, daß Spaltpilze durch Anamorphose entstehen. Zweifellos ist es aber, daß die Vermehrung durch Keime geschieht, mögen dieselben in einfachen Zellen oder in Sporen bestehen. Daß dieselben zum Teil große Widerstandsfähigkeit gegen hohe und niedere Temperaturen besitzen (von weit über den Siedepunkt des Wassers hinaus bis auf  $-10^{\circ}$  hinunter) und unter Umständen für längere Zeit latent erscheinen, ist bekannt und gilt als wichtiges Argument gegen die Annahme der Urzeugung.

Die Klassifikation der Spaltpilze (Bakterien) ist noch eine sehr mangelhafte, teils weil die Lebensverhältnisse derselben noch nicht hinreichend bekannt sind, teils wegen ihrer überaus einfachen Formenverhältnisse, teils weil verwandte Pflanzen mit eingefügt werden müssen.

Was die Formen anbelangt, so sind folgende prävalierend:

1. die Kokken, die, wenn sie klein sind, Mikrokokken, wenn sie groß sind, Makrokokken (*Monaden*) genannt werden; sie sind kugelig oder oval (*Streptokokken*, *Staphylokokken*). Ist eine Zelle sehr in die Länge gezogen, so erscheint
2. die Stäbchenform. Gedrungene Stäbchenzellen werden als Bakterien, längere als *Bacillen* bezeichnet. Bei sehr großer Verlängerung der Zellen tritt
3. die Fadenform auf, die, wenn sie einfach und dünnfädig ist, als *Leptothrixform*, wenn sie stark verzweigt ist, als *Cladothrixform* bezeichnet wird. Nehmen die Fäden eine korkzieherartig gewundene Form an, so erscheint
4. die Schraubenform. Zellen von stärkerem Kaliber und relativ weiten Windungen werden *Spirillen* genannt; wellenförmig gebogene Fäden resp. lang ausgezogene Schraubenzellen heißen *Vibrionen*, und Schraubenzellen von geringerem Durchmesser werden *Spirochaäten* genannt.

Es ist einleuchtend, daß diese Formen vielfach ineinander übergehen können. So lagern sich Kokken zu Stäbchen zusammen, und Stäbchen zerfallen in Kokken; aus Stäbchen setzen sich Fäden zusammen, die wiederum leicht gewundene Formen annehmen. Temperatur und Ernährungsverhältnisse sind auf die Formbildung von größtem Einflusse; wie denn

unter ganz ungünstigen Verhältnissen auch ganz abnorme Formen durch Anschwellungen, Auftreibungen und Abschnürungen aller Art zustande kommen.

Was die Größenverhältnisse betrifft, so gehören die Spaltpilze zu den kleinsten Lebewesen, die man kennt, die Zellen der kleinsten Kokken und Bakterien messen  $0,5-1,2 \mu^1$  im Durchmesser, die Bacillen meistens nur  $4-6 \mu$  in der Länge, und auch bei den Fadenformen geht die Dicke nicht viel über wenige Mikrometer hinaus.

Die gesamten Zellen bestehen aus einer umhüllenden, vielfach zur Gallertbildung geneigten Membran und aus einem meist farblosen Inhalte (Plasma), welchem bisweilen feine fettartige Körnchen, bisweilen stark lichtbrechende, dunkle Kristalle, welche aus reinem Schwefel bestehen (bei der Beggiatoen), eingebettet sind. Bei gewissen Spaltpilzen erscheint das Plasma schön rosen-, pfirsich-, blutrot oder violett gefärbt (Bakteriopurpurin).

Einzelne Pilzformen verharren immer im Zustande der Ruhe, abgesehen von kleinen oszillierenden Bewegungen, die äußeren Einflüssen zuzuschreiben sind (Mikrokokken). Sie lagern sich oftmals zu Kolonien zusammen, indem die sich abzweigenden Tochterzellen durch eine Gallerthülle miteinander verbunden bleiben und sich schliesslich zu großen Komplexen von fleckiger, häutiger, lappiger oder knolliger Beschaffenheit vereinigen. Derartige Komplexe, welche unter dem Namen Zoogloea bekannt sind, bilden z. B. die auf verderbendem Bier erscheinenden Häute, sowie die in der Zuckerfabrikation als „Froschlauch“ bekannten Massen.

Andre Formen (Bakterien, Bacillen, Spirochaëten) sind bald im Zustande der Ruhe, bald in dem der Bewegung. Die letztere kann sein ein Drehen um die Längsachse, ein Beugen, Strecken, ein Kugeln, Wälzen oder Vorwärtsschiefsen. Als Bewegungsorgane dienen die Geißeln, in der Richtung der Längsachse hervortretende fadenförmige Cilien. Derartige Cilien haben die Kokken je eine; Bakterien und Spirillen haben meist zwei, oft an einem, oft an beiden Polen, indessen kommen auch Formen mit je drei Cilien an einem oder an beiden Polen vor. Nicht immer werden Geißeln beobachtet, indessen soll stets dann die Entwicklung derselben stattfinden, wenn es nötig wird, „dass die Zellen aus tieferen Schichten des Nährmediums an die reichlicher Sauerstoff bietende Oberfläche gelangen“ (Zopf).

Die Vermehrung der Spaltpilze geschieht entweder vegetativ oder durch Sporenbildung. Im ersteren Falle findet ein Zerfall resp. eine Spaltung der vorhandenen Zellen statt.

<sup>1</sup>  $\mu$  = Mikrometer = 0,001 mm.

Die zunächst in die Länge wachsende Zelle empfängt in der Mitte eine Einschnürung, die in kurzer Zeit zur Trennung der

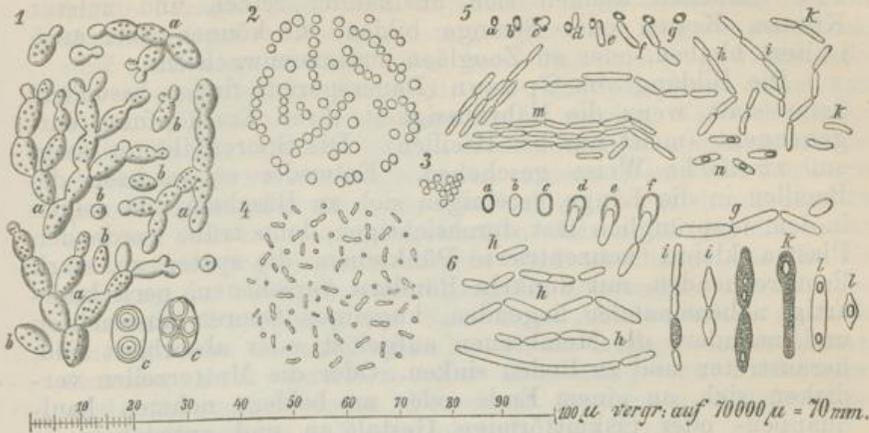


Fig. 108.

Niedere Organismen. 700mal vergrößert.<sup>1</sup>

1. *Saccharomyces cerevisiae*: a vegetative Sprosskolonie. b einzelne Zellen, c sporenbildende Zellen. — 2. *Micrococcus ureae*. — 3. *Micrococcus prodigiosus*. — 4. *Bacterium termo*. — 5. *Bacillus subtilis*: a—g aufeinanderfolgende Stadien der Keimung einer Spore, h—k weitere Entwicklung der gekeimten Stäbchen, bis dieselben auseinanderfallen, m Schleimkolonie, n sporenbildende Zellen. (Nach PRAZMOWSKI.) — 6. *Clostridium butyricum*: a—f Keimung einer Spore, g weitere Entwicklung, h vegetative Zustände, i sporenbildende Zellen vor, k während, l nach der Bildung der Dauersporen. (Nach PRAZMOWSKI.)

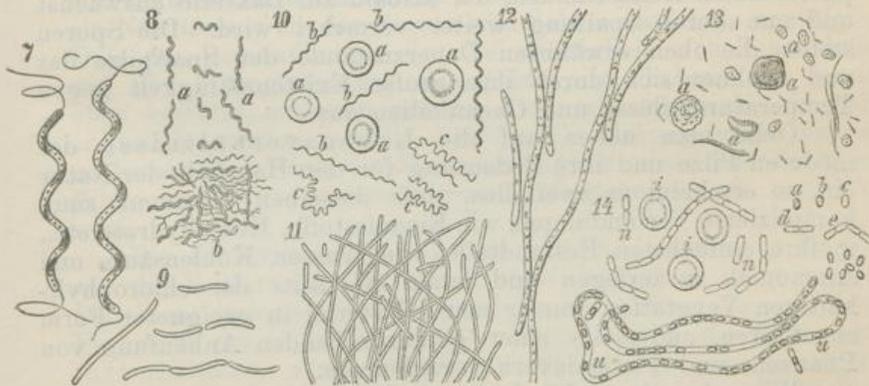


Fig. 109.

Niedere Organismen. 700mal vergrößert.<sup>1</sup>

7. *Spirillum volutans* mit Geißeln. (Nach COHN.) — 8. *Spirillum tenue*; a einzeln, b in Schwärmen verfilzt. (Nach COHN.) — 9. *Vibrio rugula*. (Nach PRAZMOWSKI.) — 10. *Spirochaete Obermeieri*; a Blutzellen, b Schraubenfäden zwischen den Blutkörperchen lebhaft bewegt, c kurz vor dem Abfall des Fiebers. (Nach COHN.) — 11. *Leptothrix buccalis*. — 12. *Cladothrix diatomata*. — 13. *Bacterium Tuberculosis* (im Sputum); die größeren Gebilde sind Epithel- und Eiterzellen, elastische Fasern etc., dazwischen zahlreiche Tuberkelbacillen. (Nach MARMANN.) — 14. *Bacterium Anthracis*: a—e Keimung einer Spore, n Stäbchen und Fäden, wie man sie im Blut und in der Milz milzbrandiger Tiere findet; i Blutzellen und sporenbildendes Fadenstück, daneben einige frei gewordene Sporen. (Nach DODEL-PORT.)

<sup>1</sup> Aus RUD. ARENDT, *Grundzüge der Chemie*. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1887, mit Genehmigung des Herrn Verfassers entlehnt.

abgeschnürten Glieder führt. Sehr selten (bei Sarcine) findet eine unmittelbare Vierteilung statt. Die abgeschnürten Kokken oder Stäbchen können sich aneinander reihen und zuletzt Kränze, Ketten oder Stränge bilden, sie können aber auch isoliert bleiben, oder zu Zoogloen zusammenwachsen.

Die Bildung von Sporen (Dauersporen) findet besonders dann statt, wenn die Nährflüssigkeit ihrer Erschöpfung entgegengeht (meist nur bei Bacillen). Die Sporenbildung kann auf zweifache Weise geschehen. Entweder es wachsen die Bacillen in die Länge, vereinigen sich zu Büscheln und zeigen in dem ursprünglich fast durchsichtigen, dann trübe werdenden Plasma kleine, konzentrierte Pünktchen, die später zu stark lichtbrechenden, mit dunkeln Rändern versehenen, perlschnurartig nebeneinander liegenden, kugeligen Sporen auswachsen und, nachdem die Membranen aufgelöst oder absorbiert sind, heraustreten und zu Boden sinken. Oder die Mutterzellen verdicken sich an einem Ende oder an beiden, nehmen kaulquappen- oder biskuitförmige Gestalt an und entwickeln in diesen Köpfchen je eine Spore, die nach Absorbierung der Mutterzelle austritt und als Keim zu neuer Zellentwicklung, die jedoch meist erst nach einer gewissen Zeit und in anderer Nährlösung stattfindet, dient. Bei der Keimung schwillt die Spore an unter Verlust ihres Glanzes, entsendet aus der Peripherie einen Keimschlauch, der alsbald zur Bakterie auswächst und nun durch Spaltung weiter vermehrt wird. Die Sporen stellen die oben erwähnten Dauerzustände der Spaltpilze dar und zeichnen sich durch ihre große Existenzfähigkeit gegen Temperatureinflüsse und Chemikalien aus.

Geht man näher auf die Lebensverhältnisse der niederen Pilze und ihre Bedeutung für den Haushalt der Natur ein, so erscheint es zweifellos, daß dieselben bestimmt sind, komplizierte Verbindungen, wie Eiweißstoffe, Kohlehydrate etc., in ihre einfachsten Bestandteile, wie Wasser, Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen und damit einerseits der chlorophyllhaltigen Vegetation immer neues Material in geeigneter Form zuzuführen, anderseits einer gefährdenden Anhäufung von Pflanzen- und Tierkadavern vorzubeugen.

Wie schon bemerkt, bedürfen die Spaltpilze zu ihrer Ernährung vorgebildeter organischer Substanz, indessen ist die Art derselben nicht gleichgültig. So z. B. sind fast alle wasserlöslichen Kohlenstoffverbindungen (Zuckerarten), auch solche, die im konzentrierten Zustande giftig wirken, wie Alkohol, Essig-, Karbol-, Salicylsäure u. s. w., bei hinreichender Verdünnung und möglicher Neutralität der Lösung ganz geeignete Nährstoffe, während z. B. Harnstoff, Oxalsäure, Oxamid, Ameisensäure u. a. m. nicht geeignet sind, den Spaltpilzen Kohlenstoff zuzuführen.

Zur Abgabe von Stickstoff sind alle diejenigen Verbindungen geeignet, welche unter dem Namen der Amine oder Amide bekannt sind, auch organische Ammoniaksalze, während sämtliche Cyanverbindungen ungeeignet zur Abgabe von Stickstoff an Spaltpilze sind. Das beste Nährmittel gewähren die Eiweißstoffe, welche durch ein von den Spaltpilzen selbst entwickeltes Ferment vorher peptonisiert werden. Vielfach werden auch Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen gemeinschaftlich als Nährstoffe verwendet, indessen müssen überall die Lösungen neutral oder ganz schwach alkalisch sein, was durch entsprechenden Zusatz von unorganischen Salzen zu regulieren ist. Gewisse anorganische Stoffe sind überhaupt für die Ernährung der Spaltpilze unumgänglich notwendig. Es sind dies: Schwefel, Phosphor, das Salz eines Alkalimetalles und das eines Metalles der alkalischen Erden; die letztgenannten können einander nicht vertreten. Zur Erzeugung von Pilzkulturen sind von verschiedenen Forschern bestimmte Nährlösungen vorgeschlagen, so z. B. die folgende von NÄGELI:

0,20 g Dikaliumphosphat  
 0,04 „ Magnesiumsulfat  
 0,02 „ Chlorkalium

auf 100 ccm Wasser und 1 g lösliches Eiweiß, oder 3 g Rohrzucker und 1 g weinsaures Ammoniak. Bei Anwendung von Fleischextrakt als Nährlösung ist der Zusatz von Salzen natürlich unnötig.— Dafs die Beschaffenheit der Nährflüssigkeit von Einwirkung auf die Formgestaltung des Pilzes ist, haben wir bereits oben bemerkt, indessen müssen erst noch zahlreiche Versuche angestellt werden, um die Art der Einwirkung näher kennen zu lernen, wie denn die Mehrgestaltigkeit eines und desselben Pilzes von hervorragenden Seiten überhaupt noch bestritten wird.

Die Einwirkung des Lichtes scheint ebensowenig Einfluß auf die Kultur der Spaltpilze auszuüben, wie der Abschluß desselben, indessen werden gewisse von Pilzen abgeschiedene Farbstoffe durch Licht zersetzt. Dagegen sind die Temperaturverhältnisse von wesentlicher Bedeutung. Die günstigste Temperatur für das Gedeihen der Spaltpilze im allgemeinen liegt zwischen 37—38° und fällt mit der Temperatur des menschlichen Körpers zusammen. Übrigens scheint für jede Spezies eine ganz bestimmte Temperatur zu existieren, bei welcher, unter sonst gleichen Bedingungen, sie am kräftigsten gedeiht. Erniedrigung der Temperatur wirkt hemmend auf die Entwicklung der Spaltpilze ein; sie hört allmählich ganz auf, und der Pilz tritt in das Stadium der „Kältestarre“ ein. Manche Pilze, besonders aber die Dauersporen, zeigen nach dieser Richtung hin eine grofse Widerstandsfähigkeit (Bac-

terium Termo z. B. kann unbeschadet späterer Fortentwicklung bis auf 18° abgekühlt werden, HORVATH), indessen ist dieselbe nicht für alle Pilze gleich und außerdem abhängig von der Beschaffenheit des Nährsubstrates. Umgekehrt wirkt Erhöhung der Temperatur im allgemeinen begünstigend auf die Entwicklung der Spaltpilze, aber auch hier tritt, wenn die Temperaturerhöhung zu weit getrieben wird, ein Aufhören der Vegetation ein, die Pilze geraten in den Zustand der „Wärmostarre“, aus dem sie wieder erwachen und weiter vegetieren, wenn die Temperatur auf den Normalstand zurückgegangen ist. Auch hier zeigen die verschiedenen Spezies ein verschiedenes Verhalten, indessen zeigen die Dauersporen grössere Widerstandsfähigkeit als die vegetativen Zellen. Während die letzteren eine Erhitzung auf 100° wohl kaum überleben dürften, ist zur Tötung der Dauersporen z. B. des Heupilzes ein mindestens einstündiges Erhitzen auf 110° notwendig, während die Milzbrandsporen gar ein vierstündiges Kochen erfordern, um völlig getötet zu werden.

Von ebenso geringer Einwirkung, wie die des Lichtes, scheint diejenige der Luft oder vielmehr des atmosphärischen Sauerstoffes auf die Entwicklung der Spaltpilze zu sein. Für einige Gärungsprozesse ist der Zutritt von Sauerstoff unbedingt nötig, für andre wieder nicht; für Fäulnisprozesse ist er überall, mit Ausnahme der durch den Heupilz und durch den Milzbrandpilz hervorgerufenen, nicht nötig. Man unterscheidet, jenachdem die Pilze Sauerstoff zum Leben nötig gebrauchen oder nicht, aërobie und anaërobie Formen, glaubt aber annehmen zu müssen, daß, wo Schwärmzustände vorhanden sind, auch gleichzeitig Sauerstoff vorhanden sein müsse, und daß bei Mangel an Sauerstoff vorbenannte Zustände nicht auftreten können. Übrigens vermögen manche Spaltpilze auch Sauerstoff aus dem Blute zu entnehmen und so reduzierend zu wirken im Gegensatz zum Essigpilz, welcher Sauerstoff auf den Alkohol überträgt und somit oxydierend wirkt. — Endlich sei noch erwähnt, daß unter Umständen erhöhte Zuführung von Sauerstoff zu den Kulturen die physiologischen Eigenschaften eines Spaltpilzes vollständig soll verändern können.<sup>1</sup>

Die Wirkungen der Spaltpilze auf ihre Nährböden bestehen im allgemeinen darin, daß mehr oder minder komplizierte chemische Verbindungen, insbesondere organische, eine Zerlegung in einfachere Verbindungen erfahren. Vor allen Dingen haben die Spaltpilze die Fähigkeit, Fäulnis im eigentlichen Sinne zu erregen (Fäulnispilze, saprogene Spaltpilze). Letztere besteht darin, daß die im toten oder lebenden Tier-

<sup>1</sup> ZOFF, Spaltpilze.

oder Pflanzenkörper sich findenden komplizierten stickstoffhaltigen Verbindungen (Proteinkörper) zersetzt werden. Sie macht sich fast immer durch höchst widerliche Gerüche (Leichen, faule Eier etc.) bemerkbar, doch gibt es der Fäulnis analoge Zersetzungsformen, bei denen kein besonders eigentümlicher, widriger, sondern nur rein ammoniakalischer Geruch hervortritt. Dahin gehört diejenige Fäulnisart, welche durch Heu- oder Milzbrandbakterien hervorgerufen wird. Bei beiden Fäulnisarten bilden sich Stoffe, die auf den Tier- und Menschenkörper wie chemische Gifte wirken, in ähnlicher Weise wie das putride Gift.

Eine andere bemerkenswerte Fähigkeit gewisser Spaltpilze liegt darin, daß sie als Erreger sehr verschiedener Gärungsformen fungieren.

1. Sie bewirken Milchsäuregärung, indem sie die Zuckerarten in Milchsäure überführen. Hierauf beruht das Sauerwerden von Gemüsen, Kompotten etc., das Sauerwerden der Milch (die 3—6% Milchzucker enthält), die Bildung von Sauerzeug, das Sauerwerden des Bieres (insofern es nicht durch Essiggärung hervorgerufen wird), das Sauerwerden der Gurken u. s. w.

2. Sie rufen Buttersäuregärung hervor, indem sie aus Glycerin, Mannit, Dextrin, Stärke, Milchzucker etc. Buttersäure bilden (Buttersäurepilz = *Clostridium butyricum*). Ein derartiger Prozeß vollzieht sich z. B. in der sauren Milch, wobei diese ranzigen Geschmack annimmt, sowie bei dem Reifen des Käses, des Sauerkrautes und der sauren Gurken. Diese Nahrungsmittel, anfangs durch Milchsäure rein sauer, gewinnen infolge der Buttersäurebildung den bekannten eigentümlichen Beigeschmack.

3. Sie sind fähig, Essiggärung hervorzurufen, und zwar dadurch, daß sie Alkohol zu Essigsäure oxydieren (Essigpilz = *Bacterium [Mycoderma] aceti*). Es geschieht dies an der Oberfläche alkoholischer Flüssigkeiten (Bier, Wein, gegorenen Fruchtsäften), wo sie eine Kahlhaut (Essigmutter) bilden. Die ebenfalls Kahlhäute bildenden Sprosspilze, wie *Saccharomyces Mycoderma*, erzeugen keine Essiggärung, finden sich aber häufig in Gemeinschaft mit dem Essigpilze.

4. Sie erregen die schleimige Gärung (Gummi- oder Mannitgärung), indem sie Zucker in Gummi oder Mannit überführen. Dieser Prozeß spielt sich sowohl in gegorenen wie ungegorenen Getränken (Zuckerwasser, Zuckerrübensaft, Wein, Bier etc.) ab und bewirkt, daß die Flüssigkeiten schleimig, fadenziehend werden.

Gewisse Formen bewirken die Ammoniakgärung, wobei z. B. der Harnstoff des Urins in kohlen-saures Ammoniak umgewandelt wird (*Ascococcus Billrothi*).

6. Eine Reihe von Spaltpilzen (chromogene Sp. oder Pigmentbakterien) bewirkt die sogenannten Farbstoffgärungen (Pigmentgärungen). Hierbei entstehen meist intensiv rot, grün, gelb, blau, braun, violett etc. erscheinende Pigmente. Sie treten namentlich auf gekochten, stärkemehlhaltigen Substraten (Kartoffelscheiben, Weisbrot, Hostien, Reis, Rüben, wenn diese feucht gehalten werden), auf eiweißhaltigen Körpern (gekochten Eiern), auf Exkrementen der Säugetiere, auf Schlamm, in der Milch (blaue, rote, gelbe Milch) etc. auf.

Bei allen diesen Zersetzungen ist zu beobachten, daß Stoffe entstehen, die zunächst hemmend auf den Vegetationsprozeß wirken, sodann denselben gänzlich aufheben, sich also geradezu wie Gifte verhalten (Phenol, Kresol, Skatol, Phenyl-essigsäure u. s. w.).

Gänzlich verschieden von den Gärungsprozessen ist die Wirkung der isolierbaren Fermente, welche in einer intensiven Umlagerung der Atome zum Ausdruck kommt. Man unterscheidet hier diastatische Fermente, welche Körper aus der Gruppe der Kohlenhydrate in Glykose überführen (Diastase, Ptyalin, Invertin); peptonisierende Fermente, welche Eiweißkörper in lösliche resorbierbare Formen verwandeln (Ferment des Magensaftes, der Pankreasdrüse, des Labes, des Papayotins); Glykoside spaltende Fermente (Emulsin, Myrosin); ein Ferment, welches Fette in Fettsäuren und Glycerin spaltet, und endlich ein Ferment, welches Amidverbindungen zerlegt (z. B. Hippursäure in Glykokoll und Benzoesäure).

Wenn schon vorhin erwähnt wurde, daß durch starke Erhitzung oder Erkältung, sowie durch Erschöpfung oder Veränderung der Nährlösung eine Tötung der Spaltpilze bewirkt werden könne, so liegt es im hygieinischen Interesse, Mittel und Umstände genau kennen zu lernen, durch welche die Tötung unbedingt erfolgen muß. Es umfaßt diese Kenntnis das gesamte Desinfektionsverfahren, möge dasselbe nun mittels chemischer Hilfsmittel oder physikalischer Einflüsse bewirkt werden. Die Einwirkung von giftig wirkenden Chemikalien auf Nährlösungen, welche Milzbrandbacillen enthielten, ist im Reichsgesundheitsamt geprüft und dabei festgestellt worden, daß Sublimatlösung am kräftigsten (1:300 000), arsenigsaures Kalium mittelkräftig (1:10 000), chlorsaures Kalium aber gar nicht tötend auf die Pilzvegetation einwirkt. Salicylsäure und Karbolsäure (1:1500 resp. 1:850) leisteten lange nicht das, was von ihnen vorausgesetzt wurde. — Nicht so leicht wie sporenfreie Pilze sind die Dauerformen zu töten. So z. B. zeigten Salicylsäure, Thymol, chlorsaures Kalium absolut keine Einwirkung auf Milzbrandsporen, geringe Einwirkung zeigten Kupfersulfat (5%), arsenige Säure (1<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), Chlorkalk (5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>),

Eisenchlorid (5%). Dagegen fand völlige Vernichtung statt durch Quecksilberchlorid (1 : 20 000 in zehn Minuten), durch Brom (2%), durch frisches Chlorwasser, durch Osmiumsäure (1%) und durch Kaliumpermanganat (5%) innerhalb eines Tages. Karbolsäure (5%) in wässriger Lösung tötete die Sporen innerhalb 36 Stunden; Karbol in Öl oder Alkohol blieb völlig unwirksam. Ebenfalls ganz unzuverlässig erwies sich schweflige Säure, in der stärksten, in der Praxis nicht mehr anwendbaren Konzentration verwendet. Näheres über diese Versuche nebst Zahlenreihen findet man in den *Mitteil. aus dem Kaiserl. Ges.-Amt.* Bd. I. 1881. — Sicher zu vernichten sind Pilze und Sporen durch Anwendung hoher Temperaturen. Am längsten widerstehen Bacillensporen der Einwirkung der Hitze. Sie sterben nach Kochs maßgebenden Untersuchungen erst völlig ab nach dreistündigem Aufenthalt in 140° heißer Luft. Sind die Organismen aber über schlechtleitende Stoffe (Wäsche, Kleider etc.) verbreitet, so muß die Dauer der Erhitzung viel länger ausgedehnt werden (wobei leider die betr. Textilstoffe stark beschädigt werden). Leichter sterben die Sporen ab durch Erhitzen im Wasser, wozu man im großen Dampfkochtopfe oder Dampfkessel anwenden kann. Indessen genügt auch hier bisweilen mehrstündiges Erhitzen auf 120° noch nicht zur völligen Vernichtung der Sporen. Dahingegen werden Pilze mit Sporen schnell und sicher von durchströmendem Wasserdampf abgetötet. Die Vorkehrungen hierzu sind einfachster Art: ein Kochtopf als Basis, ein Zwischengefäß zur Aufnahme der Gegenstände, welche desinfiziert werden sollen, und ein konischer Aufsatz mit langem, stark verjüngtem Abzugsrohr. Wenige Minuten genügen zur Vernichtung aller Organismen.

Wir würden nun, nachdem das Wesen, Leben und Wirken der Spaltpilze in größten Umrissen skizziert worden ist, zur systematischen Beschreibung der einzelnen Pilze und deren spezieller Entwicklung gelangen, müssen uns dies aber umso mehr versagen, als einerseits für diesen Zweck skizzenhafte Mitteilungen nicht genügen, andererseits aber Tendenz und Rahmen unsers Buches erheblich verändert resp. überschritten werden müßten. Wohl aber werden die Methoden der Züchtung und der Untersuchung der Spaltpilze im folgenden eingehende Berücksichtigung finden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zum eingehenderen Studium empfehlen wir Zorr, *Die Spaltpilze; Fliegen Fermente und Mikroparasiten*, denen beiden wir vielfach gefolgt sind bei unsern Ausführungen. Ferner ganz besonders die *Mitteilungen aus dem Kais. Gesundheits-Amte.* Zur Diagnostik: EISENBERG, *Bakteriologische Diagnostik. Hilfstabellen beim prakt. Arbeiten.* 2. Aufl. Hamburg u. Leipzig. 1888.

Folgende Einteilung ist RABENHORSTS *Kryptogamenflora* entnommen.

## Genera.

Zellen kugelig oder eiförmig.	Zellen zu bestimmt begrenzten Schleimfamili- en gruppiert.	Kolonien solid, durchweg von Zellen erfüllt.	Zellen in großer, un- bestimmter An- zahl zu unregel- mäßigen Kolo- nien vereinigt.	Micrococcus.		
				Ascococcus.		
			Zellen in ge- ringer, aber be- stimmter Zahl zu regelmässi- gen Familien verbunden . . .	Sarcine.		
		Kolonien mit einfacher periphe- rer Zellschicht . . . . .		Clathrocystis.		
Zellen cylindrisch.	Zellen lang, zu Fäden ver- bunden.	Fäden iso- liert, ver- filzt oder in Bündeln	Fäden unverzweigt	Fäden kürzer, deutlich ge- gliedert . . . . .	Bacterium.	
				Fäden gerade	Bacillus.	
				Fäden lang undentl. gegliedert.	Fäden schwach	Leptothrix.
				Fäden stark	Beggiatoa.	
				Fäden wellig oder spira- lig	Kurz, starr . . . . .	Spirillum (Vibrio).
		Lang, flexil . . . . .	Spirochaete.			
		Fäden durch falsche Ast- bildung verzweigt . . . . .	Striptothrix. Cladotrix.			
		Fäden in Gallertmassen eingeschlossen	Myconostoc.			

Die Unterbringung der Genera *Crenothrix*, *Sphaerotilus*, *Spiromonas*, *Rhabdomonas*, der Monasarten überhaupt, machte noch Schwierigkeiten.

Bekanntere öfter vorkommende und genauer beobachtete Spezies sind folgende: *Micrococcus Ureae*, im Harn; *M. der schleimigen Weingärung*; *M. der Phosphoreszenz*, auf Fischen und faulem Fleisch; *M. prodigiosus*, Blutpilz, auf gekochten Kartoffeln und andern Nahrungsmitteln; *M. luteus*, *aurantiacus*, *ci-aneus*, *violaceus* u. s. w.; *M. bombycis*, Pilz der Seidenraupenkrankheit; Mikrokokken der Wundinfektionskrankheiten, der Rose, der Diphtherie, der Gonorrhöe, der Pockenlymphe u. v. a.

— *Sarcine ventriculi*, im gesunden und kranken menschlichen und tierischen Magen; *S. litoralis*, Reichenbachii, hyalina, in faulendem Meerwasser, in Sümpfen. — *Clathrocystis roseo-perisicina*, auf Wasser, in dem Algen faulen. — *Bacterium termo*, in allen faulenden Flüssigkeiten; *B. der Essig- und der Milchsäuregärung*; *B. lineola*, im Brunnenwasser; *B. litoreum* und *fusi-forme*, im Meerwasser; *B. der Hühnercholera*, der *Septikämie bei Kaninchen*. — *Bacillus subtilis*, Heupilz, überall; *B. butyricus*, Pilz der Buttersäuregärung; *B. syncyanus*, Pilz der blauen Milch; *B. ruber*, auf gekochtem Reis; *B. anthracis*, Mildbrandpilz; *B. Malariae*; *Tuberkulose-, Cholera- und Typhusbacillus*; *B. Leprae*, auf Schleimhäuten und in schleimigen Organen der Menschen; *B. des Rotlaufs der Schweine*; *B. der Septikämie der Mäuse* (nur für Hausmäuse giftig, nicht aber für Feldmäuse). — *Leptothrix buccalis*, Zahncariespilz. — *Beggiatoarten*, im schwefelhaltigen Wasser. — *Spirillumarten*, in stehenden Wässern und faulenden Flüssigkeiten. — *Spirochaeta plicatilis*, in Sümpfen, Rinnsteinen; *S. Obermeieri*, im Blute bei *Febris recurrens*. — *Cladothrix dichotoma*, in allen stehenden und fließenden Gewässern, die reich an organischen Substanzen sind, Abfluswässern der Gerbereien, Wollwäschereien u. s. w., ist aus Aufgüssen von faulenden Algen aufzuzüchten, bildet Räschen und Flecke. — *Crenothrix polyspora*, in allen Gewässern, wenn eisenhaltig, zu großen gefärbten Komplexen auswachsend, kann Wasserleitungsröhren verstopfen. — *Spiromanos*, Monaden überhaupt, in fauligem Wasser.

Die mikroskopische Untersuchung der Spaltpilze richtet sich danach, ob man Flüssigkeiten oder feste organische Körper in Betracht zu ziehen gedenkt. Die direkte Prüfung wird nur in seltenen Fällen und nur bei größeren Pilzen von Erfolg sein. Eine genaue Prüfung der kleinsten Lebewesen ist nur mit Hilfe der Färbung auszuführen. Als Farbstoffe werden fast ausschließlich die basischen Anilinfarbstoffe, für welche die Spaltpilze eine ganz besondere Hinneigung zeigen, verwendet (Purpurin, Fuchsin, Eosin; Bismarckbraun und Vesuvin; Methylenblau, Methylviolet, Gentianaviolett, Dahlia; Methylgrün, Jod- und Malachitgrün; bisweilen wird Doppelfärbung mit Gentiana und Pikrokarmen vorgezogen; außer diesen: Karmin, Indigokarmen und Pikrinsäure). Indessen dienen die Farbstoffe nicht allein dazu, die Spaltpilze sichtbar zu machen, sondern sie können zum Teil zur Erkennung gewisser Arten und zur Trennung derselben benutzt werden, insofern einzelne Spaltpilze aus gefärbter Nährgelatine bestimmte Farbstoffe aufnehmen oder zerstören, andere völlig indifferent dagegen bleiben. So zum z. B. verwendet man zur Erkennung der Typhusbacillen Gelatinelösung, welche 5 Prozent einer

einprozentigen Phloxinrotlösung enthält. Der Bacillus entzieht dem Nährboden allmählich den Farbstoff und wird, selbst rotgefärbt, leichter sichtbar. Die Cholerabacillen von KOCH und von FINKLER und PRIOR unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die letzteren in Methylvioletgelatine wachsen, erstere aber nicht. Der Bacillus der Hühnercholera wächst in Gentianaviolett, aber nicht im Vesuvin, ein Verhalten, welches gerade umgekehrt, der Bacillus der Kaninchenseptikämie zeigt.

Behufs *Prüfung von Flüssigkeiten* wird eine Spur derselben mittels eines frisch ausgeglühten Platindrahtes auf ein ebenfalls stark erhitztes Deckgläschen gebracht und mit einem zweiten Deckgläschen bedeckt. Auf die seitlich voneinander abgezogenen Deckgläschen wird durch kurzes, starkes Erhitzen, d. h. dreimaliges, sekundenlanges Durchziehen durch eine Spiritusflamme die Flüssigkeit fixiert, worauf man dieselben in Farblösung bringt und sie einige (5–10) Minuten darin schwimmend erhält. Nachdem der Überschuss der Farblösung mit Wasser abgespült worden, wird nochmals getrocknet und in Kanadabalsam, Dammarlack oder Kaliumacetatlösung eingelegt. — Hat man dagegen Organe (tierische Gewebeteile) zu untersuchen, so härtet man dieselben zunächst durch mehrtägiges Einlegen in absoluten Alkohol und läßt auf die mittels eines Mikrotoms bewirkten Schnitte Farbstofflösung längere Zeit bei 30 bis 35° einwirken. Zur Entfärbung des Gewebes werden die Schnitte alsdann abwechselnd in verdünnte Essigsäure und in Alkohol, zuletzt aus Alkohol in Nelkenöl gelegt und entweder in diesem oder in Kanadabalsam betrachtet. Gefriermikrotome lassen das Verfahren abkürzen. Die KOCHSche Tinktionsflüssigkeit hat folgende Zusammensetzung: 200 ccm destilliertes Wasser werden mit 1 ccm konzentrierter alkoholischer Methylblaulösung und 0,2 ccm einer 10proz. Kalilauge vermischt. Die Mischung darf selbst nach tagelangem Stehen keinen Niederschlag geben. Die zu färbenden Objekte verbleiben in der Farbflüssigkeit 20–24 Stunden, bei Anwendung von Wärme (bis 40° C.) genügt ein Verbleiben von  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde. Dann werden die Deckgläser mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Anilinbraun (Vesuvin), welche jedesmal vorher zu filtrieren ist, übergossen und nach ca. 2 Minuten mit destilliertem Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung erscheinen alle Bestandteile der Gewebe braun, die Spaltpilzstäbchen aber blau.

Für die *Färbung der Tuberkelbacillen* ist ein eignes Verfahren (von EHRLICH) angegeben worden. Da die Ermittlung von Tuberkelbacillen im Sputum bereits vielfach von Ärzten und Patienten verlangt wird, so möge das betreffende Verfahren alsogleich mitgeteilt werden. — Man schüttele Anilinöl

und Wasser tüchtig miteinander und filtriere durch ein genähtes Filter. In das Filtrat tröpfe man konzentrierte alkoholische Fuchsin- oder Gentianalösung, so lange sich eine sich bald wieder verlierende Trübung zeigt (auf 10 cem Anilinwasser 10—15 Tropfen Farblösung). In dieser Lösung läßt man die, wie angegeben, mit Sputum überzogenen und erhitzten Deckgläschen 12—24 Stunden lang schwimmen; erwärmt man die Farblösung auf 30—35°, so kann die Einwirkungszeit bis auf 1—2 Stunden herabgesetzt werden. — Schnitte werden stets 24 Stunden lang eingelegt, dann wird noch 1—2 Stunden erwärmt. — Deckgläschen und Schnitte legt man alsdann kurze Zeit (0,5—2 Minuten) in eine Mischung von 100 cem Alkohol, 20 cem Wasser und 20 Tropfen konzentrierte Salzsäure, bis die rote resp. violette Färbung verschwunden ist. Nun wird in Wasser ab gespült und getrocknet. Die Deckgläschen werden bei Verwendung von Fuchsin mit Methylenblaulösung, bei Verwendung von Gentiana mit Vesuvinslösung betröpfelt. Nach 5—15 Minuten wird in Wasser ab gespült, getrocknet und in Balsam eingelegt. — Schnitte werden eine halbe Stunde lang in Methylenblau oder Vesuvinslösung hineingelegt und behandelt, wie oben angegeben. Zur Konservierung dient nicht Nelken-, sondern Bergamottöl.

In dem mikroskopischen Bilde erscheinen die Tuberkelbacillen je nach der Stärke der Vergrößerung als feine Fädchen oder kettenähnliche Würmer; sie sind rot oder violett gefärbt, während Zellen und Zellkerne blau oder braun erscheinen. Die Mischung des Anilinwassers mit der Farblösung muß stets neu bereitet werden.

Zur Färbung der Gallerthüllen der Spaltpilze wird Kampescheholzextraktlösung verwendet, da jene von Anilinfarbstoffen nicht tingiert werden.

Man bedarf zur Beobachtung der Spaltpilze Mikroskope, welche 500—1000 mal vergrößern, mit Ölimmersion und ABBÉscher Beleuchtung versehen sind. — Ob man zur Fixierung der Bilder den photographischen Apparat verwendet, oder sie durch Zeichnungen wiedergibt, muß der Initiative jedes Forschers überlassen bleiben; beide Weisen haben ihre Freunde und ihre Gegner, ihre Licht- und ihre Schattenseiten. Die Photographie reproduziert nur das, was in der gegebenen Ebene liegt, während der Zeichner durch Berücksichtigung verschiedener Ebenen die Formen vervollständigen kann. — Zur Verfolgung der völligen



Fig. 116.  
Sputum mit Tuberkelbacillen  
nach FLÜGGE.

Entwicklungsgeschichte und zur Beobachtung aufeinanderfolgender Entwicklungsstadien bedient man sich der GEISSLERschen feuchten Kammer, sowie eines heizbaren (STRICKERSchen) Objektisches.

Um *Reinkulturen* zu züchten, ist es nötig, bestimmte Spezies aus Gemengen zu isolieren, was nach verschiedenen Methoden geschehen kann. Bei allen derartigen Arbeiten ist die Sterilisierung aller Apparate, besonders aber der Nährsubstrate selbst, als erste Aufgabe zu betrachten. Man verwendet zur Aufnahme der Nährsubstrate Reagiercylinder, ERLÉNMEYERSche Kölbchen, die mit Baumwollentopfen verschlossen resp. überdeckt werden, Glasschalen und Glas- oder Porzellanplatten. Sämtliche derartige Gegenstände werden unmittelbar vor dem Gebrauch mindestens eine halbe Stunde lang in einem kupfernen Trockenkasten auf 150 bis 160° erhitzt. Die Nährsubstrate müssen, nachdem sie in die sterilisierten Gefäße eingefüllt sind, eine Stunde lang strömen-

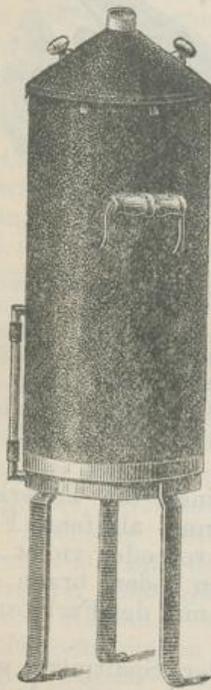


Fig. 111.  
Sterilisierungsapparat.

dem Wasserdampf ausgesetzt werden, wozu der in Figur 111 abgebildete Apparat dient. — Pinzetten, Messer, Platindrähte müssen vor jedesmaligem Gebrauch durch die Flamme gezogen werden. Ein An greifen der Sachen mit den Händen ist durchaus zu vermeiden; wo es nicht zu vermeiden war, ist eine desinfizierende Waschung mit Sublimatlösung (‰) dringend geboten. Verunreinigung durch Luftstaub ist durch schnelles Arbeiten, durch Senken der Aufnahmegefäße oder Platten mit ihren Öffnungen oder beschickten Flächen nach unten, Verwendung von Wattestöpseln u. s. w. möglichst zu beschränken, wie überhaupt auf subtilste Reinlichkeit das größte Gewicht zu legen ist. Von großem Werte für die Darstellung von Reinkulturen ist ein durchsichtiger fester Nährboden, in welchem man alles, was darin vorgeht, beobachten kann. KOCH hat uns gelehrt, jede Nährflüssigkeit in einen durchsichtigen festen Nährboden dadurch umzuwandeln, daß man ihr einen Zusatz gibt von Substanzen, welche in der Wärme, mit den verschiedenen Nährflüssigkeiten gemischt, klare Lösungen geben, bei Zimmertemperatur aber sie zu festen durchsichtigen Massen erstarren machen. Das vorzüglichste starrmachende Mittel ist die Gela-

tine, welche man je nach der Aufsentemperatur in Mengen von 3—10% zusetzt. Als besonders brauchbar hat sich die Fleischwasserpeptongelatine (gewöhnlich Nährgelatine) gezeigt, weil in derselben eine sehr große Anzahl von Mikroorganismen gedeihen. Dieselbe wird in folgender Weise hergestellt: Ein Pfund Fleisch wird mit der gleichen oder doppelten Menge Wasser versetzt und eine Nacht hindurch im Eisschrank zur Maceration aufgestellt. Das kalte Infusum wird abgossen resp. abgepresst und mit 3—10 Gewichtsprozenten trockener Gelatine versetzt. Nachdem die Gelatine aufgequollen, wird 1% Pepton und 0,6% Kochsalz hinzugefügt und darauf die ganze Masse im Dampfapparat tüchtig erhitzt. Durch Zusatz eines Alkali, phosphorsaures oder kohlen-saures Natrium, wird dann die saure Flüssigkeit sorgfältig neutralisiert. Die Neutralisation ist notwendig, weil die Bakterien nur in neutralen resp. schwach alkalischen Substraten gut gedeihen. Die neutralisierte Flüssigkeit wird wiederum aufgeköcht und schließlich im Heißwassertrichter filtriert; das Filtrat wird in sterilisierte, mit Wattepfropfen versehene Reagensgläsern eingefüllt und in denselben noch mehrere mal im Dampfsterilisierungsapparat erhitzt, um zufällig noch hineingelangte Keime zu töten. Beim Erkalten erstarrt die Nährgelatine und läßt sich in mit sterilisierter Watte verschlossenen, gleichfalls sterilisierten Gefäßen aufbewahren.

Für manche Zwecke ist die Agargelatine als festes Nährsubstrat vorzuziehen. Dieselbe wird bereitet aus 1000 g Fleischwasser (aus 500 g Fleisch und 1000 g Wasser), 10 g Pepton, 5 g Kochsalz und 10—20 g Agar-Agar unter den oben angegebenen Kautelen.

Auch gekochte Kartoffeln, sowie Kartoffelbrei, bilden für gewisse Kulturen vorzügliche Nährböden. Man benutzt große, keimfreie Kartoffeln, die mittels einer passenden Bürste und einprozentiger Sublimatlösung von jeglichem Schmutz befreit werden, erhitzt eine Stunde lang in strömendem Wasserdampf, schält sie mit einem durch die Flamme gezogenen Messer und schneidet Scheiben mit einem ebenfalls sterilisierten Messer, die unter eine Glasglocke gebracht werden, oder macht mit einem scharfkantigen, sterilisierten Instrumente Ausstiche, die in Reagensgläser gebracht, mit diesen 2—3 Stunden im Dampftopf sterilisiert, und dann mit Watte bedeckt werden.

Als flüssiges Nährsubstrat, wo solches überhaupt angewendet wird, dient entfettete, sterilisierte Bouillon.

Nach den Erfahrungen Kochs ist das beste Nährmaterial für pathogene Bakterien das sterilisierte Blutserum (mit oder ohne Zusatz von Gelatine). Beim Blutserum kann das Sterilisieren nicht durch Kochen bewirkt werden, weil sonst die Eiweißkörper des Serums gerinnen würden; es muß

deswegen schon von vornherein darauf Bedacht genommen werden, das Blutserum möglichst von Verunreinigung frei zu halten. Es wird also das frische Blut unmittelbar in einem reinen Gefäß aufgefangen, wozu sich weithalsige Cylinder mit eingeschliffenen Glasstopfen sehr gut eignen, und ruhig an einem kalten Orte stehen gelassen, bis feste Gerinnung eingetreten ist, dann der Blutkuchen am oberen Rande vorsichtig abgelöst und verdeckt ein bis zwei Tage an einen kalten Ort gestellt, bis sich eine genügende Menge klares und wenig gefärbtes Serum abgeschieden hat. Dasselbe wird mit einer ge-  
glühten Pipette aufgenommen, (eventuell mit flüssig gemachter, vorher gut im obigen Dampf-Sterilisierungs-Cylinder von Keimen befreiter Gelatine von 5% zu gleichen Teilen) in sterilisierte Reagiergläser gefüllt und sofort mit sterilisierter

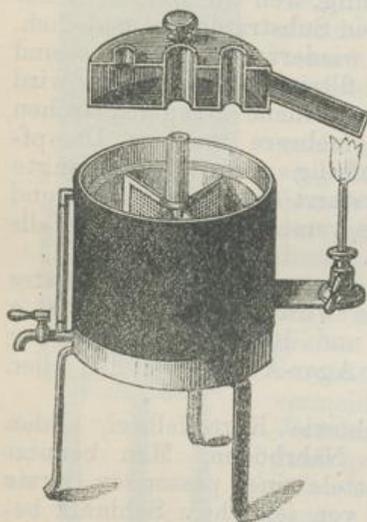


Fig. 112.  
Sterilisierungssofen für Blutserum  
nach Rob. Koch.

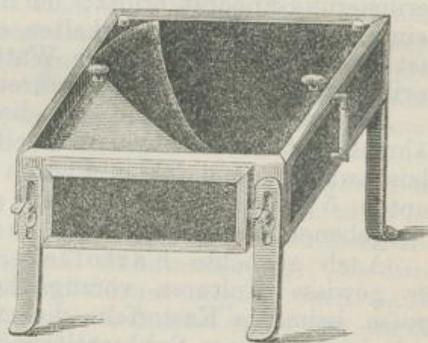


Fig. 113.  
Apparat zum Gerinnen des Blutserums.

Watte verschlossen. Behufs Sterilisierung werden die Probier-  
röhrchen einige Tage hintereinander mehrere Stunden hin-  
durch in den Blutserum-Sterilisierungsapparat hinein-  
gebracht, wo sie einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur  
ausgesetzt werden. Den Apparat zum Sterilisieren des Blut-  
serums veranschaulicht die Figur 112.

Er besteht aus einem doppelwandigen Metallcylinder, wel-  
cher an allen Seiten geschlossen ist. Von dem Boden desselben  
erhebt sich ein Rohr, durch welches der zwischen den Wänden  
befindliche Raum mit Wasser angefüllt wird, dessen Stand an

dem Wasserstandsrohr abgelesen werden kann. In das Innere des Cylinders passen vier aus Drahtnetzen angefertigte, zur Aufnahme der die Blutserumgelatine enthaltenden Reagiergläser bestimmte Körbe hinein. Seitlich am Cylinder befindet sich ein schräg nach aufwärts gehendes Rohr, welches den wenigen entweichenden Wasserdämpfen freien Abzug gestattet. Der Cylinder wird mit einem doppelwandigen Deckel geschlossen, welcher auf dem durch die Wände gebildeten Vorsprung zu sitzen kommt. Der hohle Raum des Deckels wird mit Wasser angefüllt, das durch einen seitlich angebrachten Rohrstützen mittels eines Brenners erwärmt werden kann, während die Erwärmung des Wassers im Cylinder durch eine unter denselben gestellte Flamme geschieht. Der Deckel besitzt drei Tuben; der in der Mitte desselben befindliche geht durch den ganzen Deckel hindurch und greift, sobald er auf den Cylinder aufgesetzt wird, über das Füllrohr; ein zweiter Tubus geht gleichfalls durch den Deckel hindurch, während der dritte unter der oberen Wand des Deckels mündet. In allen drei Tuben befinden sich Thermometer, so daß also das Thermometer im Tubus 1 die Temperatur des Wassers im Deckel, das im Tubus 2 die Temperatur des Wassers im Rohre und mithin des Wassers im Mantel des Cylinders, während das Thermometer im Tubus 3 den Wärmegrad im Luftraum des Cylinders angibt. Der ganze Apparat ist gleichfalls mit Filz umkleidet.

Um das in dem eben beschriebenen Apparate sterilisierte Blutserum zum Erstarren zu bringen, wird dasselbe je nach seiner Beschaffenheit einer Temperatur von 65—70° C. längere Zeit ausgesetzt. Man benützt dazu den in Fig. 113 abgebildeten Apparat zum Gerinnen des Blutserums. Derselbe besteht aus einem viereckigen, mit Filz umkleideten Metallkasten mit doppelten Wänden, deren Zwischenraum durch die an der Hinterwand angebrachten Tuben mit Wasser gefüllt wird; in den zweiten Tubus kann man ein Thermometer zur Messung der Temperatur des Wassers einfügen. Der Kasten ist mit Wasserstandsrohr versehen; an demselben ist, wie auch an den andern oben beschriebenen Apparaten, noch ein Ausflußrohr mit Hahn angebracht. Der Deckel ist aus Glas und wird nach Wunsch aus einem oder mehreren Stücken angefertigt. In diesen Apparat bringt man ein Reagiergläschen mit dem Blutserum hinein, und um die Temperatur der Luft im Kasten beobachten zu können, legt man neben die Gläschen ein Thermometer. Will man für die Mikroorganismenkulturen Blutserum mit einer großen Oberfläche erhalten, so können die vorderen Füße des Kastens mittels einer Verstellvorrichtung niedriger geschraubt werden, so daß der ganze Kasten und mit ihm auch die Reagiergläschen mit Serum in

eine schräge Lage geraten. Letzteres erstarrt dann mit einer schrägen Oberfläche.

Statt dieser beiden Apparate kann man auch einen solchen verwenden, in welchem sich beide Zwecke, Sterilisieren und Koagulieren, vereinigen lassen und wie solcher in Fig. 114 abgebildet ist.

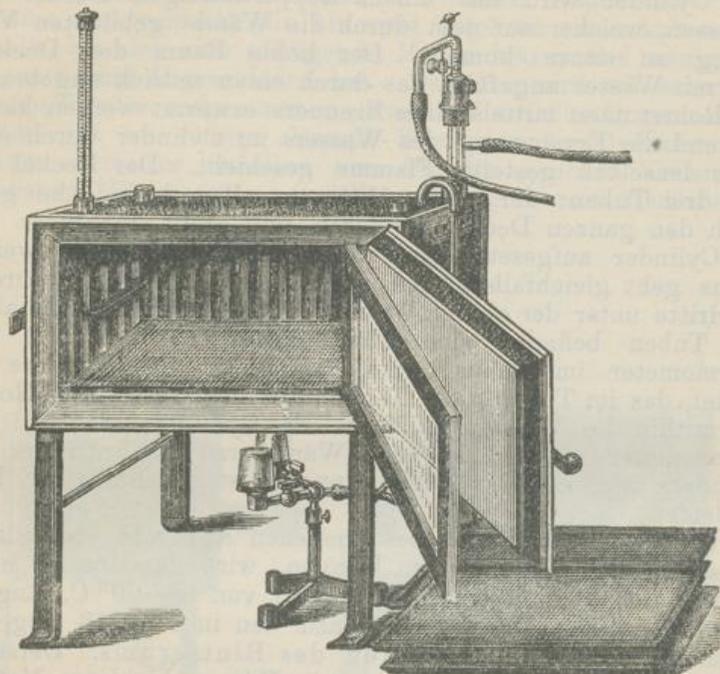


Fig. 114.

Apparat zum gleichzeitigen Sterilisieren und Koagulieren von Blutserum,  
nach ROHRBECK.

In den mit doppelter Wandung zur Aufnahme von Wasser und mit den nötigen Tuben für Thermometer und Thermo-regulator versehenen Apparat, der, ebenso wie die den Arbeitsraum äußerlich abschließende Thür, mit Filz bekleidet ist, werden die mit Serum gefüllten Reagiergläser auf schräg konstruierten Einlagen von Drahtgitter hineingeschoben. Eine das Innere abschließende Glashür gestattet leicht während der Arbeit die Beobachtung und verhindert durch die beim Schluß der äußeren Thür gebildete isolierende Luftschicht jede Abkühlung an dieser Stelle. Das Serum kann auf diese Weise in demselben Apparat sehr bequem und sicher sterilisiert und koaguliert werden, indem man erst die Temperatur auf  $59^{\circ}$  und dann auf  $60^{\circ}$  einstellt.

Als Ersatz für Blutserum und Agar-Agar läßt sich präpariertes Hühnereiweiß verwenden. Um dasselbe durchsichtig zu erhalten, wird eine passende Portion Eiweiß zu Schaum geschlagen; man läßt einige Stunden zum Absetzen kalt stehen und mischt 100 g des flüssigen Eiweißes mit 2 g Liq. Kalii caust. officin. und 3 g Glycerin, füllt in Reagensgläschen, verschließt mit Watte und sterilisiert.

Bei niedrigen Temperaturen geht die Entwicklung der Kulturen sehr langsam vor sich, manche Organismen bedürfen überhaupt eines bestimmten Wärmegrades, um gedeihen zu können. Am üppigsten wachsen die Gelatinekulturen bei 20—25° C., und Koch ist bis jetzt noch kein Organismus begegnet, der bei dieser Temperatur, wenn er überhaupt für künstliche Züchtung zugänglich ist, nicht gewachsen wäre. Sollte es aber nötig sein, Temperaturen über 30° C., bei denen die Gelatine flüssig wird, zu gebrauchen, dann muß man statt der Gelatine ein schwerer schmelzbares Konstituens, z. B. Agar-Agar, oder eine Mischung von 2 Tln. Nährgelatine mit 1 Tl. der oben beschriebenen Eiweißlösung nehmen. Die letztbezeichnete Mischung wird 5—6 Tage lang täglich 2 Stunden bei 60—70° sterilisiert und gibt dann einen vorzüglichen Nährboden für Plattenkulturen bei Blutwärme, welcher erst bei ca. 45° flüssig wird und mit beliebigen Proben vermischt werden kann.

Um die für das Gedeihen der Kulturen nötigen konstanten Temperaturen zu erlangen, bedient man sich der Vegetationskästen oder Brütöfen, von denen die beiden folgenden für die Züchtung von Mikroben am geeignetsten sind. Fig. 115 stellt einen ovalen Metallkasten mit doppelten Wänden, zwischen denen sich Wasser befindet, vor. Der Kasten ist mit Wasserstandsrohr und Abflusshahn versehen und von allen Seiten mit Filz umkleidet. Der Brutraum ist durch eine Thür und eine im Rahmen derselben gefasste Glimmerplatte verschließbar. Die Decke des

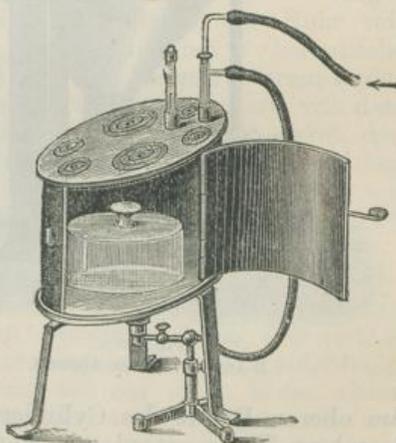


Fig. 115.  
Vegetations-(Brüt)ofen.

Mantels ist mit Einlegeringen versehen, so daß der Apparat gleichzeitig als Wasserbad benutzt werden kann. Es sind Vorrichtungen (Tuben) angebracht, durch welche man Thermometer sowohl in den Brutraum, als auch in das den Brutraum erwärmende Wasser einführen kann. Einer dieser Tuben ist

zweckmässig mit einem Thermoregulator zu armieren, wodurch man leicht eine Konstanterhaltung der Temperatur des Wassers und somit auch des Brüttraumes erzielen kann. Die Heizung des Brütofens geschieht mittels Gasbrenner oder geeigneter Petroleumlampen.

Handelt es sich darum, vollkommen konstante Temperaturen zu benutzen, dann kann der Brütkasten von D'ARSONVAL

empfohlen werden. Die

Temperaturschwankungen betragen bei demselben nur  $0,1^{\circ}$  C. Dieser Apparat (Fig. 116) besteht aus zwei konzentrischen Cylindern, welche nach unten hin konisch zulaufen und schliesslich in einem weiten Tubus endigen. Der Boden des letzteren ist mit Schlitzten versehen, welche sich mittels einer auf demselben drehbaren, gleichfalls mit Schlitzten ausgestatteten Scheibe bald erweitern, bald verengen lassen. Es wird auf diese Weise der Luftzutritt in das Innere des Brütkastens reguliert werden können. Im Innern des Raumes, da wo die Cylinder konisch zuzulaufen beginnen, befindet sich ein Rost, auf welchen man die Gefässe mit den Kulturen aufsetzt. An der andern Seite, fast

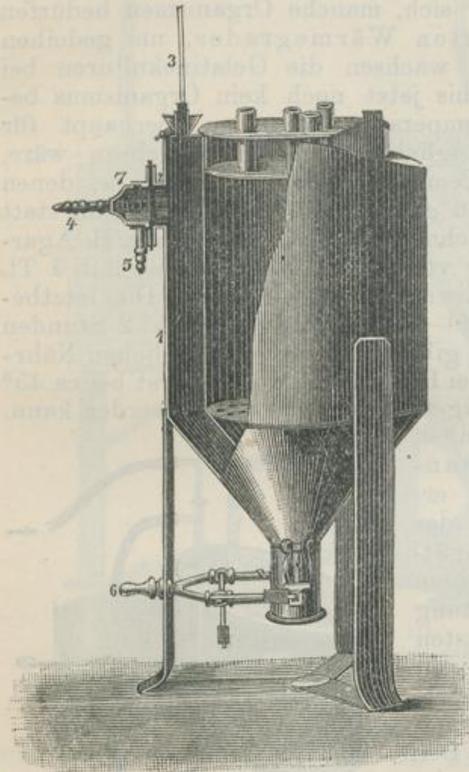


Fig. 116.  
D'ARSONVALScher Apparat.

am oberen Rande des Cylinders, befindet sich ein Kautschukmembran-Thermoregulator, der weiter unten beschrieben ist. Durch die Dülle 3 füllt man den Zwischenraum zwischen den konzentrischen Cylindern mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser. Dasselbe reicht ein für allemal aus. Der Deckel ist gleichfalls doppelwandig und enthält vier Tuben, von denen zwei durch den ganzen Deckel hindurchgehen und zwei unter der äusseren Deckelwandung münden. Der Hohlraum des Deckels wird mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur man mittels eines durch

einen Tubus eingeführten Thermometers messen kann. Desgleichen ist man imstande, durch ein Thermometer, das in einem durch den ganzen Deckel hindurchgehenden Tubus sitzt, die Temperatur im Innern des Brütkastens abzulesen.

Der Apparat wird folgendermaßen auf eine bestimmte Temperatur eingestellt. Das im Innern zwischen den beiden Cylindern befindliche Wasser wird durch den Brenner 6 erwärmt, wobei man in die Dülle 3 ein Thermometer lose einsetzt, so daß das bei seiner Erwärmung sich ausdehnende Wasser abfließen kann. Das Rohr des Brenners 6 wird, um das Gas entzünden zu können, durch einen Schlauch mit dem Rohr 5 des Thermoregulators verbunden, während bei 4 das Gas aus der Hauptleitung zuströmt. Durch Hin- und Herschrauben des Rohres 4 kann man der Flamme vorläufig eine beliebige Höhe geben. Sobald das Thermometer die gewünschte Temperatur angibt, entfernt man es und schließt die Dülle (3) durch einen Kork, welcher ein Glasrohr trägt, wobei man nicht vergessen darf, den durch den Umfang des Thermometers hervorgebrachten leeren Raum durch ein wenig Wasser wieder zu füllen. Der Apparat ist so für die gewünschte Temperatur adjustiert.

Der Kautschukmembran-Thermoregulator hat die folgende Einrichtung und wirkt wie folgt:

Das Gaszufuhrrohr 4, welches in die Kammer 7 eingeschraubt ist, trägt eine Spirale, von welcher ein Rohr mit einer daran sitzenden Scheibe gegen die bei 2 befindliche Kautschukmembran angedrückt wird. Letztere trennt das Wasser zwischen den beiden konzentrischen Cylindern von dem Kammerraum des Thermoregulators. Das Gas tritt durch den Zwischenraum, welcher sich zwischen dem Rohre 4 und dem auf demselben sehr leicht hin- und herbeweglichen Rohre mit der Scheibe befindet, in die Kammer 7 und von da erst durch 5 nach dem Brenner 6.

Solange das Wasser zwischen den beiden Cylindern die konstante Temperatur besitzt, ist das Gas imstande, in gleicher Menge zum Brenner zu gelangen. Steigt aber die Temperatur des Wassers, so steigt das letztere infolge seiner Ausdehnung in der Glasröhre in die Höhe und übt auf diese Weise einen Druck auf die Kautschukmembran aus, welche die Scheibe zurückdrückt und dadurch den Zwischenraum zwischen der Gaszuströmungsöffnung des Rohres 4 und der Kautschukmembran verengt, so daß weniger Gas zum Brenner treten kann. Die Folge davon ist, daß die Temperatur des Wassers wieder sinkt.

Sollte im Momente, in dem die Regulierung stattzufinden hat, die Flamme nicht kleiner werden, trotzdem sich in dem Glasröhre eine Wassersäule befand, so würde dies beweisen, daß das Zuführungsrohr des Gases noch zu weit von der

Kautschukmembran entfernt ist. Man muß in diesem Falle das Rohr 4 weiter einschrauben, bis die Flamme kleiner geworden ist. In dieser Stellung, die leicht auszuprobieren ist, verbleibt alsdann die Gaszuführungsröhre 4.

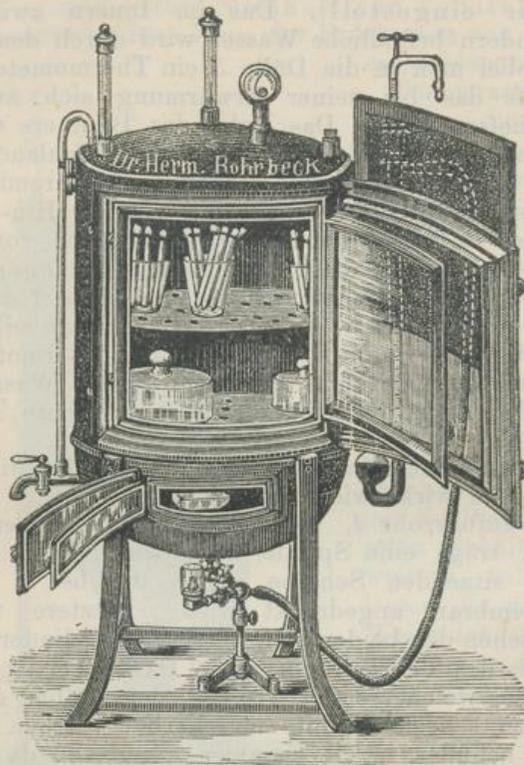


Fig. 117.  
Neuer Thermostat von ROHRBECK.

Beim Wiederanzünden der Gasflamme liefert der Apparat bald die nämliche Temperatur, auf die er anfangs eingestellt war, so daß man den Versuch beliebig unterbrechen kann, und dabei doch sicher ist, bei Wiederaufnahme desselben wieder die gleichen Temperaturbedingungen zu erhalten.

Statt des Apparates von D'ARSONVAL kann man sich auch mit Vorteil eines der beiden hier abgebildeten Apparate von HERM. ROHRBECK (Fig. 117) und von ROB. MÜNCKE (Fig. 118) bedienen. Der Gebrauch beider erhellt aus den Abbildungen.

Um in Brütkästen beliebiger Konstruktion Temperaturkonstanz zu erzielen, bedient man sich des Thermoregulators. Man wählt mit Vorteil einen von LOTHAR MEYER, REICHERT,

SOXHLET oder ROHRBECK konstruierten und verbindet ihn in passender Weise mit dem vorhandenen Brutkasten.

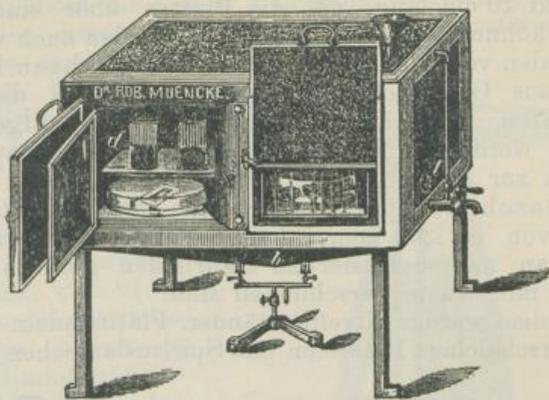


Fig. 118.  
MÜNCKES Thermostat.

Es erübrigt noch über einzelne kleinere Apparate zu sprechen, welche für mykologische Untersuchungen notwendig sind.<sup>1</sup> So z. B. zeigt uns Fig. 119 Drahtkörbe, in die man die Reagiergläschen stellt, welche mit den die Kulturen enthaltenden Nährlösungen beschickt sind. Man kann diese Körbchen in die Sterilisierungsapparate, Brutkasten, bequem einführen, ohne fürchten zu müssen, daß die Reagiergläschen zerbrechen.



Fig. 119.  
Drahtkörbchen für Reagensgläschen.



Fig. 120.  
Luftuntersuchungsglas.

<sup>1</sup> Sämtliche in diesem Abschnitte erwähnte und beschriebene Apparate werden sehr schön angefertigt und sind käuflich bei JULIUS SCHÖBER, Berlin N.W., Louisenstraße 53, Dr. HERMANN ROHRBECK, Firma J. F. LUHME & Co., Berlin N.W., Karlstraße 24 und Dr. ROBERT MÜNCKE, Berlin N.W., Louisenstraße 58.

Es sind ferner notwendig zur Plattenkultur eine Anzahl Glasplatten von 15 cm Länge und 11 cm Breite, sowie eine Anzahl Glasklötze von Spiegelglas, etwa 1 □-cm im Durchschnitt und 10 cm lang, um die Platten über einander aufstellen zu können. — Statt der Platten werden auch wohl flache Doppelschalen von Glas verwendet. — Die feuchten Kammern bestehen aus Glasglocken von ca. 10 cm Höhe, die übereinander greifen, oder aus tiefem Teller mit aufgeschliffener Stürze; sie werden im Innern mit feuchtem Fließpapier belegt und dienen zur Aufnahme der Kulturplatten.

Zur Flaschenkultur werden runde oder eckige Gläser oder Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt benutzt. Zur Stichkultur benützt man mit sterilisiertem Nährboden gefüllte Reagensgläser, die mit Watte verschlossen sind.

Außerdem werden Nivellierständer, Platinnadeln und -ösen, Messer, Uhrschildchen, Pinzetten und Spirituslämpchen gebraucht.

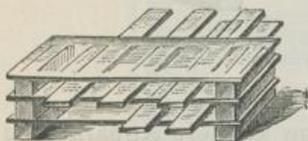


Fig. 121.

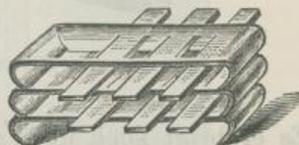


Fig. 122.

Für orientierende *Untersuchungen der Luft* auf entwicklungsfähige Mikroorganismen bedient man sich<sup>1</sup> der in Fig. 120 abgebildeten Luftuntersuchungsgläser. Am Boden eines cylindrischen Glasgefäßes von 6 cm Durchmesser und 18 cm Höhe befindet sich die zur Aufnahme der Nährgelatine bestimmte flache Glasschale von 1 cm Höhe (ohne die Dicke des Bodens) und 5,5 cm Durchmesser. Um diese Glasschale zum Einfüllen der Gelatine und zur mikroskopischen Prüfung der Kulturen aus dem Cylindergefäß bequem herausheben zu können, dient ein rechtwinkelig gebogener, schmaler Blechstreifen, auf dessen kurzen, im Cylindergefäß quer gerichteten Schenkel die Glasschale gestellt wird und vermittelst desselben leicht herauf und hinunter bewegt werden kann. Für fortlaufende Luftuntersuchungen ist eine nicht geringe Anzahl solcher Gefäße, mindestens 20, erforderlich. Mit einem festen, großen Wattepfropf wird das Cylinderglas, in das die gut gereinigte Glasschale mit dem Blechstreifen eingesetzt ist, verschlossen 1—2 Stunden lang bei 150° C. sterilisiert. Nach dem Abkühlen wird unter möglichst kurzer Lüftung des Wattepropfens die Glasschale mit Hilfe des Blechstreifens bis an den Rand

<sup>1</sup> *Mittheil. aus dem Kais. Ges.-Amte. I. 33.*

des Cylindergefäßes gehoben und mit sterilisierter Nährgelatine 0,5 cm hoch gefüllt. Man läßt die Gläser an dem Orte, wo man die Luft untersuchen will, eine Zeitlang offen stehen, verschließt dann die Gläser und kann nach einigen Tagen die zu Kolonien herangewachsenen entwickelungsfähigen Keime zählen, sie unter dem Mikroskope betrachten und mit Hilfe des Präpariermikroskopes Reinkulturen davon herstellen.

Meistens ist es jedoch wünschenswert, festzustellen, wie viele und welcherlei entwickelungsfähige Keime in einem bestimmten Quantum der Luft vorhanden sind. Dieses wird durch den von HESSE im Laboratorium des Reichsgesundheits-Amtes konstruierten Apparat erreicht, der in den *Mittheilungen aus dem Kais. Gesundheits-Amte*. Bd. 2. S. 182 ff. beschrieben ist.

Die Methode besteht im wesentlichen in der Durchleitung von abgemessenen Mengen Luft durch lange Glasröhren, deren Wandungen mit erstarrter Gelatine ausgekleidet sind. Der Luftstrom wird mittels eines Aspirators geregelt. Aus der Zahl der auf Gelatine auftretenden Kolonien und der Menge der angewandten Luft ergibt sich ein genauer, ziffermäßiger Ausdruck für den Keimgehalt der Luft.

Die für die Versuche angewandte Glasröhre (A) ist 70 cm lang (für gewisse Fälle sind auch kürzere Röhren anwendbar) und 3,5 cm weit, demnach von ca. 670 ccm Inhalt. Über das eine Ende (b) der Röhre bindet man zunächst eine mit zentralem runden Ausschnitte von etwa 1 cm Durchmesser versehene, straff schließende Gummiklappe ( $\alpha$ ) und über diese eine zweite unversehrte, sonst aber solche ( $\beta$ ), welche die Röhre an diesem Ende vollständig abschließt. In die soweit vorbereitete Röhre bringt man 50 ccm der oben beschriebenen Fleischinfuspeptongelatine. Das andre Ende (c) der Röhre

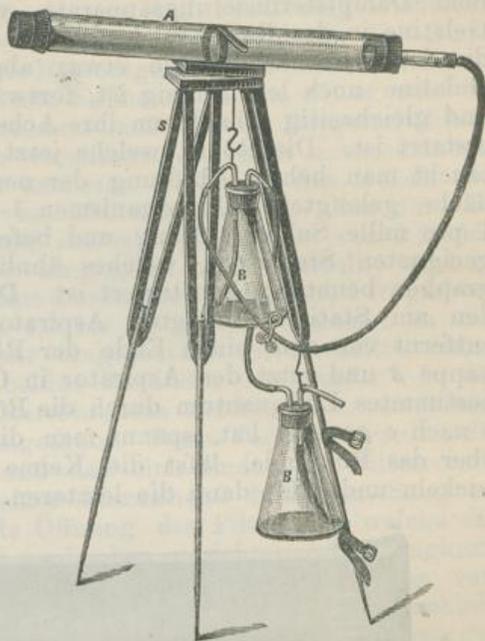


Fig. 123.  
Apparat von HESSE.

wird mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, welcher in seiner Durchbohrung ein mit zwei Wattepfropfen ( $\gamma$  und  $\delta$ ) versehenes, ungefähr 10 cm langes und 1 cm weites Glasrohr trägt. Die auf diese Weise vorbereitete Röhre wird im Dampfsterilisierungsapparat durch Wasserdampf von  $100^{\circ}$  von allen Keimen befreit. Gleich nach Herausnahme aus dem Dampfsterilisierungsapparate wird die Verteilung der Gelatine in der Röhre in der Weise vorgenommen, daß man die letztere, nachdem sie etwas abgekühlt ist, während die Gelatine noch leichtflüssig ist, fortwährend hin- und herzieht und gleichzeitig schnell um ihre Achse dreht, bis die Gelatine erstarrt ist. Die Röhre, welche jetzt zum Versuche fertig ist, taucht man behufs Abtötung der neuerdings an ihre Außenfläche gelangten Mikroorganismen 1—2 Minuten lang in eine 1 pro mille Sublimatlösung und befestigt sie dann auf einem geeigneten Stativ ( $S$ ), welches ähnlich den von den Photographen benutzten konstruiert ist. Die Röhre bringt man mit den am Stativ befestigten Aspiratorflaschen ( $B$ ) zusammen, entfernt von dem einen Ende der Röhre die äußere Gummikappe  $\beta$  und setzt den Aspirator in Gang. Nachdem man ein bestimmtes Luftquantum durch die Röhre in der Richtung von  $b$  nach  $c$  gesaugt hat, spannt man die Gummikappe  $\beta$  wieder über das Rohrende, läßt die Keime sich zu Kolonien entwickeln und zählt dann die letzteren.

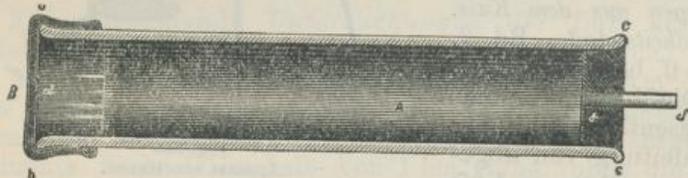


Fig. 124.  
Rohr des Hesseschen Apparates.

HESSE hat in einer großen Reihe von Versuchen, bei denen die gebildeten Kolonien gezählt wurden, festgestellt, daß ca. auf 2 l Luft in Berlin eine Pilzspore und ein Bakterienkeim kommt. Die Bestimmungen der entwicklungsfähigen Keime in der Luft haben noch zu mehr interessanten Resultaten geführt. In London von KOCH ausgeführte Luftuntersuchungen ergaben, daß aus der Luft dort fünfmal soviel Kolonien erhalten werden konnten, als aus der Berliner Luft. Eine Luft kann arm an Kohlensäure, dagegen reich an Keimen sein, eine dumpfige Kellerluft ergab nur wenige Keime; ein unbewohntes Zimmer, das ungelüftet war, war fast frei davon. Wo viel Staub vorhanden ist, ist die Menge der entwicklungsfähigen Keime außerordentlich groß. Bei der Untersuchung

eines Schulzimmers vor Beginn des Unterrichts ergaben sich in 2 l Luft 1 Pilzmycel und 2 Bakterienkolonien, während des Unterrichts 20—30 Kolonien; als aber die Luft untersucht wurde, während die Kinder das Zimmer verließen, da fand sich eine außerordentliche Menge entwickelungsfähiger Mikroorganismen darin vor.

Mehr zu empfehlen ist ein von R. J. PETRI ausgearbeitetes Verfahren zum Nachweise der Bakterien in der Luft und zu deren Züchtung.<sup>1</sup> Die Mikroorganismen werden hier durch Sandfilter abfiltriert; das mit Keimen beladene Filter wird in zweckentsprechenden Portionen auf flache Doppelschälchen verteilt und mit Gelatine vermischt. Die sich entwickelnden Kolonien werden gezählt und man erfährt so den Gehalt der untersuchten Luftmenge an Mikroorganismen. Der für die Filter zu verwendende Sand soll eine Korngröße von 0,25 bis 0,5 mm haben und vorher ausgeglüht sein. Derselbe wird in Form von zwei durch kleine Drahtnetze gestützten Pfröpfchen, von je 3 cm Länge und 1,5 bis 1,8 cm Durchmesser in ein 8 bis 9 cm langes Glasrohr eingebracht. In der Mitte dieses Röhrchens stoßen die beiden Sandfilter aneinander. In die beiden Öffnungen des Filterröhrchens werden Watteverschlus-pfröpfe möglichst fest eingedreht. Beim Versuche werden die Wattepfropfe entfernt und das eine Ende des Filterrohres durch ein Bleirohr mit einer hinreichend kräftigen Saugvorrichtung verbunden. Die Öffnung des Filters, in welche die Luft eintreten soll, wird nach oben gerichtet. Als Saugkraft werden entweder Wasserstrahlpumpen oder Luftpumpen verwendet. Dieselben sind entweder geacht, oder es geschieht das Messen der Luftmenge durch eine Gasuhr. Das Ansaugen soll nicht schneller vorgenommen werden, als die Entnahme von 10 l in 1 bis 2 Minuten erfordert. Die Menge der zu entnehmenden Luft schwankt zwischen 10 und 100 l. Die Geschwindigkeit des Luftstromes im Sandfilter soll 0,7 in der Sekunde nicht übersteigen. Die Aussaat der keimbeladenen Sandfilter geschieht womöglich alsbald. Ein Aufschub selbst bis auf 7 Wochen später scheint jedoch der Keimfähigkeit der eingesammelten Mikroben keinen wesentlichen Abbruch zu thun. Der Sand wird in flache, ungefähr 9 cm weite Doppelschalen ausgesät. Je nach der Anzahl der zu erwartenden Keime wird der zuerst von der Luft durchstrichene Sandpfropf — derselbe enthält alle Mikroben aus dem entnommenen Luftvolum — in eine passende Anzahl Schälchen verteilt, und in diesen mit flüssiger Gelatine oder Agar-Agar übergossen. Durch seitliches Schütteln wird der Sand im Nährsubstrat

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 13. S. 1—143.

möglichst gleichmäÙig verteilt. Das vom Luftstrom an zweiter Stelle passierte Sandfilter muß keimfrei bleiben. Es dient als Kontrolle für die Suffizienz des ersten Filters. Das zweite Filter kann daher in ein oder zwei Portionen ausgesät werden. Es ist durchaus empfehlenswert, gleichzeitig in unmittelbarer Nähe der Entnahmestelle auch einen Luftplattenversuch anzustellen. Für die Vergleichung muß die Zeit der Aussetzung, sowie die GröÙe der auffangenden, horizontalen Fläche gemessen werden.

Eine der vorstehend beschriebenen PETRISCHEN ähnliche Methode der bakteriologischen Luftuntersuchung hat PERCY F. FRANKLAND ausgearbeitet. Auch diese besteht wesentlich in der Aspiration eines bestimmten Volumens Luft durch eine kleine Glasröhre, die mit zwei sterilen Filterpfropfen versehen ist; die letzteren bestehen entweder aus Glaswolle allein, oder aus Glaswolle und feinem Glaspulver, oder aus Glaswolle mit Zucker überzogen, oder verzuckerter Glaswolle mit Zuckerpulver. Diese Filterpfropfe werden so in den Röhrcn angebracht, daß der erste, durch welchen die Luft zu streichen hat, durchlässiger ist als der zweite, welcher nur zur Kontrolle des ersten Filters dienen soll. Um dieses zu bewerkstelligen, wird das erste Filterpfropfchen gewöhnlich nur aus Glaswolle konstruiert, während die Dichtigkeit des zweiten Filters durch eine dünne Schicht Glas- oder Zuckerpulver vergrößert wird. Nachdem das bestimmte Volumen Luft mittels einer geachteten Handluftpumpe durchgesaugt worden ist, werden die zwei Filterpfropfe, jeder für sich, in einen Kolben gebracht, der mit einem passenden Quantum steriler, bei 30° verflüssigter Nährgelatine versehen ist. Der Filterpfropf wird dann mit der flüssigen Gelatine tüchtig umgeschüttelt, bis er vollständig auseinander gegangen ist, was sich sehr leicht bewerkstelligen läßt, auch ohne daß Schaum und Luftblasen sich bilden. Als dann wird das Gemisch aus dem zertrümmerten Filterpfropf und der Gelatine als dünner und gleichmäÙiger Belag über der inneren Wand des Kolbens mittels Umdrehung in einem kalten Wasserstrom zum Erstarren gebracht. Die inwendig belegten Kolben werden bei einer Temperatur von 22° C. aufbewahrt, und die Kolonien, die aus den in den Pfröpfen enthaltenen Keimen sich entwickeln, können dann leicht gezählt und untersucht werden.<sup>1</sup>

Bei der *Untersuchung des Wassers* auf entwickelungsfähige Organismen wird ein bestimmtes Quantum sterilisierter Nährgelatine (10 ccm) mit einem abgemessenen Quantum (1 ccm) des zu untersuchenden Wassers vermischt und diese Mischung

<sup>1</sup> Zeitschrift f. Hygiene. Bd. 3. S. 287—293.

auf Glasplatten ausgegossen, welche vorher in Kästen aus Eisenblech, wie Fig. 125 sie zeigt, durch Erwärmung auf  $150-160^{\circ}$  C. sterilisiert worden sind. Beabsichtigt wird, die Anzahl der entwickelungsfähigen Keime in 1 cem Wasser aus der Menge der auf der Gelatine entstandenen Mikroorganismenkolonien zu zählen. Die Glasplatte ruht auf einem Nivellierständer (Fig. 126), welcher mit Hilfe einer Dosenlibelle genau horizontal eingestellt wird, möglichst über Eis. Die Platte mit der Gelatine wird mit einer Glocke, deren innere Bewandung zur Feuchterhaltung der Luft mit angefeuchtetem Filtrierpapier ver-



Fig. 125.  
Sterilisierungssofen.

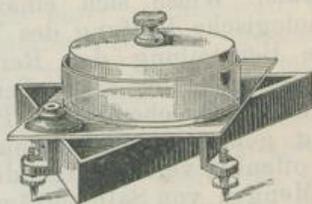


Fig. 126.  
Platte mit feuchter Kammer.

sehen ist, bedeckt. Man überläßt nun den Apparat einer Temperatur von  $20-25^{\circ}$ . Schon am zweiten Tage lassen sich einzelne Kulturen beobachten; am vierten Tage pflegt die Entwicklung der Keime beendet zu sein. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die Zahl der während dieser Manipulation aus der Luft auf die ausgebreitete Gelatine gefallenen Keime nur verschwindend gering, also auch der dadurch bedingte Fehler verschwindend

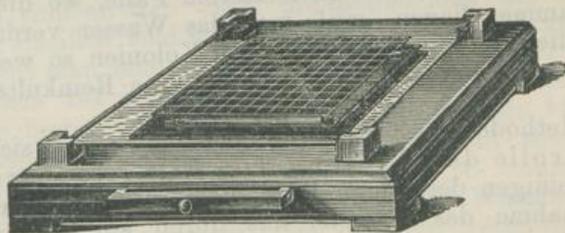


Fig. 127.  
Zählapparat nach WOLFFRÜGEL.

klein ist (5—6 Keime). Wenn die Anzahl der Kolonien nur gering ist, zählt man sie direkt, andernfalls werden nur einige Quadratcentimeter ausgezählt, aus diesen wird das Mittel gewonnen und danach die Zahl für die ganze Fläche berechnet. Quellwasser enthält meist nur sehr wenig Keime; mehr Keime findet man in Brunnenwässern. Zahllos sind die-

selben in Flüssen, welche große Städte durchströmen und Abfallstoffe aller Art aufnehmen. Es sollen, nach KOCH<sup>1</sup>, gute Wässer zwischen 10 bis 150 entwicklungsfähige Keime im Kubikzentimeter enthalten, während schlechte Wässer bis über 30 000 derartige Keime enthalten, und ein Wasser, in welchem über 1000 Keime im Kubikzentimeter nachgewiesen werden können, zumal zur Zeit einer Epidemie, nicht mehr als genüßfähig angesehen werden soll. Dagegen haben andere Autoren (LINK<sup>2</sup> und v. MALAPERT<sup>3</sup>) mit Bestimmtheit nachgewiesen, daß die Ergebnisse der bakteriologischen und der chemischen Untersuchung des Wassers sehr häufig in ganz diametraler Weise sich einander gegenüberstehen, und die bakteriologische Prüfung des Wassers allein als maßgebend für die Beurteilung der Reinheit und Brauchbarkeit eines Trinkwassers nicht angesehen werden kann, daß vielmehr vorläufig der chemischen Prüfung in dieser Beziehung der Vorrang gelassen werden muß. So erwiesen sich Brunnen, welche offenbar verunreinigende Zufüsse erhielten, und in denen große Mengen von Salpetersäure, salpetriger Säure, Ammoniak und Chloriden nachgewiesen werden konnten, als fast bakterienfrei, während Brunnen, die kaum Spuren der vorgenannten Körper enthielten, mit Keimen überladen waren und viele tausend derselben erkennen ließen. Im allgemeinen kann wohl angenommen werden, daß Quellen, die aus hinreichender Tiefe kommen, gut gefast und gegen den Einfluß von Atmosphärien, Humusbestandteilen und Abgängen animalischer Herkunft geschützt sind, nur sehr wenige Bakterien enthalten, während seichte, schlecht gefaste, dem Einfluß von Sonnenwärme und Niederschlägen unterliegende Brunnen reich an solchen sein werden. In letzterem Falle, wo die Kolonien dicht zusammen liegen, muß man das Wasser verdünnen und dadurch die Trennung der einzelnen Kolonien so weit treiben, daß man aus jeder einzelnen bequem eine Reinkultur machen kann.

Die Methode dieser Wasseruntersuchung eignet sich sehr gut zur Kontrolle der Wirkung von Filtrierapparaten. Es fand bei einigen derartigen Untersuchungen nur eine sehr geringe Abnahme des Wassers, das durch ein Kohlenfilter gegangen war, an entwicklungsfähigen Organismen statt, ja bei einem Versuche stellte es sich heraus, daß ein Filtrierapparat geradezu verschlechternd auf das Wasser einwirken kann, weil die gröberen vom Filter zurückgehaltenen Verunreinigungen sich schließlic in größerer Menge ansammeln, in Fäulnis

<sup>1</sup> *D. Med. Wochenschr.* 1885. No. 37.

<sup>2</sup> *Arch. Pharm.* Febr. 1886. S. 145.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 1886. Heft 1.

übergehen und dem zu filtrierenden Wasser Bakterien in grosser Zahl zuführen.

Handelt es sich um Aufsuchung pathogener Organismen, z. B. des Typhusbacillus, wendet man besser Flaschenkulturen an. Man bringt in sterilisierte weisse Gläser von ca. 100 ccm Inhalt 15–20 ccm mit Phloxin gefärbte Fleischextraktpeptongelatine (2,5 Tle. Fleischpepton, 10 Tle. Gelatine und 100 Tle. Wasser), verschließt mit Watte oder Kork und erhitzt fünf Tage lang täglich eine Stunde lang im Sterilisierungssofen, den ein Wassertrockenkasten vertreten kann. In die geschmolzene, nicht über 40° warme Gelatine zweier Flaschen gibt man jetzt mittels einer sterilisierten Pipette je 1 ccm des in einer sterilisierten Flasche gesammelten Wassers, setzt den Kork auf und rollt die Flasche mehrmals auf dem Tisch um, kann auch das Abkühlen durch Eintauchen und Umschwenken der fast wagerecht liegenden Flaschen in kaltes Wasser beschleunigen. Hat sich die Gelatine als gleichmässiger Belag über die Wände der Gläser verbreitet, so stellt man sie ruhig hin und beobachtet von Tag zu Tag die Entwicklung der Einzelkulturen. Neben weissen, grünen Punkten und flüssigen Säcken finden sich die Typhusbacillen als dunkelrote, von einem hellen Hofe umgebene Punkte vor, die deutlich entfärbend auf die umgebenden Massen einwirken. Das Glas wird jetzt vorsichtig zerschlagen oder zersprengt und ein möglichst vereinzelt Pünktchen mittels ausgeglühter Platinschlinge auf ein Deckgläschen gebracht und unter dem Mikroskop betrachtet.

Die Typhusbacillen haben nach G. MARPMANN<sup>1</sup> im Durchschnitt ein Drittel der Länge eines roten Blutkörperchens und sind an sich etwa dreimal so lang als breit. Die Enden der Bacillen sind schwach abgerundet. Bei hinreichender Wärme sieht man eine schwache Eigenbewegung der Stäbchen, die besonders bei jüngeren Kulturen und bei ca. 15 Wärme-graden am besten wahrzunehmen ist. Die Bacillen bilden endständige Sporen. Die Sporenbildung geht am stärksten bei ca. 30 bis 40° C., schwächer bei 20 bis 30° C. und sehr spärlich bei 15 bis 20° C. vor sich. Unter 12° Wärme hört die Sporenbildung dagegen auf. Die Sporen treten durch lebhafteren Glanz und durch die stärkere Färbung gegenüber dem Protoplasma der Bacillen hervor. Während bei Kulturen in ungefärbtem Nährsubstrat die nachträgliche Färbung der Bacillen sehr schwer ist und diese Sporen den Farbstoff gar nicht aufnehmen, färben sich die Sporen in der Phloxinrotgelatine lebhaft. Diese Sporen haben eine ovale Form, sind teils am Ende der Bacille befestigt, teils schwimmen sie frei in der Flüssigkeit.

<sup>1</sup> *Archiv der Pharm.* Bd. 15. S. 368.

Um nun ganz sicher zu gehen, daß die beobachteten Pilze wirklich Typhusbacillen sind, trägt man eine Kolonie auf eine Kartoffel über, die präpariert ist, wie S. 365 angegeben und bringt die Kultur in die feuchte Kammer. Über den weiteren Verlauf der Sache berichtet GAFFKY wie folgt:

„So behandelte Kartoffelflächen lassen im Laufe der folgenden Tage für das bloße Auge nur geringe Veränderungen erkennen. Die besäten Flächen scheinen wohl ein etwas gleichmäßigeres und feuchtes Ansehen zu besitzen, doch sieht man makroskopisch von einem Wachstum nichts. Versucht man aber — etwa nach 48 Stunden — mit der Platinnadel von der Oberfläche eine geringe Menge zur mikroskopischen Untersuchung zu entnehmen, so erhält man den Eindruck, als ob die ganze Fläche in eine zusammenhängende resistente Haut verwandelt wäre, ohne daß sich von Eintrocknung auch nur eine Spur wahrnehmen ließe. Von welcher Stelle der Oberfläche man aber auch ein minimales Kartoffelstückchen entnehmen mag, überall, auch an den nicht besäten Partien, findet man bei der mikroskopischen Untersuchung in ganz überraschenden Mengen die beweglichen verimpften Bacillen, meist von der gewöhnlichen Länge, zum Teil aber auch in Form längerer Scheinfäden. Die ganze Oberfläche scheint fast nur aus den Bacillen zu bestehen, welche sich in gleicher Weise wie die in der Gelatine gezüchteten mit Anilinfarben nur mäßig intensiv färben.

Die Art des Wachstums auf der Kartoffel ist ganz charakteristisch. Sie hat auch bisher die Typhusbacillen von allen ähnlichen Organismen leicht unterscheiden lassen.“

Überall ist es notwendig, daß das Wasser an Ort und Stelle in sterilisierte, möglichst schon flüssige Gelatine enthaltende Flaschen gefüllt und unmittelbar nach dem Füllen untersucht werde. Ein Versenden des Wassers auf weite Entfernungen oder Untersuchungen nach längerer Zeit ist absolut auszuschließen.

Beiläufig bemerkt, können nach demselben Prinzip die verschiedensten Substanzen untersucht werden, z. B. Milch, Fäkalien; man muß letztere mit der Nährgelatine nur in einem Verhältnis mengen, daß die zur Entwicklung kommenden Kolonien weit genug voneinander getrennt sind, um Reinkulturen gewinnen zu können.

Bei der *Bodenuntersuchung* setzt man die zu untersuchende Erde direkt der flüssigen Gelatine zu oder streut sie auf der Oberfläche derselben aus. Von jedem Erdepartikelchen bilden sich dann Kolonien aus. Entgegen der Anschauung von NÄGELI nehmen die Mikroorganismen im Boden an Zahl nach der Tiefe zu nicht zu, sondern verschwinden

fast ganz. So fand KOCH in tieferen Bodenschichten sogar dicht neben der übelberüchtigten Panke, einem kleinen Flüsschen bei Berlin, fast keine Bakterien, während gerade die oberste Schicht, welche mit Dung- und Abfallstoffen vermischt ist, reich an Pilzen und Bakterien, besonders Bacillen war. Mit Hilfe dieser Methode muß man also zu neuen Aufschlüssen über die Beziehungen der Mikroorganismen im Boden kommen, welche uns auch zu neuen Anschauungen über die Gesundheitsschädlichkeit der Verunreinigungen des Bodens führen werden. Dasselbe gilt für Luft und Wasser.

Man darf Luft, Wasser oder Boden, welche Mikroorganismen in Menge enthalten, ohne weiteres nicht etwa für gesundheitsunschädlich halten, weil es noch nicht oder doch nur in ganz vereinzelt Fällen gelungen ist, in diesen Medien pathogene Bakterienarten zu finden. Wenn man aber ein Wasser nach seinem Gehalte an Chlor, Ammoniak etc. beurteilt und danach allein schon für gesundheitsschädlich erklärt, so ist man noch mehr zu einem solchen Urteile berechtigt, wenn man darin außerdem noch eine Menge von Mikroorganismen nachweist, selbst wenn darin keine pathogenen gefunden werden. Nachdem es aber neuerdings wiederholt gelungen ist, auch pathogene, speziell Typhusbacillen, im Brunnenwasser nachzuweisen, wird es kaum mehr von der Hand zu weisen sein, dieser Thatsache die größte Beachtung, sowohl nach erkennender, als auch nach abhelfender Seite hin zu schenken.

Was pathogene Bacillen anbetrifft, so ist die Untersuchung des Sputums auf Tuberkelbacillen eine Arbeit, welche zur Zeit sehr häufig verlangt und deren Erledigung in Apotheken von vielbeschäftigten Ärzten als selbstverständlich angesehen wird. Das Verfahren ist folgendes: Man bringt mittels ausgeglüheter Platinnadel eine Kleinigkeit Sputum auf ein Deckgläschen, legt ein zweites darüber, zieht es ab, zieht beide dreimal eine Sekunde lang durch eine Weingeistflamme und färbt. Die Färbung geschieht entweder nach dem Verfahren von EHRLICH (S. 362) oder mit der Lösung von GABBETT. Die letztere besteht aus 1 Tl. Fuchsin, 100 Tln. 5 proz. Karbolwasser und 10 Tln. Alkohol. Man läßt die präparierten Deckgläschen, mit der Sputumfläche nach unten, 5—10 Minuten in dieser Lösung liegen, spült sie erst in absolutem Alkohol, dann in verdünnter Säure (gleiche Teile Salzsäure und Wasser oder 1 Tl. Salpetersäure und 3 Tle. Wasser) und bringt sie dann in wässrige Methylenblau- oder Methylviolettlösung. Man kann sie aber auch direkt aus der Fuchsinlösung nach kurzem Trocknen in eine Lösung von 2 Tln. Methylenblau, 80 Tln. Wasser und 20 Tln. Schwefelsäure bringen. Zur Beobachtung ist ABBEsche Beleuchtung und  $\frac{1}{12}$  Immersion, Wasser oder Öl, in Anwendung zu bringen. Man erblickt die Tuberkelbacillen als

sehr feine rote Stäbchen der Kontrastfarbe gegenüber, in welcher alle andern Massen und Spaltpilze erscheinen.

Die Isolierung der einzelnen Spezies kann nach einer der folgenden Methoden geschehen. Nach der von KLEBS vorgeschlagenen Methode der fraktionierten Kultur impft man zunächst auf die in einem Gefäße vorhandene Nährlösung, überträgt aus den sich bildenden Kolonien in eine zweite Nährlösung, aus den hier entstehenden Kolonien in eine dritte Nährlösung und so fort, bis man ganz reine Kulturen der einzelnen Pilze erzeugt hat. — Nach der von BREFELD und NÄGELI empfohlenen Methode der stärksten Verdünnung werden spaltpilzhaltige Flüssigkeiten soweit mit sterilisiertem Wasser verdünnt, bis ein herausgenommener Tropfen etwa eine Pilzform enthält. Von dieser Flüssigkeit wird eine Reihe von Kulturgläsern mit je einem Tropfen beschickt. Die sich hieraus entwickelnden Kulturen werden beobachtet. — Die schönsten und sichersten Ergebnisse erhält man unter Anwendung eines festen Nährbodens nach der Kochschen Methode. Man kann hiernach Nährgelatine tropfenweise auf eine Anzahl von Objektträgern bringen und diese Tropfen mit einer mit spaltpilzhaltiger Flüssigkeit befeuchteten Impfnadel ritzen und die unter einer Kulturglocke entstehenden, meist reinen Kolonien direkt prüfen oder einzeln weiter kultivieren, oder man impft größere Flächen auf verschiedenen Stellen. Es bilden sich überall kleine Kolonien, die, wenn sie von verschiedenen Pilzen abstammen, verschiedene Farben, Form und Konsistenz zeigen und nun durch wiederholte Überimpfung in neue Nährgelatine sich leicht trennen und einzeln züchten lassen.

Die Beobachtung der Entwicklung eines isolierten Pilzes ist dadurch zu bewirken, daß man einen Tropfen des ihn enthaltenden Substrates auf ein Deckgläschen bringt und dieses, mit dem Substrat nach unten gekehrt, auf einen hohlgeschliffenen Objektträger legt oder kittet und nun die Entwicklung des Dinges bei zweckentsprechender Heizung des Objektisches unter dem Mikroskop beobachtet. Es ist sodann zu ermitteln, welche Nährlösung ihm am besten zusagt, bei welcher Temperatur er sich am besten entwickelt, festzustellen, ob er Gärung oder Fäulnis hervorruft, wie beschaffen event. die Gärung ist; er ist endlich auf Tiere überzuimpfen (sowohl auf die Schleimhäute als auch in die Blutbahn) und zu ermitteln, ob sich dieselbe Form oder andre davon ableitbare Formen im Tierkörper wiederfinden.

Zu empfehlen ist schließlic, Kultur- und Beobachtungsversuche zunächst mit bekannten Spaltpilzen anzustellen und dann erst ausschlaggebend mit fremdem Material vorzugehen.

### Luft.

Die Untersuchung der Luft kann physikalisch, chemisch und mikroskopisch ausgeführt werden. Zur regelmässigen physikalischen Beobachtung derselben dienen meteorologische Stationen, welche ökonomischen, forstwirtschaftlichen, nautischen oder hygieinischen Zwecken gewidmet sind. Die Beobachtungen haben sich auf Temperatur, Luftdruck, Windrichtung, resp. Windstärke, Feuchtigkeit, Niederschläge, auch wohl auf Ozongehalt zu erstrecken. Zur Beobachtung der Lufttemperatur dienen Thermometer verschiedenster Konstruktion, von welchen den selbstregistrierenden, allerdings ziemlich kostbaren Instrumenten der Vorzug gegeben wird. — Zur Messung des Luftdruckes dienen Barometer feinsten Konstruktion (holostériques); auch hier existieren selbstregistrierende Apparate. Sowohl Thermometer als Barometer sind in ungeheizten, dem direkten Sonnenlicht nicht zugänglichen Zimmern aufzuhängen. Barometerangaben sind auf Meereshöhe zu reduzieren. — Die Windrichtung wird mittels Windfahnen, die Windstärke mittels Anemometer beobachtet. Als letztere fungieren kleine mit Wasserstoff gefüllte Kollodiumballons, welche man durch Belastung so reguliert hat, dass sie in der Luft schwimmen. Dieselben eignen sich auch vorzüglich zur Beobachtung von Wärmeströmungen in Trockenstuben, Krankensälen, Fabrikräumen. Man gibt die Entfernung in Metern an, welche in einer bestimmten Zeit durchflogen worden ist. — Die Feuchtigkeit der Luft wird mittels Hygrometer gemessen; als eines der zweckdienlichsten gilt das KLINKERFUESSEsche Instrument. — Atmosphärische Niederschläge finden in Gestalt von Tau, Reif, Regen, Schnee und Hagel statt. Die Regenmenge wird im Regenschirm, einem Gefäss mit tellerförmigem, in der Mitte durchbohrtem Aufsatz, dessen Flächeninhalt bekannt ist, gemessen. Schnee und Hagel werden in trommelförmigen Gefässen gesammelt, geschmolzen und gemessen. Tau und Reif werden auf Platten von bestimmtem Umfange kondensiert; die Platten sind Aräometern aufgeheftet, die sich um so tiefer in die sie umgebende Flüssigkeit einsenken, je grösser die Menge der kondensierten Niederschläge ist. — Die Verdunstung der Erdfeuchtigkeit, resp. des atmosphärischen Wassers wird mittels Atmometer oder eines mit Wasser gefüllten Bassins von bekanntem Flächen- und Rauminhalt gemessen. — Für die Ozonometrie ist bis heute irgend welche wissenschaftliche Basis noch nicht gefunden worden. Weder der Grad der Bläuung von befeuchtetem Jodjodkalium- oder Jodkaliumlackmuspapier, noch das Titrieren gemessener

Luftvolumen mittels Jodkalium-, Indigo- oder der Lösung des arsenigsäuren Kaliums geben Resultate, welche eingehenden Forschungen zu Grunde gelegt werden könnten; immerhin bieten diese Methoden zur qualitativen Bestimmung einen gewissen Anhalt. — Die vorgedachten Beobachtungen sind täglich dreimal auszuführen (alle 8 Stunden); die Ergebnisse werden tabellarisch zusammengestellt, und werden für die täglichen Beobachtungen monatlich graphische Zeichnungen in Kurvenform angefertigt.

Hinsichtlich der chemischen Analyse der Luft ist es bekannt, daß dieselbe ein mechanisches Gemenge ist, welches im wesentlichen aus 20 Volumen Sauerstoff und 80 Volumen Stickstoff besteht. Daneben enthält die Luft Kohlensäure und Ammoniak in wechselnden Mengen und ist mit Wasserdampf geschwängert. Der Kohlensäuregehalt normaler Luft beträgt 0,04—0,06%, der Ammoniakgehalt ist noch geringer. Wie weit die Luft vom Weltäther, welcher alle Elemente im vergasteten Zustande erhält, durchdrungen, ist unbekannt und nicht bestimmbar. Als verunreinigende Substanzen sind Staub, Kohle, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Sumpfgas, Schwefelwasserstoff anzusehen.

Eine vollständige Analyse der Luft wird vom Nahrungsmittel-Chemiker kaum verlangt werden. Es wird sich in den meisten Fällen ausschließlich um die Ermittlung der Kohlensäure (quantitativ), seltener um den (qualitativen) Nachweis anderer Gase handeln, zumal solche, wenn sie in schädlich wirkender Weise auftreten, bereits durch den Geruch wahrzunehmen sind. Wir wollen aber der Vollständigkeit halber die Methode zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes und daraus folgend die Berechnung des Stickstoffgehaltes nicht übergehen.

Die Bestimmung des Sauerstoffes und des Stickstoffes geschieht eudiometrisch. Das Eudiometer ist eine 70 cm lange, an einem Ende zugeschmolzene, 2 cm weite Glasröhre mit Millimetergraduierung. Als pneumatische Wanne wird ein von Glaswänden begrenztes Gefäß benutzt, dessen Boden mit einer Gummiplatte belegt ist. Seitwärts von der Wanne ist ein Ständer angebracht, welcher eine schräg liegende Holzrinne trägt, in welcher für gewöhnlich das Eudiometer ruht. Auf der andren Seite der Wanne befindet sich ein Gestell mit Arm, welcher bestimmt ist, das senkrecht aufgerichtete Eudiometer zu halten. Bei allen eudiometrischen Bestimmungen ist das Gas oder die Luft, welche untersucht werden soll, entweder vollkommen trocken oder vollkommen mit Wasserdampf gesättigt zu verwenden. Alle Beobachtungen sind auf 0° Temperatur oder 760 mm Barometerhöhe unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes (wenn mit feuchter Luft operiert wird) und des im Innern des Eudiometers veränderten

Luftdruckes (wenn das Niveau der Quecksilbersäule nicht mit dem Niveau des in der Wanne befindlichen Quecksilbers zusammenfällt) nach folgender Formel zu reduzieren:

$$V_0 = V \frac{273 \cdot (h - h' - w)}{(273 + t) \cdot 760},$$

in welcher

- $V_0$  das Volumen des Gases bei  $0^\circ$  und 760 mm,  
 $V$  das Gasvolumen im Eudiometer,  
 $h$  den Barometerstand,  
 $h'$  die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer,  
 $w$  die Tension des Wasserdampfes,  
 $t$  die Temperatur

bedeutet.

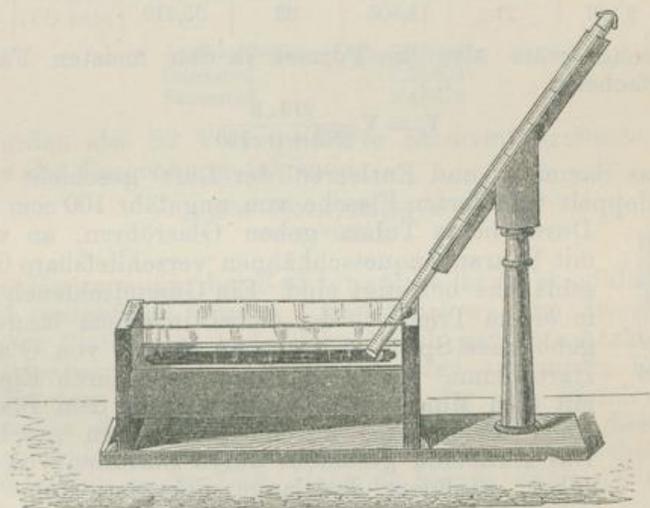


Fig. 128.  
Pneumatische Wanne.

Da der Ausdehnungskoeffizient für Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff zwischen  $0-100^\circ$  0,003 665 beträgt, so nimmt ein Volumen dieses Gases für jeden Grad über  $0^\circ$  um  $\frac{1}{273}$  des Raumes zu, welchen das Gas bei  $0^\circ$  erfüllt. — Durch Heben und Senken des Eudiometers läßt sich die Differenz zwischen äußerem und innerem Luftdrucke ausgleichen, so daß, wenn man für beide Quecksilberflächen das gleiche Niveau herstellt hat,  $h'$  nicht mehr zur Verrechnung zu kommen braucht. — Ebenso wird  $w$  nicht mit verrechnet, wenn die Luft vorher getrocknet wurde. Für mit Wasser gesättigte Luft wird der Wert für  $w$  aus nachstehender Tabelle<sup>1</sup> genommen und eingeführt.

<sup>1</sup> POGGENDORFFS *Annalen*. Bd. 61. S. 247.

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern						
0	4,525	11	9,751	22	19,675	33	37,473
1	4,867	12	10,421	23	20,909	34	39,630
2	5,231	13	11,130	24	22,211	35	41,893
3	5,619	14	11,882	25	23,582	36	44,268
4	6,032	15	12,677	26	25,026	37	46,758
5	6,471	16	13,519	27	26,547	38	49,368
6	6,939	17	14,409	28	28,148	39	52,103
7	7,436	18	15,351	29	29,832	40	54,969
8	7,964	19	16,345	30	31,602		
9	8,525	20	17,396	31	33,464		
10	9,126	21	18,505	32	35,419		

Sonach wäre also die Formel in den meisten Fällen zu vereinfachen:

$$V_0 = V \frac{273 \cdot h}{(273 + t) \cdot 760}$$

Das Sammeln und Entleeren der Luft geschieht mittels einer doppelt tubulierten Flasche von ungefähr 100 ccm Inhalt.

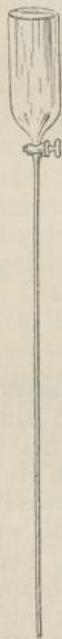


Fig. 129.  
Fälltrichter  
für Eudiometer-  
röhren.

Durch beide Tuben gehen Glasröhren, an welchen mit Schraubenquetschhähnen verschließbare Gummischläuche befestigt sind. Ein Gummischlauch endigt in einem Trichter, der andre in einem langen, mit gebogener Spitze versehenen Rohre von Glas oder Hartgummi. Das Füllen geschieht durch Einsaugen mit dem Munde oder Einblasen mit dem Blasebalg. Nach der Füllung werden die Röhren geschlossen. Das Entleeren geschieht durch Einfüllen von Quecksilber, nachdem das lange gebogene Rohr in das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer eingeführt ist. Die Füllung des Eudiometers mit Quecksilber geschieht durch einen mit langer, bis auf den Boden reichender Röhre versehenen und mit Hahn verschließbaren Trichter, so dass nirgends Luftblasen bleiben. Wo mit feuchtem Gas operiert werden soll, wird vor der Füllung ein Tropfen Wasser mittels eines langen Glasstabes vorsichtig auf den Boden des Eudiometers gelegt und dasselbe nun erst gefüllt. Nachdem die völlig gefüllte Röhre auf ihr Bett gebracht ist, geschieht die Einführung der Luft, und zwar so weit, dass etwa zwei Dritteile des Quecksilbers ausgetrieben werden, resp. durch Luft ersetzt erscheinen. Man wartet, bis der ganze Apparat nebst Inhalt Stubentemperatur angenommen hat, und bringt sodann das Eudiometer in durchaus senkrechte Stellung, indem man nach einem Fensterkreuz

oder dgl. visiert. Man hebt und senkt, bis das Quecksilber innen und außen gleich steht, mißt das Luftvolumen, notiert Temperatur und Barometerstand und reduziert. Nuncmehr schickt man eine an einem feinen Platindraht befindliche Kugel von Papiermaché, welche mit einer gesättigten Lösung des pyrogallussäuren Kalium durchtränkt ist, in die Höhe und läßt die Hauptmasse des Sauerstoffes von dieser absorbieren. Dasselbe wird nochmals wiederholt, um den Rest des Sauerstoffes fortzunehmen. Das bleibende Volumen wird als Stickstoff, das fehlende als Sauerstoff angesehen; ersteres ist selbstverständlich zu reduzieren. Sollen die in 1000 ccm Luft gefundenen Volume in Gewichtsmengen angegeben werden, so kommen folgende Momente zur Geltung. 1000 ccm wiegen bei 0° und 760 mm

Atmosphärische Luft	1,29366 g
Stickstoff	1,25456
Sauerstoff	1,43379

Würden also 82 Volumprocente Stickstoff gefunden sein, so wäre die Berechnung folgende:

$$1000 : 820 = 1,25456 : x$$

$$x = 1,00874 \text{ g}$$

Die Bestimmung der Kohlensäure kann ebenfalls eudiometrisch ausgeführt werden. Man führt zu dem Zwecke eine an langem Platindraht befindliche, frisch geglühte Ätzkalikugel ein. Diese wird bereitet, indem man den am untern Ende zu einem Knoten gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform von ca. 6 mm innerem Durchmesser legt und diese dann mit geschmolzenem Ätzkali vollgiefst. Man beläßt die Kugel die nötige Zeit in der Luft, zieht sie heraus, spült die kaliumkarbonathaltige Oberfläche mit Wasser ab, trocknet mit Glaswolle ab und führt sie nochmals ein, bis Volumabnahme nicht mehr stattfindet. Das verbleibende Gasvolumen wird reduziert (ohne Rücksicht auf Tension des Wasserdampfes) und der Gehalt an Kohlensäure aus der Differenz berechnet. Waren z. B. ursprünglich 70 ccm Luft vorhanden und nach der Absorption 66 ccm (beide Volume reduziert), so ist  $70 - 66 = 4$  ccm Kohlensäure vorhanden, oder prozentisch:

$$70 : 4 = 100 : (x = 5,7\%).$$

1000 ccm Kohlensäure bei 0° und 760 mm wiegen 1,97146, unter Grundlage welcher Notiz die Gewichtsmengen, wie oben angeführt, zu berechnen sind.

Wir erwähnen bei dieser Gelegenheit, daß zum Trocknen feuchter Gase Chlorcalciumkugeln verwendet werden, die in derselben Weise herzustellen sind, wie hier bei der Bereitung der Ätzkalikugeln beschrieben ist.

Für gewöhnlich wird jedoch die Kohlensäure der Luft titrimetrisch nach dem PETTENKOFERSCHEN Verfahren bestimmt. Man stellt sich zu dem Zwecke eine Lösung von reiner, über Schwefelsäure getrockneter Oxalsäure her, welche im Liter 2,8636 g enthält, und von welcher ein Kubikzentimeter einem Millimeter Kohlensäure entspricht. Ferner macht man eine Lösung von kristallisiertem, von ätzenden Alkalien durchaus freiem Barythydrat, welche 7 g (für sehr kohlenensäurereiche Luft 21 g) im Liter enthält, und stimmt den Wirkungswert derselben so ab, daß ein Kubikzentimeter (von der stärkern  $\frac{1}{3}$  Kubikzentimeter) von einem Kubikzentimeter der Säurelösung gesättigt wird. Bei der Feststellung des Titors dient Curcumapapier als Indikator. Die Sättigung ist perfekt, sobald ein Tropfen der Barythydrat- und Oxalsäurelösung auf Curcumapapier braune Ringe nicht weiter hervorruft.

Zur Ausführung der Bestimmung wird eine genau ausgemessene und ca. 6 l fassende, ganz trockene Flasche mit der kohlenensäurehaltigen Luft gefüllt. Man setzt 45 ccm der gewöhnlichen Barytlösung zu, verschließt mittels Glas- oder Gummistöpsels und schüttelt wiederholt und kräftig um. Nach ca. einer halben Stunde gießt man die trübe Flüssigkeit aus, läßt gut absetzen, nimmt 30 ccm der überstehenden Flüssigkeit heraus und titriert mit Oxalsäurelösung den nicht gebundenen Barytrest. Die gefundene Zahl veranderthalbfacht, von 45 in Abzug gebracht, ergibt als Differenz die vorhandenen Milligramme Kohlensäure für die angewandte Luftmasse. Bei der Berechnung ist die Luft zu reduzieren. Hätte man z. B. 6140 ccm Luft gehabt, so würden zunächst 45 ccm für die eingebrachte Barytlösung abzuziehen sein, bleiben 6095 ccm. Diese, bei  $-1^{\circ}$  und 752 mm Barometerstand reduziert, ergeben 5891 ccm. Hätte man für diese 6,7 mg Kohlensäure gefunden, so würden solche gemessen 3,3969 ccm entsprechen  $\left( \frac{1000}{1,97146} = 1 \text{ mg Kohlensäure} = 0,507 \text{ cmm} \right)$  oder pro Liter 0,576 ccm = 0,0576 Volumprozenten.

$$5891 : 1000 = 3,3969 : x.$$

Ein empirisches Verfahren zur approximativen Ermittlung der Kohlensäure hat Prof. LUNGE in Zürich angegeben. Nach demselben hält man eine Anzahl von Flaschen verschiedener Größe vorrätig, und zwar von 150, 200, 250, 300, 350 und 450 ccm Inhalt. Dieselben müssen gut gereinigt, getrocknet und mit Korkstöpseln verschlossen sein. Man füllt zunächst die größte Flasche durch einen kleinen Blasebalg direkt mit Luft, setzt 15 ccm klares, frisch gesättigtes Kalkwasser zu, schüttelt gut durch und beobachtet, ob Trübung eintritt. Eine hier eintretende Trübung würde einem Gehalte von

0,045—0,05 Volumprozent entsprechen, wie solcher in Garten- und Feldluft normal ist. Stubenluft, welche 0,06—0,07 Volumprozent enthält, würde das Kalkwasser in der zweitgrößten Flasche trüben. Trübt sich das Kalkwasser schon durch Schütteln mit 300 ccm Luft — der drittgrößten Flasche —, so würde das auf einen Gehalt von 0,08 Volumprozent hinweisen; ein solcher findet sich in Fabrik- und Schulluft. Der Inhalt der viertgrößten Flasche zeigt durch Trübung 0,010, der der fünften 0,012 und der der kleinsten 0,014—0,015 Volumprozent Kohlensäure an. Luft, welche über 0,08 Volumprozent Kohlensäure enthält, ist schlecht; enthält sie über 0,1 Volumprozent, so ist sie verdorben; längeres Verweilen in solcher Luft würde gesundheitsschädlich und lebensgefährlich sein.

Neuerdings hat LUNGE unter Beschreibung eines besondern, des minimetrischen Apparates ein andres genaueres Verfahren mitgeteilt. Eine Flasche von 50 ccm Inhalt ist mit einem Kork verschlossen (Fig. 130), durch welchen zwei Glasröhren gehen, eine bis fast auf den Boden des Glases, die andre bis dicht unter den Kork. Die kurze Röhre ist mittels eines langen Kautschukschlauches mit einem Gummiballon von 25 ccm Inhalt verbunden; über die längere Röhre ist außen ein Stückchen Gummischlauch gezogen. Ein kleiner Einschnitt am oberen Teile des langen Schlauches wirkt als Ventil, welches beim Andrücken des Ballons Luft austreten, aber nicht wieder eintreten läßt. Durch Auf- und Zudrücken des kleinen Schlauches erhält man dagegen ein Ventil, durch welches Luft eingesogen werden kann, die aber das Barytwasser (10 ccm 6 : 1000), womit die Flasche gefüllt ist, passieren muß. Man läßt zuerst unter jedesmaligem Umschütteln des Apparates soviel Ballons voll Luft durch die Flüssigkeit gehen, bis dieselbe stark getrübt ist, und ein auf dahinter gehaltenes Papier gezeichnetes Merkmal nicht mehr zu erkennen ist. Nach LUNGE entsprechen:

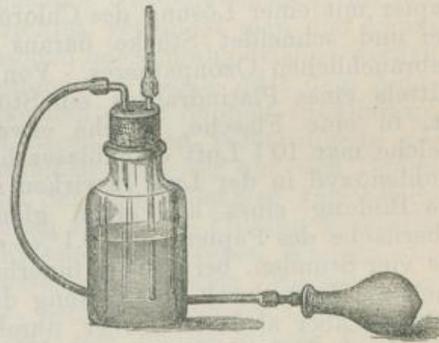


Fig. 130.  
LUNGEScher Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

4	Ballonfüllungen	einem	Gehalt	von	2,2	‰	CO <sub>2</sub>	in	der	Luft
6	"	"	"	"	1,5	"	"	"	"	"
8	"	"	"	"	1,1	"	"	"	"	"
10	"	"	"	"	0,88	"	"	"	"	"

12	Ballonfüllungen	einem	Gehalt	von	0,74 <sup>0/00</sup>	CO <sub>2</sub>	in	der	Luft
14	"	"	"	"	0,63	"	"	"	"
16	"	"	"	"	0,54	"	"	"	"
18	"	"	"	"	0,49	"	"	"	"

Um Ventile zu vermeiden, kann man den langen Schlauch mit einem Exhaustor verbinden und mittels desselben eine gemessene Quantität Luft durchsaugen.

Eine quantitative Bestimmung des Kohlenoxydgases in der Luft ist nur bei Anwesenheit grosser Quantitäten, und auch da nur annähernd genau zu ermitteln. Man füllt zu dem Zwecke das Eudiometer mit Luft, misst und reduziert, entfernt die Kohlensäure mit Ätzkali, misst und reduziert wieder, sodann den Sauerstoff mit pyrogallussaurem Kalium unter nochmaliger Reduktion und bringt sodann eine an langem Platindraht befindliche mit gesättigter Kupferchlorürlösung durchtränkte Kugel von Papiermaché hinein, welche man so lange darin verweilen läßt, bis weitere Volumabnahme nicht mehr stattfindet. Sodann wird sie herausgenommen und statt ihrer nochmals die Ätzkalikugel eingeführt, um die Salzsäuredämpfe zu binden. Danach wird reduziert und die Differenz berechnet. 1000 ccm Kohlenoxyd bei 0° und 760 mm wiegen 1,25456 g.

Kleine Mengen des Gases können, vorausgesetzt, daß weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak gegenwärtig sind, durch Palladiumchlorür erkannt werden. Man trinkt Fließpapier mit einer Lösung des Chlorürs (0,2 mg : 100 ccm), trocknet und schneidet Stücke daraus von Form und Gröfse des gebräuchlichen Ozonpapieres. Von diesem Papier bringt man mittels eines Platindrahtes ein Stück, nachdem es befeuchtet ist, in eine Flasche, welche etwas Wasser enthält, und in welche man 10 l Luft eingeblasen hat, und verkorkt sie. 0,5<sup>0/00</sup> Kohlenoxyd in der Luft bewirken schon nach einigen Minuten die Bildung eines schwarzen glänzenden Häutchens an der Oberfläche des Papiers; bei 0,1<sup>0/00</sup> entsteht dasselbe nach zwei bis vier Stunden, bei 0,05<sup>0/00</sup> innerhalb 24 Stunden. — Man kann auch die Luft durch eine Lösung des Palladiumchlorürs leiten, läßt sie aber alsdann vorher durch verdünnte Schwefelsäure und durch Bleiessig gehen, um Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu beseitigen. Übrigens hat Fodor ein Verfahren zur quantitativen Ermittlung des Kohlenoxydgases gegeben.<sup>1</sup>

Um selbst kleinste Mengen dieses Gases qualitativ zu ermitteln, bedient man sich der von C. H. WOLFF<sup>2</sup> veröffentlichten Methode. Dieselbe geht davon aus, daß das Gas auf kleine Mengen von verdünntem Blute übertragen, hier reduziert, so zur spektroskopischen Beobachtung gebracht wird. — Auch das Blut der

<sup>1</sup> *Corresp.-Bl. d. Vereins anal. Chem.* 1880. S. 141.

<sup>2</sup> *Dass.* 1880.

durch Kohlenoxyd Erstickten ist auf diese Weise zu prüfen. WOLFF beschreibt die Anwendung seines Apparates folgendermaßen. In dem eingezogenen Teil bei *d* wird von oben ein kleiner Bausch Glaswolle eingeführt, lose eingedrückt und alsdann der übrige Teil des Rohres bis *f* mit mälsig feinem Glaspulver angefüllt. Das Pulver habe die Feinheit von mittelfeinem Schießpulver, werde von allem feineren Staube abgesiebt, mit Salzsäure digeriert, auf das sorgfältigste ausgewaschen und getrocknet. Das Glaspulver wird von oben mit Wasser befeuchtet, das überschüssige Wasser mittels der Wasserluftpumpe bei *e* abgesogen und bei *c* entfernt. Darauf werden 2 ccm auf  $\frac{1}{40}$

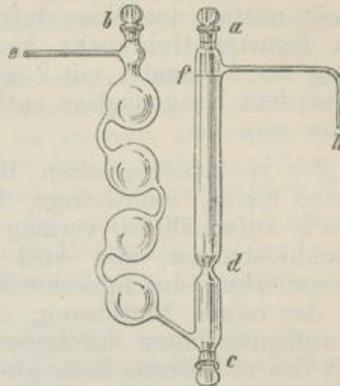


Fig. 131.  
WOLFFScher Apparat zur Bestimmung  
von Kohlenoxyd im Blute.

verdünntes Blut mit einer Pipette von oben auf das feuchte Glaspulver getropft, und wird durch leichtes Blasen mit dem Munde bei *h*, nach Schluß von *a*, eine gleichmäßige Durchdringung und Färbung der feuchten Glaspulverschicht bis zur Glaswolle bewirkt. So vorgerichtet, verbindet man den Apparat, jenachdem 10 l Luft durchsogen oder durchgetrieben werden sollen, *e* oder *h* mit der betreffenden Flasche oder dem Aspirator. Zur Füllung bedient man sich einer doppelt tubulierten, 10 l fassenden Flasche, durch deren Tuben rechtwinkelig gebogene Röhren gehen, von welchen eine bis auf den Boden reicht und die beide mit durch Schraubenklemmer verschließbaren Gummischläuchen versehen sind. Die Füllung geschieht durch Abziehen des in der Flasche enthaltenen Wassers, die des Gases durch Zufließenlassen von neuem Wasser. Der Luftstrom ist mit Hilfe der Schraubenquetschhähne so zu regeln, daß durchschnittlich 1000 ccm binnen 20—25 Minuten den Apparat passieren. Um die Gaspassage besser beobachten zu können, werden, nachdem das Glas mit Blutwasser getränkt, bei *b* zwei bis drei ccm Wasser hineingegeben, die nach Beendigung des Versuches bei *c* wieder abgelassen werden. Sind 10 l Luft durch den Apparat gegangen, so wird zunächst der Stöpsel *c* geöffnet, um das Sperrwasser abzulassen, darauf unter *c* ein kleines Reagensglas gestellt, welches für den Raum von 3 ccm eine Marke trägt, und alsdann bei *a* nach Entfernung des Stöpsels langsam mit einer Pipette reines Wasser eingetropft. Dasselbe verdrängt allmählich die Blutlösung aus der Glaspulverschicht, und wird die Deplazierung fortge-

setzt, bis die Flüssigkeit die am Reagensglas befindliche Marke erreicht hat. Nach Entfernung des Reagensglases deplaziert man weiter zur Reinigung des Glases, saugt die letzte Feuchtigkeit mittels der Wasserluftpumpe ab und stellt den Apparat zum ferneren Gebrauche zurück. Bei ursprünglicher Beschickung des Apparates mit 2 ccm auf  $\frac{1}{40}$  verdünntem Blut haben die in dem Reagensglase enthaltenen 3 ccm jetzt die Konzentration von  $\frac{1}{60}$ .

Zur spektroskopischen Beobachtung wird die Flüssigkeit in eine kleine, rechteckige, flache Flasche gefüllt, welche ca. 1,5 ccm aufzunehmen vermag und mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbar ist, und wird mit einem Tropfen Schwefelammoniumlösung durchgeschüttelt. Ein zweites Fläschchen wird mit der reinen Blutlösung, die ebenfalls mit einem Tropfen Schwefelammonium durchgeschüttelt wird, gefüllt. Bekanntlich zeigt das reduzierte Hämoglobin im reinen Blute nur einen breiten Streifen im Gelb, während Kohlenoxydhämoglobin, einerlei ob in saurer oder alkalischer Lösung oder reduziert, überall zwei breite Bänder im Gelb hervorruft. Der eine Streifen des reduzierten Hämoglobins liegt genau dort, wo zwischen den beiden Streifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins das Gelb hervortritt. Die Beobachtung selbst wird mittels eines empfindlichen Taschen-Spektroskops ausgeführt (siehe Mutterkorn). Es sind auf diese Weise noch 0,03 Volumprozent nachzuweisen.

Hinsichtlich der Herrichtung und Aufbewahrung der Blutlösung gibt C. H. WOLFF folgende Anweisung. Man vermische defibriniertes Blut mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Boraxlösung, hebe diese Mischung auf und versetze beim jedesmaligen Gebrauche 1 ccm derselben mit 19 ccm Wasser, um die vorgeschriebene Verdünnung auf  $\frac{1}{40}$  zu erreichen.

Zur quantitativen Bestimmung von Grubengas braucht man ein mit eingeschmolzenen Elektroden versehenes Eudiometer. Man füllt ca. ein Drittel desselben mit der gashaltigen Luft, reduziert und füllt ein zweites Drittel mit Sauerstoff. Nunmehr wird vorhandene Kohlensäure durch eine in die Höhe geschickte Ätzkalikugel entfernt, die Differenz notiert und reduziert, sodann die Röhre fest gegen die Gummiplatte geprefst und der Funke durchgelassen. Danach wird zur Entfernung des neben Kohlensäure entstandenen Wasserdampfes eine Chlorcalciumkugel und nach Entfernung dieser eine Ätzkalikugel in die Röhre geschickt, um die Kohlensäure zu binden. Da die aus der Verbrennung des Grubengases stammende Kohlensäure denselben Raum einnimmt, den vorher das Grubengas selbst einnahm, so ist nunmehr aus der Differenz der Volume vor und nach dem Verbrennen die vorhanden gewesene Menge des

erstern ersichtlich. 1000 ccm Grubengas bei 0° und 760 mm wiegen 0,7168 g.

Zur Bestimmung des in der Luft vorhandenen, dieselbe verunreinigenden Leuchtgases wird zwischen dem Eudiometer und dem Gefäße, aus welchem die Luft entleert wird, eine mit Bleiessig gefüllte Waschflasche eingeschaltet, um gleichzeitig vorhandenes Ammoniak zurückzuhalten. Nachdem so das Eudiometer wie gewöhnlich bis zu zwei Dritteln gefüllt ist, wird reduziert, die Kohlensäure durch Ätzkali entfernt und nun eine mit konzentrierter Schwefelsäure durchtränkte Koks-kugel in die Röhre geführt, um die schweren Kohlenwasserstoffe zu binden. Nach geschehener Reduktion ist der Leucht-gasgehalt seinen wesentlichsten Bestandteilen entsprechend aus der Differenz ersichtlich.

Ist Ammoniak in größeren Mengen vorhanden, so offenbart sich dasselbe ebenso wie das Leuchtgas und der Schwefelwasserstoff schon durch den Geruch. Die quantitative Ermittlung ist derart auszuführen, daß man durch einen mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat ein größeres Quantum (1 cbm) Luft mittels eines Aspirators durchsaugen läßt, eindampft, mit Platinchlorid fällt und als Platinsalmiak bestimmt. Man hat in New-York 1878 während einer Ruhrepidemie (gelbes Fieber) die Luft der Krankenhäuser auf freies und Albuminoidammoniak (aus stickstoffhaltigen organischen Keimen herrührend) untersucht und gefunden, daß dieselbe während der Epidemie mit letzterem beladen war; mit der Abnahme, resp. dem Aufhören der Epidemie verschwand der Gehalt an Albuminoidammoniak.<sup>1</sup> Die Prüfung auf Ammoniak wurde nach der Methode von WANKLYN, CHAPMAN und SMITH ausgeführt (s. Wasser).

Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Luft dürfte in den meisten Fällen überflüssig sein, da einmal der Gehalt sehr schnell zu wechseln pflegt, oft nur vorübergehend vorhanden ist, und weil Luft, die überhaupt soviel Schwefelwasserstoff enthält, daß er durch den Geruch wahrnehmbar ist, unter allen Umständen als verdorben und gesundheitsschädlich anzusehen ist. Die quantitative Gehaltsbestimmung würde dadurch geschehen können, daß man ein gemessenes, größeres Luftquantum durch eine Lösung von Jod in Jodkalium, deren Volumen und Titer bekannt ist, leitet und das schließlich nicht in Jodwasserstoff übergeführte, unzersetzt vorhandene Jod mit unterschwefligsaurem Natron zurück titriert; auch durch Überleiten einer gemessenen Luftmenge über trockenen Kupfervitriolbimsstein oder über frisch gefälltes Eisenoxydhydrat; die Absorption ist eine vollständige und gibt die

<sup>1</sup> *Journ. of Amer. Chem. Soc.* Bd. 1. No. 7. S. 263.

Gewichtszunahme die Menge des vorhandenen Gases direkt an. Die qualitative Prüfung geschieht durch Einleiten der Luft in Bleizuckerlösung, in welcher Schwefelwasserstoff eine entsprechende Schwärzung hervorruft.

Der Wassergehalt der Luft wird durch die neuern Hygrometer ebenso genau festgestellt, wie durch das Hinwegleiten einer größern Luftmenge (0,5—1 cbm) über frisch ge- glühtes Chlorcalcium und Ermittlung von dessen Gewichtszunahme.

Giftige Gase, Chlor, schweflige Säure, Hüttenrauch können namentlich der Vegetation sehr schädlich werden, treten aber als Spezialitäten nur in industriellen Gegenden auf und pflegen hier von besonders geschulten Technikern näher bestimmt zu werden.

Die mikroskopische Prüfung der Luft hat den Zweck, die in ihr vorkommenden organisierten Körper (Bakterien) und mechanischen Verunreinigungen (Staub, Kohle, Fasern) zu ermitteln. Das Sammeln dieser Körper geschieht mittels mit Glycerin bestrichener, durchlöcherter Platten, durch die größere Quantitäten Luft hindurchgetrieben werden. Unter Umständen können auch Regentropfen, anderseits gesammelter Staub direkt zur Beobachtung benutzt werden. Die unter einem Gesichtsfelde beobachteten deutlich charakterisierten Stoffe werden gezählt und hiervon möglichst unbegrenzte Wiederholungen gemacht.

## W a s s e r.

Die Untersuchung des Trinkwassers ist mit der fortschreitenden Entwicklung der wissenschaftlichen Hygiene in ein neues Stadium getreten, insofern die chemische Analyse als unmaßgeblich, die mikroskopische Prüfung aber als wenig einflussreich auf die Beurteilung des Wassers angesehen wird.<sup>1</sup> Man geht davon aus, dass mit Rücksicht auf die verschiedene Beschaffenheit des Bodens, sowohl hinsichtlich der vom Grundwasser durchströmten Schichten, wie auch hinsichtlich der Durchlässigkeit für atmosphärische Niederschläge, die Beschaffenheit des Wassers selbst eine so verschiedenartige sein könne

<sup>1</sup> WOLFFHÜGEL, Vortrag, gehalten in der 10. Versammlung des d. Vereins f. öffentliche Gesundheitspflege in Berlin am 16. Mai 1883. *Repert. anal. Chem.* Bd. III. S. 217.

und müsse, daß sogenannte „Grenzzahlen“, soweit sie sich auf die Einzelbestandteile des Wassers beziehen, keinen Wert (höchstens noch einen historischen), Zahlen überhaupt, und zwar soweit sie nach übereinstimmender Methode ermittelt worden sind, ausschließlich einen vergleichenden Wert haben können. Es ist ferner durch nichts festgestellt, daß ein hoher, über die alten Grenzzahlen hinausgehender Gehalt an Salzen nachteilige Wirkung auf die Gesundheit der Genießenden auszuüben vermöge, was um so erklärlicher ist, als dieselben Salze in weit größerer Menge fast mit allen Nahrungsmitteln konsumiert werden. Wenn weiter Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure in Trinkwasser als Zeichen für einen „siechen“ Zustand des Bodens gehalten wird, so ist doch stets im Auge zu behalten, daß einmal die Bilanz dieser Stoffe als End- und Umsetzungsprodukte unter den verschiedensten, in einen einheitlichen Gesichtspunkt überhaupt nicht zusammenfassbaren Bedingungen stattfinden kann, und daß man überall vollendeten Prozessen gegenüber steht, von denen weder Zeit, noch Art, noch mitwirkende Teile bekannt sind, daß jedoch noch niemals beobachtet worden ist, daß die genannten Endstoffe als Krankheitserreger fungiert oder sonst nachteilig auf das Wohlbefinden der Genießenden eingewirkt hätten. Ganz dasselbe gilt von den im Wasser enthaltenen organischen Bestandteilen. Von hygienischem Interesse würde der Fund von pathogenen Stoffen sein, besonders wenn ein bestimmter Kausalnexus zwischen diesen und Infektionskrankheiten nachgewiesen werden könnte.

Anders verhält es sich mit der Beurteilung des Trinkwassers vom Standpunkte der praktischen Gesundheitspflege aus. Diese hat dafür zu sorgen, daß jedermann in seiner Gemeinde ein wohlschmeckendes und appetitliches Trinkwasser jederzeit zu Gebote stehe. Man wird auch hier mit Annahme von Grenzzahlen nicht weit kommen, wenn man nicht die allgemeine Bodenbeschaffenheit mit in Betracht zieht. Deshalb ist es Pflicht des Chemikers, sich über die örtlichen Verhältnisse, in denen er lebt oder wirken soll, genau zu informieren, um zunächst ein Urteil darüber zu gewinnen, wie den örtlichen und Bodenverhältnissen entsprechend das Brunnen-(Boden-)wasser im allgemeinen beschaffen ist, resp. beschaffen sein kann. Insbesondere gilt die Chlorbestimmung als ein vorzügliches Mittel, festzustellen, ob Zufluß von Abgangsstoffen stattgefunden habe oder nicht, zumal wenn Wasser von bebautem und unbebautem Terrain gleichzeitig untersucht wird; es läßt sich auch nach dem Chlorgehalt unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse der Grad der Güte resp. der Reinheit andern Brunnen gegenüber feststellen. Aufser den häuslichen Abgangsstoffen sollen aber auch sonst animalische und

exkrementelle Stoffe nicht im Wasser vorhanden sein, welches zum Trinken benutzt wird. Selbstverständlich dürfen auch industrielle Etablissements von ihren Abgängen nichts in Brunnen dringen lassen, wie denn fremde Zuflüsse aller Art durchaus abgeschlossen sein müssen. Infiltrationen von Jauchengruben oder sonstigen Schmutzquellen (Schlächtereien, Gerbereien u. s. w.) geben sich durch das unappetitliche Aussehen und den Geschmack des Wassers zu erkennen. Ein vorzügliches Beweismittel dafür, ob eine Jauchenquelle die Ursache der Infiltration ist, bietet das Lithiumchlorid dar, welches, in Brunnen in nicht nachweisbaren Mengen vorhanden, nach geschehener Infiltration durch die Spektralanalyse zu ermitteln ist. In manchen Fällen leistet auch das Fluorescein (nicht zu wenig) für derartige Zwecke gute Dienste; es hat den Vorzug vor andern Teerfarben, daß es nicht so leicht vom Boden zurückgehalten wird. Infiltriertes Fluorescein erteilt dem Wasser eine gelbgrüne Färbung. — Im allgemeinen kann jedes Wasser, was klar und wohlschmeckend ist, als zum Trinken geeignet bezeichnet werden.

Immerhin werden Fälle genug übrig bleiben, in denen man zur chemischen Analyse Zuflucht nehmen wird, und keineswegs sind alle Sachverständigen damit einverstanden, daß alle Ergebnisse derselben incl. der Grenzzahlen in die Rumpelkammer zu werfen seien. Wir wenden uns somit der praktischen Seite zu, unter Zugrundlegung der bisher gemachten Erfahrungen.

Die Wässer, welche als Trinkwasser zur Untersuchung kommen, sind entweder Quell- oder Brunnenwasser. Ersteres entstammt meist felsigem Gestein, dringt aus tiefern Erdschichten empor und tritt der Oberfläche mehr oder weniger nahe zutage. Letzteres ist dasjenige Wasser, welches, sei es in Form von Niederschlägen oder Gebrauchswasser, die Erdschicht von oben nach unten durchdringt und sich dort, mehr oder weniger filtriert oder mit verunreinigenden Stoffen beladen, als Grundwasser ansammelt. Dort, wo eine ergiebige Quelle eingefalst ist, so daß das Wasser gehoben werden kann, wird dasselbe auch als Quell-, nicht als Grund- oder Brunnenwasser im gewöhnlichen Sinne, zu bezeichnen sein.

Fließendes Wasser bildet sehr oft den Gegenstand eingehender Untersuchungen, insofern vielfach dessen Brauchbarkeit für Herstellung einzelner Nahrungsmittel (Bier), anderseits seine Brauchbarkeit für technische Zwecke (als Waschwasser, Bleichwasser, Kesselspeisewasser) und schließlich der Grad seiner Verunreinigungen (durch Färbereien, Bleichereien, Wäschereien, Stärkefabriken und Kanalisation) ermittelt werden soll.

Zur Beurteilung eines Trinkwassers sind folgende Momente maßgebend.

Gutes Wasser muß klar, farb- und geruchlos sein, muß erfrischend schmecken, darf zur Hälfte eingedampft, weder sauer, noch alkalisch reagieren, soll in der Tiefe des Brunnens nur geringe Temperaturschwankungen erkennen lassen, darf keine organisierten Stoffe, kein Ammoniak, keine salpetrige Säure (Verwesungsprodukte) und nur Spuren von Salpetersäure enthalten. Es darf nur eine geringe Quantität von (organischen) Stoffen vorhanden sein, welche durch übermangansaures Kali zu oxydieren sind. Es darf keine größeren Mengen von Chlorverbindungen und schwefelsauren Salzen enthalten und soll nicht übermäßig hart sein, namentlich nicht größere Mengen von Magnesiumsalzen enthalten.

Was die Aufstellung von Grenzzahlen anbelangt, so erhielt E. REICHARDT (*Grundlagen zur Beurteilung der Trinkwasser*) für je 100 l Wasser folgende Zahlen:

In der	Härte	Gesamt-Rückstand	Organische Substanzen	Salpeter-Säure	Chlor	Schwefel-säure	Kalk	Magnesia
Granitformation .....	4,35	10,15	0,81	0	0,15	0,58	2,84	1,08
Melaphyrformation ....	9,31	16,0	1,92	0	0,84	1,71	6,16	2,25
Basaltformation .....	6,08	15,0	0,18	0	Spur	0,34	3,16	2,80
Thonstein - Porphyrfor- mation .....	0,81	2,50	0,80	0	0	0,34	0,56	0,18
Thon-Schieferformation	3,39	10,7	1,38	0,05	0,59	1,02	2,57	0,59
Bunten Sandsteinforma- tion .....	10,50	30,0	0,91	0,40	0,32	0,34	9,52	0,72
a. bei Meiningen .....	7,84	19,0	0,40	Spur	0,89	2,75	3,92	2,80
b. bei Gotha .....	1,50	9,0	0,26	0	0,75	0	1,00	0,36
c. bei Rudolstadt .....	16,95	32,5	0,90	0,021	0,37	1,37	12,90	2,90
Muschelkalk .....	23,10	41,8	0,53	0,23	Spur	Spur	14,0	6,50
do. dolomitisch .....								
Hieraus ergeben sich für ein Normalwasser:								
a. Mittelwerte .....	8,38	18,66	0,81	0,07	0,39	0,754	5,66	2,02
b. Grenzwerte .....	1 bis 23	2,5 bis 42	0,3 bis 1,92	0 bis 0,4	0 bis 0,9	0 bis 2,75	0,6 bis 14	0,18 bis 6,5

Es betrifft dieser Befund ausschließlich Quellwasser. Für gewöhnliches Brunnenwasser sind von verschiedenen Seiten die nachstehenden Zahlen vorgeschlagen worden, von welchen man unter Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse immerhin Gebrauch machen kann, ohne sich übermäßig daran zu binden.

Substanzen	KUBEL & TIEMANN	E. REICHARDT	FERD. FISCHER
	Milligramme		
1 Liter Wasser darf enthalten:			
Salpetersäure .....	5— 15	4	27
Chlor .....	20— 30	2— 8	35,5
Schwefelsäure .....	80—100	2—6,3	80
Kalk .....	112	180	112
Magnesia .....	40		40
Gesamthärte .....	16	18	16,8
Abdampfungsrückstand ..	500	500	500
Organische Substanz .....	50	10—50	50

Es liegt auf der Hand, daß die Prüfung des Wassers in vielen Fällen vereinfacht werden kann. Hat man die Abwesenheit von lebenden Organismen und von Fäulnisprodukten konstatiert, hat das Wasser 15—20° Härte und hinterläßt es einen Abdampfrückstand, welcher 0,2—0,5 g pro Liter beträgt, so kann man sich in der Regel alle weiteren Arbeiten sparen. Enthält ein Wasser einzelne Bestandteile in größern Mengen, als die Grenzzahlen angeben, entspricht aber sonst den allgemeinen Anforderungen, so mag man es ebenfalls für brauchbar erklären. Ammoniak und salpetrige Säure dürfen unter keinen Umständen vorhanden sein.

Die Fällung des Wassers geschehe in gut gereinigte Flaschen, welche nochmals mit dem fraglichen Wasser selbst nachzuspülen sind. Man schöpfe nie aus Reservoirs, sondern entnehme Leitungswasser der Leitung direkt, Brunnenwasser, nachdem das im Brunnenrohre befindliche Wasser ausgepumpt worden ist. Bei frischgegrabenen Brunnen enthält das Wasser oft lehmige und sandige Substanzen. Man läßt diese erst vollständig absetzen und untersucht nur das völlig geklärte und filtrierte Wasser.

Die Prüfung auf Färbung, Geruch und Geschmack ist individueller Natur. Die Färbung erkennt man am besten dadurch, daß man ein Becherglas voll Untersuchungswasser, ein zweites voll destilliertes Wasser gießt, beide nebeneinander auf weißes Papier stellt und nun von oben hineinsieht. Von Gerüchen prägen sich, besonders bei gelindem Erwärmen, Modergeruch, Ammoniak, Leuchtgas und Schwefelwasserstoff ziemlich deutlich aus; mancher riecht aber nichts. Von Geschmack ist noch weniger zu sagen, da es Leute gibt, die in Jahren keinen Tropfen Wasser über die Lippen bringen, und denen daher das Unterscheidungsvermögen für hartes und weiches, gut- und schlechtschmeckendes Wasser durchaus abgeht. Wasser soll, frisch geschöpft, nicht fade und widerlich schmecken, sondern soll eine gewisse kleine Menge Kohlensäure gelöst

enthalten. Uns wurde vor einiger Zeit ein Wasser überbracht, welches ausgeprägt nach Rhabarber schmeckte. Das Wasser nahm seinen Lauf durch einen Park und durchrieselte die Wurzeln zahlloser Gewächse; man erhielt durch Ableiten der Quelle ein gutes, geschmackloses Wasser.

Der Gesamttrockenrückstand wird durch Abdampfen von 500 ccm Wasser bestimmt. Man erhitzt die kleine Schale zuerst über freiem Feuer mit untergelegtem Drahtnetz, dann im Wasserbade, zuletzt im Trockenkasten bis zur Gewichtskonstanz. Das Verdampfen des Wassers wird einerseits befördert, anderseits wird die Flüssigkeit vor Staub geschützt dadurch, daß man einen Trichter über die Schale stürzt, so daß das kondensierte Wasser an den innern Wänden rings um die Schale ablaufen kann. Man wähle eine dünne Porzellanschale, besser eine Platinschale von 6—8 cm Durchmesser, und ersetze das verdampfende Wasser successive durch neue Mengen. Ist Gewichtskonstanz eingetreten, wird über Schwefelsäure erkalten gelassen und gewogen. Ein guter Wasserrückstand ist weißgrau, kaum gelblich gefärbt. Wird er beim Glühen braun oder schwarz, so sind organische Substanzen darin enthalten, die, wenn sie stickstoffhaltig sind, einen unangenehmen Geruch nach verbrennenden Haaren verbreiten und beim Zusatz von Natronkalk Ammoniak entwickeln (Nebelbildung bei der Annäherung von Salzsäure; alkalische Reaktion auf feuchtes Curcumapapier).

Organische Substanz ist der Sammelname für diejenigen Stoffe im Wasser, welche durch übermangansaures Kali oxydiert werden, resp. dasselbe selbst reduzieren. Man nimmt an, daß 5 Teile dieser Substanzen (als homogenes Etwas gedacht) 1 Teil Chamäleon zu reduzieren vermögen, resp. durch letzteres oxydiert werden. Die Ausführung geschieht nach KUBEL. Man braucht zu dem Zwecke eine  $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäurelösung (0,63 g im Liter) und eine mit derselben titrierte Chamäleonlösung (0,32 g im Liter). Um den Titer festzustellen, werden 100 ccm destilliertes Wasser mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und zum Sieden erhitzt. Man läßt aus einer mit Glashahn versehenen Bürette 5 ccm der Chamäleonlösung zufließen, erhitzt noch kurze Zeit und läßt, nachdem das Becherglas vom Feuer genommen, 10 ccm der Oxalsäurelösung zufließen. Endlich wird die entfärbte Flüssigkeit tropfenweise mit soviel Chamäleonlösung versetzt, bis deutliche, dauernde Rötung eintritt. Man notiert die verbrauchten Kubikzentimeter, welche 3,16 mg übermangansaures Kali enthalten (mit 0,8 mg zur Wirkung gelangendem Sauerstoff) und 6,3 mg Oxalsäure entsprechen, welche in 10 ccm gelöst waren und zu Kohlen-säure oxydiert worden sind. — Bei der Prüfung von Trinkwasser wird in derselben Weise verfahren. Man vermischt 100 ccm des-

selben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und mit soviel von der titrierten Chamäleonlösung, daß es stark gerötet erscheint, kocht (die Rötung darf beim Kochen nicht verschwinden), entfernt vom Feuer, setzt 10 ccm Oxalsäurelösung und darauf soviel Chamäleon zu, bis dauernde deutliche Rötung eintritt. Die Berechnung geschieht nach folgender Formel:

$$k - k' \cdot \frac{0,063}{k'} = x,$$

in welcher  $x$  diejenige Menge übermangansaures Kali bedeutet, welche zur Oxydation der in 1 l Wasser enthaltenen organischen Substanz erforderlich ist,  $k$  die Gesamtmenge,  $k'$  die zur Oxydation der 10 ccm Oxalsäurelösung verbrauchte Menge Chamäleonlösung. Die Berechnung vereinfacht sich, wenn man die Lösungen so stellt, daß genau gleiche Teile einander entsprechen.

Die Härte wird in Graden ausgedrückt. Diejenigen Einheiten von Kalk (CaO) oder äquivalenten Mengen von Magnesia, welche in 100000 Teilen Wasser enthalten sind, werden in Deutschland als Härtegrade bezeichnet, während in Frankreich die in 100000 Teilen Wasser enthaltenen Einheiten von kohlen-

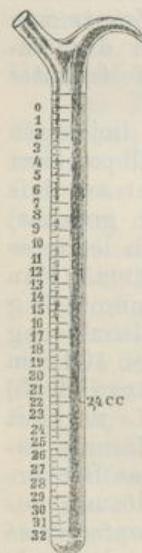


Fig. 132.  
Hydrotimeter.

saurem Kalk als Härtegrade bezeichnet werden (Verhältnis: 0,56 : 1). Unter Gesamthärte versteht man die Härte des rohen Wassers, unter permanenter Härte diejenige des anhaltend (mindestens eine halbe Stunde unter stetem Ersatz des verdampfenden Wassers) gekochten und mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen zurückgebrachten und filtrierten (von Bikarbonaten der Erdmetalle befreiten) Wassers; die Differenz wird als temporäre Härte bezeichnet. Man ermittelt die Härte auf gleiche Weise im rohen und im abgekochten Wasser mittels titrierter Seifenlösung und des Hydrotimeters. Schüttelt man Lösungen der neutralen Salze der Erdalkalien mit Seifenlösung, so werden jene als fettsaure Salze ausgeschieden, während das Alkali der Seife an deren Stelle tritt, und es erfolgt erst dann eine Schaumbildung, wenn sämtliche Erdmetalle ausgefüllt sind. Man wendet die Methode von BOUTRON und BOUDET an und verwendet dazu eine Seifen-

lösung, von der 23 Hydrotimetergrade 8,8 mg kohlen-sauren Kalk (oder das entsprechende Äquivalent eines andren neutralen Erdalkalisalzes) in 40 ccm wässriger Lösung zersetzen und danach Schaumbildung bewirken. (Titrierte Lösungen aller Art sind käuflich zu haben bei TH. SCHUCHARDT in Görlitz und bei H. TROMMSDORF in Erfurt.)

Zur Ausführung wird eine mit Glasstöpsel versehene Flasche, welche für den Raum von 10, 20, 30 und 40 ccm mit Teilstrichen versehen ist, bis zum obersten Teilstrich mit Wasser gefüllt; dazu tröpfelt man Seifenlösung aus dem Hydrotimeter, schüttelt nach jedesmaligem Zutropfen kräftig um und fährt so fort, bis ein dichter, minutenlang bleibender Schaum auf der Oberfläche entsteht. Wasser, welches über 30 Grade hart ist, wird nur bis zum zweiten Teilstrich (20 ccm) eingefüllt und bis zum obersten Teilstrich (40 ccm) mit destilliertem Wasser verdünnt; das Resultat wird verdoppelt. Die Anzahl der gefundenen französischen Grade wird mit 0,56 multipliziert, um sie auf deutsche Grade überzuführen.

Eine größere Menge (1 l) Wasser wird unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne eingedampft, um Kieselsäure unlöslich zu machen. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, Kieselsäure abfiltriert. Das Filtrat wird erst mit Ammoniak übersättigt, dann schwach mit Essigsäure angesäuert, darauf mit Oxalsäure gefällt. Das oxalsäure Calcium wird heifs abfiltriert, getrocknet, unter Zusatz von Ammonkarbonat schwach geglüht (nicht mehr, als dafs der Boden des Tigels rot erscheint) und nach dem Erkalten gewogen. ( $1\text{CaCO}_3 = 0,56\text{CaO}$ .) Glüht man stärker vor dem Gebläse (Weifsglut), so kann man das Calciumoxyd direkt wägen. — Dem Filtrat wird mehr Ammoniak zugesetzt, alsdann die Magnesia mit Natriumphosphatlösung ausgefällt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. ( $1\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,180\text{MgO}$ .) —

Minder genau findet man den Gehalt an Magnesia aus der Gesamthärte (deutsch) des Wassers, indem man von der Zahl der entsprechenden Grade die für den Kalk gefundene Zahl abzieht und die Differenz mit  $\frac{5}{7}$  multipliziert.

Die Schwefelsäure bestimme man stets gewichtsanalytisch. 300 bis 400 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und heifs mit sehr verdünnter Chlorbaryumlösung gefällt, wobei ein großer Überschufs des Fällungsmittels möglichst zu vermeiden ist. Man läfst absetzen, dekantiert, kocht und wäscht den Niederschlag wiederholt mit heifsem, destilliertem Wasser aus, sammelt, trocknet, glüht etwa 10 Minuten lang und wägt. Das Gewicht des Niederschlages, mit 0,3433 multipliziert, ergibt den Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure, welcher dann leicht auf 1 l zu berechnen ist. Wasser, welches sehr geringe Mengen schwefelsaurer Salze enthält, ist entsprechend zu konzentrieren.

Das Chlor wird titrimetrisch mit salpetersaurer Silberlösung (17 g im Liter) bestimmt, wobei chromsaures Kalium als Indikator dient. 50 ccm Wasser werden mit 2—3 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung des neutralen chromsauren Kalis versetzt und dazu aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilten Burette  $\frac{1}{10}$ -

Normal-Silberlösung zugelassen, bis der entstehende, anfangs weisse Niederschlag bleibend rot wird. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter Silberlösung mit 0,071 multipliziert, ergibt die in 1 l Wasser vorhandene Menge Chlor (durch Multiplikation mit 0,117 wird der Gehalt an Chlornatrium direkt gefunden). Eine genaue Bestimmung des Chlors ist unerlässlich. Man hat hierbei jedoch zu berücksichtigen, dass oft Leute Salz und Steinkohle in die Brunnen werfen, um das Wasser zu verbessern, und demnach seine Mafsregeln zu treffen.

Die Salpetersäure wird nach einer modifizierten Methode von MARX bestimmt. Man braucht hierzu eine Indigolösung, von welcher 5 ccm genügen, 5 ccm Kaliumnitratlösung (0,0962 g : 1 l) nebst 5 ccm Schwefelsäure meergrün zu färben. Zu dem Zweck zerreibt man 1 g reines Indigotin mit 20—30 g reiner Schwefelsäure, lässt 24 Stunden im Laboratorium stehen und gießt unfiltriert in 1,5 l Wasser. Nach dem Absetzen wird filtriert und das Filtrat soweit verdünnt, dass es der oben bemerkten Anforderung entspricht. So entsprechen 5 ccm der Lösung 0,060 g  $\text{NHO}_3$  in 1 l Wasser. — Bei der Titration lässt man zu 5 ccm Schwefelsäure und 5 ccm des zu untersuchenden Wassers in feinem, aber schnellem Strahl die Indigolösung unter stetem Umrühren aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm abgetheilten Bürette zuffliessen, bis die blaugrüne Farbe dauernd, d. h. einige Minuten während, erreicht wird. Bei salpetersäurereichem Wasser ist das Ende oft schwer zu sehen; die Flüssigkeit wird gelb, oder nur vorübergehend grün. In solchen Fällen ist das Wasser so weit zu verdünnen, dass es ungefähr den Normalgehalt erreicht. Der Versuch ist stets mehrmals zu wiederholen und zwar so lange, bis Übereinstimmung erreicht ist. — Bei Gegenwart gröfserer Mengen organischer Stoffe müssen dieselben vorher mit übermangansaurem Kali oxydiert werden; bei Mangel an Chloriden setzt man ein Körnchen Kochsalz zu. — In allen Fällen, bei denen es sich um grofse Genauigkeit handelt, ist die Salpetersäure durch Zersetzung des Nitrates durch Salzsäure und Eisenchlorür und Messung des gebildeten Stickoxydgases zu bestimmen (Methode SCHULZE-TIEMANN).

Man benutzt dazu den in Fig. 133 abgebildeten Apparat, welcher aus einem Kölbchen von 150 ccm Inhalt besteht, dessen beide Gasleitungsrohre durch Quetschhähne zu verschliessen sind. Die in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilte Mefsröhre, sowie die Schale, sind mit ausgekochter Natronlauge (10% NaOH) gefüllt. Zum Versuch werden 100—300 ccm des Wassers auf 50 ccm konzentriert und möglichst mit den etwa abgeschiedenen Erdalkalien in den Kolben gebracht. Man kocht bei geöffneten Röhren immer weiter ein und bringt zuletzt das mit einem Kautschukröhrchen verlängerte Leitungsrohr (rechts) in die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen. Man verschliesst nach

einiger Zeit das Kautschukrohr mit den Figuren und beobachtet, ob die Natronlauge bis dahin emporsteigt, was geschieht, wenn Kolben nebst Ableitungsrohr völlig evakuiert waren, verschließt, wenn dies geschieht, definitiv und läßt die Dämpfe nunmehr durch das andere Rohr (links) entweichen, bis nur noch 10 ccm Flüssigkeit im Kölbchen vorhanden sind. Darauf wird die Flamme entfernt und auch dieses Rohr verschlossen, indem man gleichzeitig das Ende in Wasser taucht und dieses in die Röhre emporsteigen läßt. Es ist

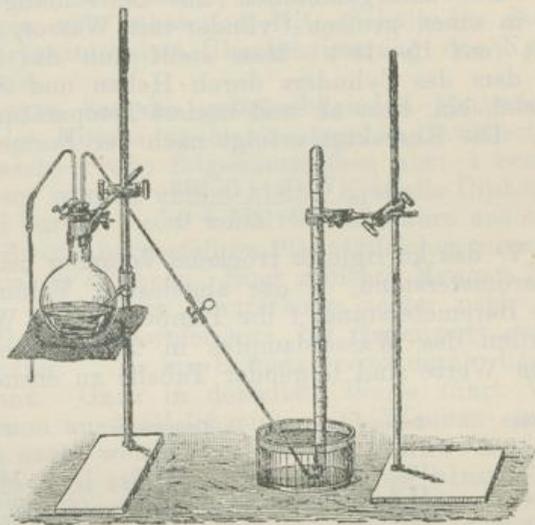


Fig. 133.  
Apparat zur Bestimmung der Salpetersäure.

notwendig, daß die Röhren sehr dünn sind und kapillar wirken, damit nicht das Wasser bei der Entfernung des Wassergefäßes wieder ausfließe. Die ganze Operation, Absperrn der beiden Röhre, Eintauchen des linken Rohres und Entfernen der Flamme muß sehr schnell ausgeführt werden, oder wie man sagt, eins sein. Mit Entfernung der Flamme entsteht im Innern des Apparates ein Vacuum, was sich durch Zusammenziehen der Gummischläuche (Überdruck von außen) zu erkennen gibt. Man taucht nun das Rohrende links in fast gesättigte Eisenchloridlösung und läßt durch vorsichtiges Lüften des Quetschhahnes 15—20 ccm in den Kolben einsteigen. Dann taucht man in konzentrierte Salzsäure ein und läßt langsam eine kleine Quantität, 2—3 ccm, nachsteigen. Nun wird definitiv geschlossen. (Um ein langsames Einfließen der Flüssigkeiten in den Kolben zu bewirken, muß das in den Kolben hineinragende Ende zur Spitze ausgezogen sein.) Man beginnt nun mit der langsamen Erwär-

mung des Kolbens, wendet statt des Quetschhahnes rechts die Finger an und öffnet dortselbst, sobald man einen gewissen Druck von innen wahrnimmt. Zum Schluss wird die Feuerung verstärkt und solange mit der Destillation fortgefahren, bis das Volumen des in der Meßröhre befindlichen Gases sich nicht weiter vergrößert. Das durch Absorption des Salzsäuregases durch die Natronlauge bewirkte Geknatter darf nicht irritieren. Ist sämtliches Stickoxyd gesammelt, so entfernt man die Gasleitungsröhre aus der Meßröhre und überführt die letztere mit Hilfe eines untergehaltenen mit Natronlauge gefüllten Schälchens in einen großen Cylinder mit Wasser, in welchem sie erkaltet (auf 15–18°). Man stellt nun das Niveau der Röhre mit dem des Cylinders durch Heben und Senken der ersteren gleich ein, liest ab und notiert Temperatur und Barometerstand. Die Korrektur erfolgt nach der Formel

$$V^1 = \frac{V \cdot (B - f) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

in welcher  $V^1$  das korrigierte trockene Volumen bei 0° C. und 760 mm Barometerstand,  $V$  das abgelesene Volumen,  $B$  der beobachtete Barometerstand,  $t$  die Temperatur des Wassers und  $f$  die Funktion des Wasserdampfes in Millimetern andeutet. Die letzteren Werte sind folgender Tabelle zu entnehmen:

Temperatur = t	Tension = f	Temperatur = t	Tension = f
12° C.	10,5 mm	17° C.	14,4 mm
13° "	11,2 "	18° "	15,3 "
14° "	11,9 "	19° "	16,3 "
15° "	12,7 "	20° "	17,4 "
16° "	13,5 "	21° "	18,5 "

Die für  $V^1$  gefundene Zahl — Kubikzentimeter Stickoxyd — mit 2,413 multipliziert, ergibt das Gewicht der Salpetersäure  $N_2O_5$  in Milligrammen.

Bei der ganzen Operation ist die absolute Verdrängung der Luft unbedingte Notwendigkeit zur Gewinnung eines brauchbaren Resultates.

Ein etwas einfacherer Apparat ist von KRÄTSCHMER empfohlen worden.<sup>1</sup>

Wasser mit sehr geringem Nitratgehalt pflegt man zu konzentrieren.

Eine qualitative Vorprüfung wird mit Brucin ausgeführt. Man nimmt einen Tropfen Wasser in ein Porzellanschälchen, gibt dazu einen Tropfen schwefelsaure Brucinlösung (1 : 300)

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. Bd. 26. S. 608. Fig. 35.

und läßt langsam und tropfenweise einen bis zehn Tropfen chemisch reine Schwefelsäure dazu tropfen. Rosafärbung tritt um so früher ein, je mehr Salpetersäure vorhanden; Erwärmen beschleunigt die Reaktion.

Behufs Prüfung mit Diphenylamin wird eine Lösung desselben in reiner konz. Schwefelsäure 0,1 : 1000 (Koppsche Lösung) hergestellt. Sodann werden Salpeterlösungen bereitet, welche von 0,001 — 0,100 g  $N_2O_5$  im Liter enthalten. Man versetzt in kleinem Cylinder 2 ccm Koppsche Lösung mit 0,1 ccm des fraglichen Wassers, wiederholt dasselbe Verfahren mit den Lösungen von bekanntem  $N_2O_5$ -Gehalt, bis das Eintreten gleicher Farbenintensität Übereinstimmung des  $N_2O_5$ -Gehaltes erkennen läßt.

A. WAGNER hat die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der Nitrate nochmals eingehend studiert und führt die BÖTTGERSCHE Probe folgendermaßen aus: 1 ccm nitrathaltigen Wasser werden einige kleine Kristalle Diphenylamin zugesetzt und darauf 1 ccm konz. Schwefelsäure aus einem eigens zu diesem Zweck hergestellten Platinlöffelchen zugegossen, und zwar zweimal je 0,5 ccm. Sind größere Mengen Nitrate vorhanden, so erfolgt die Blaufärbung schon nach Zusatz der ersten Hälfte der Schwefelsäure, bei Gegenwart geringer Mengen erst später.  $\frac{1}{500}$  mg Salpeter wird durch diese Reaktion noch erkannt. Ganz in derselben Weise führt WAGNER die Brucinreaktion aus. Gleichzeitig gibt WAGNER eine neue Methode an, nach welcher es gelingt, ohne Aufwand von Apparaten und titrierten Lösungen binnen kürzester Zeit eine Nitratbestimmung auszuführen, die an Genauigkeit der MARXSCHEN Methode nichts nachgibt. Er kalkuliert folgendermaßen: 1 ccm einer Lösung von 1 g Salpeter in 500 l Wasser gibt die bekannte Brucinreaktion, wie Verfasser sie ausführt, wogegen eine Lösung von 1 : 600000 diese Reaktion (vorübergehende Rötung) nicht mehr gewährt; es enthält somit ein Wasser, welches die Rötung eben noch erkennen läßt, zwischen 2 und 1,60 mg Salpeter im Liter gelöst. Läßt man nun zu einem gemessenen Quantum destilliertem Wasser, unter wiederholtem Probieren natürlich, so lange von dem nitrathaltigen Wasser zulaufen, bis der Reaktionspunkt erreicht ist, so enthält 1 l des Wassergemisches 2—1,66 mg Salpeter, und läßt sich nun der entsprechende Gehalt für das fragliche Wasser leicht berechnen.  $[1 \text{ KaNO}_3 = 0,535 N_2O_5.]^1$

Die Bestimmung der salpetrigen Säure geschieht kolorimetrisch. Man bedarf zu deren Ausführung einer Lösung des salpetrigsauren Kalis, welche im Kubikzentimeter 0,01 mg

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. Bd. 20. S. 347.

wasserfreie salpetrige Säure enthält (0,406 g reines, trockenes, salpetrigsaures Silber werden heiß gelöst und durch reines Chlornatrium zersetzt; nach dem Erkalten wird bis 1 l aufgefüllt und absetzen gelassen; von der geklärten Flüssigkeit werden 100 ccm zu 1 l verdünnt), und einer Zinkjodidstärkelösung. (Man vermischt eine kochende Lösung von reinem Chlorzink [20 g : 100 ccm] mit 4 g mit Wasser angeriebenem Stärkemehl, erhitzt bis zur Lösung der Stärke, setzt sodann 2 g Jodzink zu, füllt zum Liter auf und filtriert.) Beide Lösungen müssen vor Tageslicht geschützt aufbewahrt werden. — Man stellt zur Prüfung eines Wassers 4–6 Cylinder von ca. 2 cm innerem Durchmesser nebeneinander auf weißes Papier, füllt den ersten mit 100 ccm des fraglichen Wassers, die übrigen mit ebensoviel destilliertem Wasser, welchem man 1, 2, 3 und 4 ccm der salpetrigsauren Kalilösung zusetzt. Sodann werden in jeden Cylinder 3 ccm der Zinkstärkelösung und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) gegeben. Nunmehr wird beobachtet, mit welcher Schnelligkeit und Intensität die Farbenreaktion eintritt, und diese mit dem entsprechenden Verhalten der Lösungen von bekanntem Gehalte verglichen. Tritt die Bläuung momentan ein, oder wird das Wasser binnen kürzester Zeit völlig undurchsichtig, so ist dasselbe mit destilliertem Wasser soweit zu verdünnen, daß eine vergleichende Beobachtung stattfinden kann. Natürlich ist bei der Berechnung die Verdünnung in Ansatz zu bringen. Einwirkung direkten Sonnenlichtes ist bei der Operation zu vermeiden. — Diese Methode ist nicht verwendbar bei Gegenwart von Eisensalzen. Man verwendet alsdann eine Lösung des Metaphenylendiamins (Metadiamidobenzol, 5 g : 1 l mit wenig Schwefelsäure sauer gemacht), welche bei Gegenwart von salpetriger Säure dem Wasser eine hochgelbe Farbe erteilt. Bei Gegenwart größerer Mengen, wenn das Wasser eine rötliche Farbe annimmt, ist dasselbe entsprechend zu verdünnen. Von Natur gefärbte oder getrübe Wässer müssen durch Soda und Ätznatron geklärt werden. Zur Ausführung werden 100 ccm Wasser mit 1–2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und dann mit 1 ccm der Lösung versetzt. Durch Vergleichung mit Lösungen von bekanntem Gehalt erfolgt die quantitative Schätzung.

Ebenso wie die salpetrige Säure wird auch Ammoniak kolorimetrisch bestimmt, und zwar mit dem NESSLERSchen Reagens. (Heißer Jodkaliumlösung [50 + 50] wird heiße konzentrierte Quecksilbersublimatlösung [25 : 100] zugemischt, bis rotes Jodquecksilber nicht wieder gelöst wird, sondern teilweise ausgeschieden bleibt; die filtrierte Flüssigkeit wird mit 450 g reiner officineller Kalilauge vermischt und bis zum Liter aufgefüllt.) Als Normalflüssigkeit dient eine Lösung von reinem, trockenem Salmiak (3,147 g im Liter), welche im Kubikzenti-

meter 0,001 g Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) enthält. Zum Versuche werden 50 ccm dieser Lösung zu 1 l verdünnt, von welchem alsdann jeder Kubikzentimeter 0,05 mg Ammoniak enthält. Da die Salze der Erdalkalien störend auf die Reaktion einwirken, müssen diese aus einem Wasser, welches auf Ammoniak geprüft werden soll, zunächst entfernt werden. Man vermischt zu dem Zwecke 250–300 ccm des Wassers mit 2 ccm reiner, ammoniakfreier Sodalösung und mit 1 ccm Ätznatronlauge, schüttelt gut durch, läßt absetzen und entnimmt danach der geklärten Flüssigkeit 100 ccm zum Versuche. Wie vorhin beschrieben, so wird auch hier eine Anzahl hoher Cylinder mit je 100 ccm ammoniakfreiem, destilliertem Wasser gefüllt und den einzelnen Gläsern ein gemessener Zusatz (0,5–2 ccm) von der verdünnten Salmiaklösung gegeben. Sodann wird in jeden Cylinder 1 ccm NESSLERSche Lösung getropft, die korrespondierende Farbenreaktion beobachtet und danach die Berechnung pro Liter ausgeführt. Die durch das Reagens hervorgebrachte Wirkung soll sich in der Entstehung einer gelben Färbung kundgeben; entsteht jedoch durch dasselbe ein gelber oder gar roter Niederschlag, so ist das Wasser mit ammoniakfreiem, destilliertem Wasser so zu verdünnen, daß eine vergleichbare Gelbfärbung entsteht. Der Verdünnungskoeffizient ist natürlich bei der Berechnung mit in Ansatz zu bringen. — In England unterscheidet man das freie Ammoniak vom sogenannten Albuminoidammoniak, d. h. solches, welches aus Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen herrührt. Zur Bestimmung desselben dient die Methode von WANKLYN, CHAPMAN und SMITH.<sup>1</sup> Man versetzt 500 ccm Wasser mit 3 ccm reiner Sodalösung (1 : 2), destilliert dreimal je 100 ccm ab und prüft die Destillate kolorimetrisch. Dem Rückstande setzt man 50 ccm reine Lösung von 200 g Ätzkalium und 8 g übermangansaurem Kalium im Liter zu, destilliert je 100 ccm ab und prüft auch diese Destillate kolorimetrisch. Die Differenz ergibt die Menge des vorhandenen Albuminoidammoniaks. — Für Ammoniak und salpetrige Säure genügt vielfach die Angabe „schwache, mittlere resp. starke Reaktion.“

Leuchtgas, welches sehr begierig vom Wasser aufgenommen wird, macht dasselbe ebenso, wie andere stinkende Gase (Schwefelwasserstoffgas) oder sonstige faulende, aus Senkgruben stammende Unreinigkeiten zum Genusse völlig unbrauchbar. Um Leuchtgas nachzuweisen, versetzt man nach C. HIMLY eine größere Quantität Wasser mit Chlorwasser, setzt die Mischung dem Sonnenlichte aus und schüttelt mit Quecksilberoxyd, um überschüssiges Chlor zu entfernen; bei Gegenwart

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. [2] 5. S. 445.

von Leuchtgas tritt alsdann ein unverkennbarer Geruch nach Elaylchlorür oder ähnlichen gechlorten Kohlenwasserstoffen auf.

Es kommt nicht nur ziemlich häufig vor, daß in der Nähe von Gasanstalten befindliche Brunnen von Gaswässern verunreinigt werden, sondern es wird auch zuweilen die Verunreinigung des Bodenwassers ganzer Stadtteile durch Auslaugung früher versenkter Reinigungsmassen beobachtet. Während sich unter solchen Umständen ein intensiver Geruch von Leuchtgas in allen Fällen bemerkbar macht, treten auch bisweilen Gerüche von Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffgas auf; Ausscheidungen von Schwefel machen sich vorzugsweise in den letzt-erwähnten Fällen bemerklich. Derlei Erscheinungen sind an und für sich völlig genügend, um die Unbrauchbarkeit des betreffenden Brunnenwassers festzustellen. Indessen werden aus andern Gründen, z. B. um durch Auspumpen der betreffenden Gewässer eine Bodenreinigung herbeizuführen, sowie zur Kontrolle dieser Bestrebungen, quantitative Ermittlungen der verunreinigenden Bestandteile gewünscht.

Während man sich bei einfach durch Leuchtgas verunreinigtem Brunnenwasser mit einer quantitativen Ammoniakbestimmung, die kolorimetrisch mit NESSLERSchem Reagens ausgeführt wird, begnügen kann, wird man bei solchen, die mit Gaswasser oder den Laugen versenkter Reinigungsmassen verunreinigt sind, folgende Bestimmungen auszuführen haben: feste Bestandteile, Ammoniak- und Rhodanverbindungen. Im Gaswasser ist die Menge des Rhodans eine nur sehr geringe; es ist im verunreinigten Wasser oft kaum qualitativ mehr nachzuweisen und ist in diesem Falle, wie überhaupt, als Rhodanammonium vorhanden. Dagegen können durch Auslaugen alter Reinigungsmassen große Mengen Rhodan in die Brunnenwässer übergehen und werden in diesem Falle als Rhodan-calcium in denselben vorhanden sein.

Die Bestimmung der festen Bestandteile ist eine einfache Operation und bedarf keiner näheren Erörterung. Es muß aber angegeben werden, ob das Wasser filtriert oder unfiltriert eingedampft worden ist, da in manchen Fällen erwünscht ist, die Menge des ausgeschiedenen Schwefels kennen zu lernen, die übrigens bisweilen von Tag zu Tag zunimmt, um so mehr, je weniger dicht die Flaschen verschlossen sind, je mehr der Sauerstoff der Luft seine zersetzende Wirkung auf die im Wasser gelösten Schwefelverbindungen auszuüben vermag. Ein Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol entfernt die Rhodanverbindungen und gewährt eine annähernde Kontrolle für die später folgenden Arbeiten.

Das Ammoniak bestimmt man durch Destillation von 150—200 ccm des verunreinigten Wassers mit Kalkmilch und Titrieren des Destillates — man kann sich mit einem reich-

lichen Drittel vom Kolbeninhalt begnügen — mit Normal- oder  $\frac{1}{10}$  Normal-Oxalsäure unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator. — Nimmt man an, daß Gaswasser durchschnittlich 1 Prozent<sup>1</sup> Ammoniak enthalte, so läßt sich aus der gefundenen Menge die ungefähre Beimischung von Gaswasser zum Brunnenwasser ziffermäÙig ausdrücken.

Die Bestimmung des Rhodans ist vielfach mit Schwierigkeiten verbunden, und es können verschiedene Wege verfolgt werden zur Erreichung des Zweckes. Einen vorzüglichen Erfolg haben wir zuerst von der von DIEHL empfohlenen Methode gehabt. Hier ist Rücksicht darauf genommen, daß auch Chlorverbindungen (Salmiak) im Gaswasser vorhanden sind, nicht aber auf Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und andere Verbindungen, die teils durch Abdampfen, teils anderweitig entfernt oder zerstört werden können. Man ermittelt zunächst durch Titrieren mit Silberlösung die Gesamtmenge von Chlor und Rhodan, und kann hier ebensowohl nach MOHR, als wie nach VOLHARD verfahren, entfernt das Rhodan durch Kupfernitratlösung unter Zufügung von schwefliger Säure, verdampft aus dem Filtrat den Überschuf derselben und ermittelt nunmehr das vorhandene Chlor durch nochmaliges Titrieren mit Silberlösung; die Differenz ergibt das Rhodan, welches je nach Umständen auf Ammon oder Calcium zu berechnen ist.

In andern Fällen erhält man ebenso brauchbare Resultate durch Anwendung einer Methode, welche sich auf die leichte Oxydierbarkeit des Rhodanwasserstoffes mittels Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Cyanwasserstoff und Schwefelsäure gründet. Hier ist die Anwesenheit von Chlorverbindungen ohne Belang, die Oxydation vollzieht sich vielmehr am besten in kalter salzsaurer Lösung. Man kann den Wirkungswert der Chamäleonlösung ebensowohl mit Oxalsäure, als wie mit Rhodanammoniumlösung feststellen. Unsrerseits wird die Chamäleonlösung stets einer frisch bereiteten Rhodankaliumlösung (9,7 : 1000 =  $\frac{1}{10}$  Normal) adaptiert. Zu beachten ist, daß der Rhodangehalt ein nicht gar zu kleiner sein darf, weil in zu verdünnten Lösungen keine vollständige Oxydation stattfindet, die Resultate mithin zu niedrig ausfallen.

In einzelnen Fällen und da, wo es auf einen hohen Grad von Genauigkeit nicht ankommt, läßt sich auch der Rhodangehalt im Wasser approximativ bestimmen. Man stellt sich eine Rhodansalzlösung von bekanntem Gehalt (0,01 : 1000) und eine Eisenchloridlösung von gleichem Gehalt dar. Wenn man die Wirkung dieser Agenzien aufeinander beob-

<sup>1</sup> Der Gehalt ist abhängig von der Art der Kohle, aus welcher das Gas bereitet wird; er schwankt zwischen 5 und 20 Prozent.

achtet und mit derjenigen vergleicht, welche gleiche Mengen Eisenchloridlösung auf die unreinen Wässer hervorrufen, so läßt sich durch zweckmäßige Verdünnung in hohen, engen Cylindergläsern, respektive durch Verminderung des Eisenzusatzes, eine kolorimetrische Abschätzung des Rhodangehaltes wohl erreichen. Man wird sogar häufig Zahlen erhalten, welche denen sehr nahe kommen, die durch ein exaktes Verfahren erhalten worden sind. Leider ist aber auch dieses Verfahren, z. B. bei Gegenwart von Eisensalzen, Schwefelammonium u. a. nicht überall anwendbar.

Jeder chemischen Prüfung eines Trinkwassers hat eine mikroskopische Prüfung desselben vorauszugehen, da diese oft schon allein entscheidend für die Unbrauchbarkeit eines Wassers ist. Zur Herstellung der Präparate wählt man breite, mit einem Ausschluß versehene, sonst matt geschliffene Gläser. Man kittet über die Höhlung unten ebenfalls abgeschliffene Glasringe mit Stearin fest und tröpfelt die so gebildeten Zellen voll Wasser, welches man über Schwefelsäure oder mittels einer Luftpumpe eintrocknet. Danach entfernt man die Glasringe, gibt auf jedes Objekt einen Tropfen angesäuertes Wasser und beobachtet bei 300—500facher Vergrößerung. Zur Beobachtung der Mikroorganismen im Wasser konzentriert J. BRAUTLECHT<sup>1</sup> dieselben, indem er 50—100 ccm Wasser mit 5 Tropfen einer Lösung, bestehend aus 1 Tl. Aluminiumsulfat, 1 Tl. Salzsäure, 8 Tln. Wasser versetzt, dann 10% Ammoniaklösung zusetzt, so daß ein mäßiger Niederschlag erfolgt. Der alle Organismen enthaltende Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, darauf in ein kleines Reagensglas gebracht und in einigen Tropfen Essigsäure gelöst. Von dieser konzentrierten Lösung werden einzelne Tropfen unter das Mikroskop gebracht. Ein Tropfen Saffraninlösung erhöht häufig die Deutlichkeit. — Als besser wird von L. MAGER die Osmiumsäure oder das Palladiumchlorid (1 : 300) empfohlen. Man hat zunächst die anorganischen Stoffe, Sand, Salzkristalle etc. von den organisierten Stoffen zu unterscheiden und letztere besonders wieder auf schädliche Organismen zu prüfen. Farblose Pilzalgen, sowie die den Schizomyceten angehörenden Bakterien, Monaden, Vibrionen, Spirillen, Spirochaäten, Zooglän, Saprophyten, lassen ein Wasser als bedenklich erscheinen; Diatomeen, sowie grün gefärbte Fadenalgen hingegen sind Zeichen für die Brauchbarkeit eines Wassers.

HIRT teilt<sup>2</sup> die Wässer in drei Klassen ein:

1. Reines, durchaus genießbares Wasser. In diesem finden sich weder im frischen Zustande, noch nach drei- bis

<sup>1</sup> *Rep. analyt. Chem.* Bd. 3. S. 106.

<sup>2</sup> *Zeitschr. für Biologie.* 1879. Bd. 15. Heft 1.

fünftägigem Stehen irgend welche Organismen vor; auch da, wo sich im Gefäße allmählich ein ganz schwacher Absatz (Niederschlag) bildet, der aus Diatomeenschalen oder vereinzelt Algen besteht, ist Reinheit des Wassers anzunehmen. Sind die Algen und Diatomeen etwas zahlreicher vorhanden, so daß sie für einzelne Infusorien hinreichende Nahrung gewähren, so kann das Wasser zwar immer noch als genießbar gelten, kann aber selbstredend auf die Bezeichnung „rein“ keinen Anspruch mehr machen.

2. Verdächtiges Wasser. Hier bieten die von den Fäulnisprodukten sich nährenden Saprophyten (Wasserpilze, *Sphaerotilus natans*, *Leptotrix*, die unter dem Namen *Anthophysa Muelleri* bekannte gestielte Monade), größere Infusorien, auch wohl zufällige Beimengungen (Haar- und Wollpartikelchen etc.) den für die Beurteilung maßgebenden Befund.

3. Faulendes, durchaus ungenießbares Wasser. In solchem finden sich ausnahmslos Massen von Bakterien (auch in Zoogläaform), daneben Saprophyten und Infusorien. Die organischen Beimengungen, namentlich die Bakterien, bedingen oft eine mehr oder minder starke Trübung der Flüssigkeit (Bakterientrübung). Eine dieser Trübung ähnliche, jedoch oft schon mikroskopisch von ihr unterscheidbare, kann aber auch durch anorganische Bestandteile veranlaßt werden. Es wäre daher sehr voreilig, ein trübes Wasser ohne mikroskopische Untersuchung ohne weiteres für faulendes erklären zu wollen.

Bezüglich der einzelnen Organismen verdient noch folgendes hervorgehoben zu werden:

Vereinzelte Bakterien sind fast immer im Wasser nachzuweisen, aber Bakterienschwärme sieht man nur in faulendem. — Grüne Algen und Diatomeen kommen in jedem, der Luft ausgesetzten Wasser vor; gänzliches Fehlen der Algen und Diatomeen deutet oft auf Fäulnisprozesse im Wasser, da sie in faulenden Medien nicht existieren können. — Die Geißelinfusorien (*Flagellata*) leben größtenteils von gelösten organischen Stoffen und dürfen in der Mehrzahl ihrer Vertreter als Fäulnisinfusorien *κατ' ἐξοχήν* angesehen werden.

HIRT teilt schließlic die Methode der Untersuchung mit, die im pflanzenphysiologischen Institute des Prof. FERD. COHN in Breslau angewendet wird:

In sorgfältig gereinigten, etwa 200 g fassenden, ziemlich enghalsigen Flaschen wird das zu untersuchende Wasser aufbewahrt. Den Verschluss der Flaschen bilden stets Baumwollentöpfe, welche zwar dem für die Entwicklung der im Wasser vorhandenen Keime erforderlichen Sauerstoff den Eingang gestatten, fremde in der Luft enthaltene Verunreinigungen aber fern halten. Die erste bald nach dem Füllen vorgenommene Untersuchung hat einzelne Wassertropfen zum Gegenstande,

welche mit einem sorgfältig gereinigten Glasstabe auf den Objektivträger gebracht werden; hierbei wird je nach Bedürfnis eine 400—1000fache Vergrößerung in Anwendung gebracht. Von jeder Wasserprobe werden frisch etwa 20 bis 30 Tropfen untersucht.

Die zweite, der Zeit nach vom zweiten bis sechsten Tage nach dem Schöpfen wechselnde Untersuchung erstreckt sich a. auf den Absatz, der sich im Wasser infolge des Stehens gebildet hat, und b. auf das auf der Oberfläche des Wassers etwa entstandene Häutchen. Aus jeder einzelnen Wasserprobe werden von dem Absatze und dem Häutchen 30—40 Präparate angefertigt und so lange untersucht, bis man über den allgemeinen Charakter derselben ins klare gekommen ist; erst dann geht es an die detaillierte Bestimmung der einzelnen Organismen etc. — Gute Abbildungen und eingehende Beschreibung der niederen Organismen findet man in EYFERTH: *Die einfachsten Lebensformen, system. Naturgeschichte der mikroskopischen Süßwasserbewohner*. Braunschweig 1878.

A. RÜDIGER macht<sup>1</sup> auf die Gefahren aufmerksam, welche der Genuß des rohen Eises mit sich bringen kann. Derselbe hat verschiedene Teicheisproben untersucht und verhältnismäßig große Mengen (0,1—0,8 g in 100 l) von freiem und gebundenem Albuminoidammoniak gefunden. Auch Schnee war mit diesen Stoffen stark beladen.

Wir wollen hier angeben, in welcher Weise die Untersuchung und Begutachtung von Trinkwasser für gewöhnlich von uns ausgeführt wird. Wir bestimmen den Trockenrückstand aus 250—500 ccm Wasser in einer Platinschale, dann den Glührückstand; oxydierbare (organische) Substanz nach der angegebenen Methode; Chlor titrimetrisch; Salpetersäure orientierend mit Brucin und Schwefelsäure, ist viel vorhanden, titrimetrisch, wie angegeben; salpetrige Säure mit Metadiamidobenzol; Ammoniak mit NESSLERSchem Reagens.

Alle Wässer, welche salpetrige Säure und Ammoniak in größeren Mengen, also soviel, daß die Mischung im ersteren Falle nach kurzer Zeit gelb oder braun, im letzteren Falle gelb oder orange oder gar braunrot wird, werden als absolut ungenießbar bezeichnet; ebenso Wässer, welche einen mehr als vierfach so großen Gehalt an Salpetersäure besitzen, wie als zulässig angegeben, unbekümmert um die Menge aller übrigen Bestandteile. — Bezüglich des Chlorgehaltes suchen wir uns stets Information über die Beschaffenheit der Nachbarbrunnen, resp. der lokalen Grundwasserverhältnisse im all-

<sup>1</sup> *Arch. Pharm.* 1880. S. 116.

gemeinen zu verschaffen. Wir beanstanden des Chlorgehaltes wegen ein Trinkwasser nie, wenn es ammoniak- und nitritfrei ist und alle andern Substanzen innerhalb der angegebenen Grenzen enthält. — Auch ein erhöhter Gehalt an festen Bestandteilen allein erscheint uns keine Veranlassung, den Verbrauch des Wassers zu Trinkzwecken zu beanstanden, wo thatsächlich kein anderes Wasser zur Verfügung steht. Wir machen aber hier eine Härtebestimmung und prüfen vergleichsweise mit Lösungen von bekanntem Gehalt, ob größere Mengen von Sulfaten vorhanden sind. Ist das letztere der Fall, so wird das Wasser als zum Trinken nicht geeignet bezeichnet; sind viel alkalische Erden als Bikarbonate vorhanden, so wird das Wasser als sehr hart, aber zum Genuß nicht unbedingt verwerflich bezeichnet. Wenn man die Verwendung harter Wasser zu Waschzwecken nebenbei als unökonomisch bezeichnet, so macht man sein Gutachten wertvoller für den Empfänger.

Verunreinigte fließende Wässer kommen oft zur Untersuchung. Hier ist stets nach der Quelle der Verunreinigung zu forschen. Fabriken, welche übelriechende, färbende oder giftige Abfallstoffe in fließende Gewässer lassen (Zucker- und Stärkefabriken, Walkereien und Wäschereien, Färbereien, Bleichereien, Papierfabriken etc.), können zur Bestrafung herangezogen werden, um so mehr, wenn eine direkte Benachteiligung andrer Wasserberechtigter (Fischer, Fabrikanten, Badeanstaltinhaber) dadurch bewirkt wird. Während man Schmutz durch Filtrieren mit Hilfe der Wasserluftpumpe abscheidet oder durch den Abdampfrückstand oder durch Titrieren mit Chamäleon bestimmt, lassen sich Farb- und Gerbstoffe nach der Seite 178 beschriebenen Methode ermitteln; aus Seifenwässern lassen sich die Fette mittels Säuren abscheiden; Säuren, Alkalien, Chemikalien überhaupt sind durch die chemische Analyse zu bestimmen, wogegen es sehr oft nicht gelingt, einen absolut giftigen Stoff abzuscheiden, trotzdem ein Massesterben von Fischen vorausgegangen ist. Zur Entdeckung kleinster Mengen Chlorkalk in Abflusswässern oder Kanälen wendet A. NESBIT<sup>1</sup> folgende Methode an. 100 Grains (engl. Gewicht) Jodkalium werden in 16 Unzen (engl.) kochendem Wasser gelöst; der Lösung werden 100 Grains Stärke, die mit 1 Unze Wasser umgerührt wurde, zugesetzt und mit ihr tüchtig gekocht. Nur frisch bereitete Lösungen zeigen hinreichende Empfindlichkeit, und dürfen dieselben nicht im Überschufs angewendet werden. Man füllt nun ein auf ein weißes Papier gesetztes Becherglas mit Wasser und setzt 5 ccm von der Lösung zu. Man fährt so fort, bis

<sup>1</sup> Chem. News. Bd. 46. S. 43.

nur noch 0,1 ccm zugesetzt worden ist. Je geringer die Menge des vorhandenen Chlorkalkes ist, desto weniger bedarf man von der Lösung bis zum Eintritt der Reaktion. Es sollen sich in dieser Weise 0,005 Grains (= 0,8 g) Chlorkalk in 1 Gallone (= 4 l) Wasser erkennen lassen. — Für die Selbstbelehrung sehr interessantes Material wird gewonnen durch Untersuchung von fließendem Wasser vor dem Eintritte desselben in Ortschaften und nach dem Verlassen derselben. Stark verunreinigte, durch Fett getrübe Abfluswässer werden durch Kalkmilch niedergeschlagen; arbeitet man vorsichtig, so wird die zum Ausfällen notwendige Menge Ätzkalk fast genau der organischen Substanz gleichkommen, welche beim Glühen des Abdampfrückstandes verbrennt.

Wir glauben einem vielgehegten und oft ausgesprochenen Wunsche Rechnung zu tragen, wenn wir am Schlusse dieses Kapitels eine Anleitung zur Untersuchung von Kesselspeisewässern und zu deren Reinigung geben.

Die Gefährlichkeit und Schädlichkeit des Kesselsteines für die Dampfkessel selbst darf als männiglich bekannt vorausgesetzt werden. Er findet seinen Ursprung in hartem Wasser. Am schädlichsten sind die Erdsulfate, weil sich diese zu festen Krusten vereinigen, während die Karbonate ebenso, wie das Eisenoxyd, sich meist pulverförmig abscheiden und durch Ausblasen entfernt werden können. Man wird daher das Wasser zunächst auf seinen Gehalt an schwefelsauren und kohlen-sauren Alkalimetallen prüfen, wozu die Ermittlung der permanenten und der temporären Härte mit genau gestellter Seifenlösung in den meisten Fällen genügt.

Hat man nur mit Sulfaten zu thun und will man die Wasserreinigung im Kessel selbst vornehmen, so rechnet man (nach Abzug von 2° für das in Lösung bleibende Calciumkarbonat) auf 1 hl Wasser für jeden deutschen Grad bleibender Härte 19 g reines trockenes kohlen-saures Natrium und rechnet diese auf zur Verfügung stehende calcinierte Soda von bekanntem Prozentgehalt um. Der aus Calciumkarbonat und Natriumsulfat (in der Hauptsache) bestehende schleimige Niederschlag wird durch Abblasen entfernt. — Fast noch besser wirkt Chlorbaryum, indessen ist hier eine genaue Schwefelsäurebestimmung notwendig. Man rechnet alsdann pro Hektoliter Wasser auf je 1 mg Schwefelsäure (im Liter) 26 g reines wasserfreies Chlorbaryum und muß von dem käuflichen von bekanntem Gehalt dementsprechend mehr nehmen.

Wo jedoch neben Sulfaten größere Mengen Karbonate vorhanden sind, wird man am besten thun, eine Reinigung des Wassers außerhalb des Kessels vorzunehmen, und wählt neben Soda oder Chlorbaryum Calciumhydrat zur Fällung des gelösten Calciumbikarbonates. Man errichtet zu dem Zweck drei

Bassins von hinreichender GröÙe zur Aufnahme des täglichen Wasserbedarfes. Das eine diene der Einwirkung der chemischen Agenzien, das andere dem Absetzen des Niederschlages, das dritte zur Aufnahme des geklärten Wassers. Nach dem Verfahren von DE HAËN wird dem im ersten Bassin befindlichen, mittels Retourdampf auf ca. 50° erwärmten Wasser die zur Zersetzung der Sulfate berechnete Menge Chlorbaryum, und dann langsam und unter stetem Umrühren so viel dünne Kalkmilch zugesetzt, bis der Niederschlag zusammenballt und flockenartig in der Flüssigkeit herumschwimmt. Nach 6—12 Stunden ist die Klärung vollendet, und man kann das klare Wasser in das entsprechende Bassin abziehen.

Diese Methode ist derjenigen von F. SCHULTZE vorzuziehen, welche darin besteht, dem mindestens auf 60° erhitzten Wasser erst die der Vorprüfung (die Vorprüfung wird durch Titrieren von 250 ccm Wasser mit Kalkwasser von bekanntem Gehalt bewirkt) entsprechende Menge Kalkmilch — jedenfalls nicht mehr, als daß rotes Lackmuspapier 15—20 Sekunden nach dem Eintauchen anfängt, bläulich zu werden — und dann die gleichfalls berechnete Menge Soda (kalziniert, in Lösung) zusetzt. Die Klärung dauert ziemlich lange, ein Überschuss an Kalk hebt die Vorteile des Verfahrens wieder auf; es darf daher das geklärte Wasser durch Ammonoxalat nicht getrübt werden. Alle übrigen Reinigungsmittel haben sich bisher nicht bewährt.

## Boden.

Unter Bodenanalysen im gewöhnlichen Sinne werden Untersuchungen für landwirtschaftliche Zwecke verstanden. Derartige Untersuchungen beziehen sich auf die Ermittlung der KorngröÙe, der Porosität, des kapillaren Aufsaugungsvermögens, der Durchlässigkeit für Luft und Wasser, der Absorptionsfähigkeit und der Wärme des Bodens. Untersuchungen für hygieinische Zwecke haben die Ermittlung solcher Stoffe im Auge, welche geeignet sind, entweder durch Verunreinigung des Wassers oder der Luft direkt oder durch Störung der Vegetation indirekt nachteilig auf die menschliche Gesundheit einzuwirken. Hier kommen vorzugsweise zwei Stoffe in Betracht, welche durch ihr vielfaches Auftreten besondere Aufmerksamkeit verlangen. Es sind das Fäulnisprodukte organischer Substanzen und Leuchtgas oder Gas- und Teerwasser der Gasanstalten. Infiltrationen von chemischen Fabriken etc. sind durch die gewöhnliche Analyse zu ermitteln.

Zur Auffindung von tierischen Verwesungsresten hat man sein Augenmerk auf die Glühprodukte und auf die Produkte der trockenen Destillation zu richten. Die Erden müssen verschiedenen Tiefen des Bodens entnommen werden. Sie werden zunächst getrocknet, geglüht und gewogen, und wird der Glühverlust notiert; hierbei ist die Art des Bodens in Betracht zu ziehen (ob Lehmboden, Kalkboden, Sandboden, Moorboden). Sodann wird eine Probe mit Natronlauge gekocht und beobachtet, ob die Abkochungen gebräunt werden, wobei zu beachten, daß auch humusreiche Erdarten derartige Bräunungen herbeiführen. Danach wird qualitativ und quantitativ durch Glühen mit Natronkalk der Stickstoffgehalt festgestellt. Hierbei ist in Betracht zu ziehen, daß dort, wo eine natürliche Düngung mit tierischen Stoffen stattgefunden hat, die Oberkrume stets gewisse Mengen von Stickstoff enthalten wird. Vergleichende Stickstoffbestimmungen lassen aber erkennen, ob auch der Stickstoffgehalt tiefer gelegener Schichten auf die Düngung zurückzuführen sei oder seinen Ursprung in andern Stoffen habe. Endlich werden Proben des Bodens in längeren, unten zugeschmolzenen Röhren erhitzt, wobei beobachtet wird, ob hierbei neben Feuchtigkeit Ammoniak und tierisches Öl entwickelt wird. Findet beim Erhitzen der tieferen Schichten entnommenen Erdproben beides statt, so ist die Gegenwart von faulenden, tierischen Substanzen unzweifelhaft erwiesen.

Zur Untersuchung der Erde auf Produkte der Leuchtgasfabrikation hat E. KÖNIGS interessante Daten gegeben. Nach genanntem Autor werden große Quantitäten der verschiedenen Stellen des Bodens entnommenen Erde mit Wasser zum Brei angerührt; der Brei wird mit Schwefelsäure versetzt, in große Steinbehälter gegeben und unter Zuführung eines kontinuierlichen Dampfstromes der Destillation unterworfen. Als Vorlage dienen mehrere untereinander verbundene Glasgefäße, welche durch einen starken Strom kaltes Wasser abgekühlt werden. Organische Basen werden bei diesem Verfahren in den Retorten zurückgehalten. Dagegen destilliert Naphtalin über, welches teils gemischt mit andern Körpern, in Form öliger, auf dem Wasser schwimmender, später erstarrender Tropfen, teils in Form einer festen weißen Substanz in den Vorlagegefäßen sich abscheidet. Es ist zu diagnostizieren durch sein Verhalten zu Pikrinsäure, mit welcher es, wenn beide Teile in konzentrierter alkoholischer Lösung zusammengebracht werden, eine in langen Nadeln anschließende Verbindung eingeht. Durch wiederholte Destillation mit Kalilauge ist es zu reinigen. Das Naphtalin ist mit Wasserdämpfen flüchtig, resp. sublimiert mit denselben. Erhitzt man dasselbe in einer großen Retorte, die mit einer Vorlage verbunden ist, durch Einführung von Wasserdämpfen und führt nach entsprechender Erhitzung anstatt des

Dampfstromes einen kräftigen Strom kalter Luft ein, so erfolgt eine dem Schneien ähnliche Erscheinung, insofern der ganze Raum mit feinen Kristallen, welche sich allmählich den Wandungen der Retorte anlagern, erfüllt wird. — Das bei der Destillation solcher Erde übergehende Wasser enthält noch eine Menge anderer flüssiger Kohlenstoffe, welche durch Geschmack und penetranten Geruch unzweifelhaft als solche zu erkennen sind.

Die Bodenluft kann Gegenstand der Untersuchung werden, da sowohl schwankender Gehalt an Kohlensäure als wie Feuchtigkeit von nachteiligem Einfluß auf die Inhaber von Kellerwohnungen werden können. Beide werden durch Absorptionsflüssigkeiten gefesselt, indem man ein gemessenes Luftquantum durchsaugt und durch Wägung bestimmt.

Das Bodenwasser (Grundwasser) ist seit langer Zeit Gegenstand eingehender Studien gewesen, und ist für einzelne Orte (z. B. für München) beobachtet worden, daß mit dem Steigen desselben eine Abnahme, mit dem Fallen eine Zunahme von Typhuserkrankungen stattfindet, ohne daß man jedoch einen bestimmten Kausalnexus zwischen diesen Erscheinungen hätte erkennen können. Die Beobachtung der Schwankungen des Grundwassers wird daher in vielen Fällen wünschenswert oder erforderlich sein. Zur Bestimmung des Grundwasserstandes, d. h. der Entfernung zwischen Wasserspiegel und Erdoberfläche, ist es nötig, einen bestimmten Fixpunkt, dessen Höhe über der Meeresoberfläche bekannt ist, anzunehmen und von hier aus die Brunnendeckel zu nivellieren, resp. deren Höhe einer Tabelle einzufügen; für gewöhnlich genügt es, vom Brunnenbelag ab zu messen. Die Bestimmung selbst geschieht durch Hinablassen eines Schwimmers und nachheriges Messen des straff gezogenen Seiles. Ferner lotet man die Tiefe des Brunnens aus und erhält somit ein Bild vom ganzen Wasserbecken, von der streichenden Schicht, anderseits Aufschluß über die Wasserhöhe, resp. den Wasserstand selbst. Sämtliche Befunde werden tabellarisch zusammengestellt und daraus Kurven entwickelt.



## Gerichtliche Chemie.

Caricatura Cronica

Mit Rücksicht auf den, diesem Abschnitte zugewiesenen, höchst beschränkten Raum darf hierorts eine kritische Zusammenstellung aller derjenigen Methoden, welche bei der Ausmittelung der Gifte in Anwendung zu kommen pflegen, nicht erwartet werden. Der vorliegende Abschnitt wird vielmehr in gedrängter Kürze ein Verfahren kundgeben, welches, von R. OTTO in seinen akademischen Vorträgen gelehrt, von mir persönlich seit länger als zwanzig Jahren praktisch ausgeübt, die am häufigsten vorkommenden Gifte mit nie versagendem Erfolge und zweifelloser Sicherheit selbst nebeneinander erkennen läßt.

Dafs bei gerichtlichen Untersuchungen die betreffenden Gegenstände, soweit sie nicht auf Requisition des Gerichts vom Chemiker selbst an Ort und Stelle entnommen sind, in völlig reinen, amtlich versiegelten Gefäfsen, von Auftragschreibern begleitet, in Empfang genommen werden müssen, dafs nur ein Teil derselben zur Untersuchung verbraucht werden darf, ein anderer aufgehoben werden mufs, dafs während der ganzen Untersuchungszeit kein zweiter das Laboratorium betreten darf, dafs sämtliche Reagenzien den höchsten Grad von Reinheit besitzen müssen, dafs es empfehlenswert ist, mit denselben Reagenzien und Apparaten mit reinem Material fortlaufende Gegenversuche anzustellen, dafs, wenn verschiedene Stoffe, z. B. Leichenteile (Magen, Darm, Leber), Speisen und Erbrochenes übergeben werden, diese einzeln zu untersuchen sind, dafs das Protokoll resp. das Gutachten so abgefaßt werden mufs, dafs es dem Richter verständlich und das Resumé überzeugend erscheint, und dafs endlich das gefundene Gift in passender Form als corpus delicti dem Gutachten beizufügen ist, erscheint selbstverständlich, soll aber doch mit erwähnt werden.

Liegen die fraglichen Stoffe in reiner Form oder in klarer Lösung vor, so unterscheidet sich die gerichtliche Analyse in

nichts von der gewöhnlichen. Sollen jedoch schleimige und gefärbte organische Substanzen, wie Leichenteile, Speisereste etc. untersucht werden, so ist folgendes Verfahren, welches ermöglicht, flüchtige Stoffe, wie Alkohol, Chloroform, Blausäure, Phosphor, Alkaloide und endlich metallische Gifte in derselben Portion bestimmen zu können, anzuwenden.

Man prüfe zunächst die erhaltenen Objekte physikalisch (Phosphor, Blausäure), beobachte Reaktion und Geruch und versuche, mittels der Lupe fremdartige, mechanisch beigemengte Körper aufzuspüren. Man zerschneide gröfsere Stücke, rühre das Ganze mit Wasser zu einem mäfsig dünnen Brei an, giefsse ihn in ein Becherglas, beobachte, ob sich Flimmer oder Körnchen absetzen und schlämme diese eventuell ab (Fliegenstein, arsenige Säure, Phosphor, Chromblei etc.). Man bringe die Substanz in einen Kolben, verschliefsse denselben mit einem mit zwei Spalten versehenen Korke, welcher mit einem Stückchen Silbernitratpapier und einem Stückchen Bleiessigpapier beschickt ist, bringe an einen dunklen Ort, erwärme gelinde und beobachte, ob Leuchten eintritt oder ob das Silberpapier geschwärzt wird (Phosphor). Das Leuchten des Phosphors kann durch gewisse Umstände (alkalische Reaktion, Gegenwart von Terpentinöl und andern Stoffen) verhindert werden; findet aber weder Leuchten noch Schwärzung des Silberpapiers statt, so ist Phosphor in nachweisbaren Mengen nicht zugegen. Wird gleichzeitig das Bleipapier geschwärzt, so hat der Versuch natürlich nur relativen Wert (Schwefelwasserstoff).

Man gibt, wenn die Gegenwart von Phosphor angezeigt ist, den Brei in einen Kolben, welcher zur Hälfte von jenem erfüllt sein kann, säuert mit reiner Weinsäure deutlich an und destilliert aus einem Chlorcalciumbade mit Hilfe des MITSCHERLICH'Schen Apparates etwa 15 ccm ab. Die Destillation ist an einem ganz dunklen Orte auszuführen und durch geeignete Absperrung Sorge zu tragen, dafs auch die Flamme, durch welche die Destillation bewirkt wird, keine Lichtreflexe auf den Apparat hervorrufe. Man beobachte nun, ob in dem herabsteigenden Schenkel oder dem Verbindungsrohre des Apparates hüpfende Lichterscheinungen auftreten und destilliere, gleichgültig, ob dies der Fall ist oder nicht, unter mehrfachem Wechseln der Vorlage, den Hauptteil der flüssigen Masse ab. Findet Leuchten statt, so hat man durch passende Abkühlung dafür zu sorgen, dafs dasselbe in dem absteigenden Schenkel des Apparates konzentriert werde und die Destillation, nötigenfalls unter Erhitzen der abdestillierten Flüssigkeit durch warmes Wasser, so lange fortzusetzen, bis das Leuchten aufhört. Man findet, wenn man so arbeitet, die gröfsere Hälfte

des im Brei vorhanden gewesenen Phosphors in Substanz in den Vorlagen wieder, einen kleineren Teil als phosphorige Säure.

In den ersten Teilen des Destillates werden sich etwa vorhandene flüchtige Stoffe (Chloroform, Äther, Alkohol, ätherische Öle) durch ihren Geruch bemerkbar machen; auch prüft man einen kleinen Teil desselben auf Blausäure, indem man einige Tropfen reiner Kalilauge, Eisenvitriollösung und Salzsäure bis zur sauren Reaktion zusetzt, um die Bildung von Berlinerblau hervorzurufen. Ist die Abwesenheit der vorgenannten Substanzen festgestellt, so vereinigt man sämtliche Destillate und sammelt, wenn die Menge erheblich, den am Boden lagernden Phosphor, welchen man nach geschehener Wägung in zugeschmolzener Röhre dem Gerichte als *corpus delicti* übergibt. Andernfalls wird das gesamte Destillat reichlich mit Chlorwasser versetzt, um Phosphor und phosphorige Säure zu oxydieren, eingengt und die konzentrierte Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft, eventuell nach geschehener Alkalisierung mit Ammon und Magnesiainixtur gefällt zur quantitativen Bestimmung.

In geeigneten Fällen kann man die Substanzen direkt mit Schwefelkohlenstoff schütteln. Der Phosphor wird leicht gelöst und die geklärte Lösung, auf trockenes Fließpapier gebracht, bewirkt in warmer Luft Entzündung desselben nach Verdunstung des Lösungsmittels. Man reserviert selbstverständlich die Hauptmenge der Lösung als Beweismittel.

Nach LIPOWITZ soll man die mit Schwefelsäure angesäuerte Substanz mit kleinen Schwefelstückchen erhitzen (destillieren). Der Schwefel, welcher Phosphor leicht aufnimmt, wird herausgenommen, mit rauchender Salpetersäure oxydiert und in der verdünnten Lösung Phosphorsäure nachgewiesen. Im MITSCHERLICH'SCHEN Apparate, mit Wasser erhitzt, bewirkt Schwefel-Phosphor Leuchten.

Phosphorhaltige Massen, in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht, bewirken Grünfärbung des einer Platinspitze ausströmenden, angezündeten Gases, die besonders hervortritt, wenn ein Porzellantäfelchen gegen die Flamme gehalten wird (DUSSARD und BLONDLOT). Der Endteil der Gasleitungsröhren ist abzukühlen, damit nicht durch Glühen des Natronglases die Grünfärbung verdeckt werde; auch Schwefelwasserstoff verdeckt die Färbung und bewirkt eine blaue Flamme. — Nach FRESSENIUS und NEUBAUER stellt man, um die vorbezeichnete Flammenfärbung schön zu sehen, erst Phosphorsilber dar, indem man Kohlensäure durch die Masse leitet, erwärmt, und den mit Phosphordampf beladenen Gasstrom durch Silbernitratlösung leitet, woselbst Phosphorsilber ausgeschieden und Phosphorsäure in Lösung erhalten wird. Das Phosphorsilber wird in die Wasserstoffatmosphäre gebracht, während in dem Filtrat,

nachdem das Silber mit Chlor ausgefällt worden, die Phosphorsäure nachgewiesen werden kann.

Sollte man nach der erstbeschriebenen MITSCHERLICH'Schen Methode unoxydierten Phosphor nicht gefunden haben, trotzdem aber eine Phosphorvergiftung vermutet werden, so hat man festzustellen, ob nicht bereits eine Oxydation stattgefunden habe und phosphorige Säure gebildet worden sei. Man bringt zu dem Zwecke einen wässerigen Auszug des Destillationsrückstandes, oder diesen selbst, in einen Wasserstoffentwicklungsapparat, läßt das Gas viele Stunden lang durch neutrale Silberlösung gehen und prüft, falls Phosphorsilber ausgeschieden wird, wie oben angegeben auf Flammenfärbung und das entsilberte Filtrat auf Phosphorsäure.

Hat die Prüfung des zuerst aufgefangenen Destillates die Gegenwart von Blausäure ergeben, so setzt man die Destillation — nicht aber mehr aus dem Chlorcalciumbade, sondern aus einem Wasserbade — so lange fort, als im Destillate noch Spuren derselben nachzuweisen sind. Die Prüfung mit Kalilauge, chloridhaltiger Eisenvitriollösung und Salzsäure etc. ist sicher und entscheidend. Bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Blausäure entsteht kein blauer Niederschlag, sondern nur eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich blaue Flöckchen absetzen. Trotzdem mache man die Rhodanreaktion zur völligen Bestätigung des Befundes, indem man einen kleinen Teil des Destillates mit einigen Tropfen reiner Kalilauge, sodann mit gelbem Schwefelammonium versetzt, im Wasserbade eindampft, mit Salzsäure ansäuert und dann Eisenchlorid zusetzt (blutrote Färbung). Zur quantitativen Bestimmung rektifiziert man die (gewogene) Hauptmenge des Destillates über Boraxpulver und fällt das Destillat entweder mit Silberlösung als Cyansilber, oder bestimmt titrimetrisch.

Sollte eine Vergiftung mit bitteren Mandeln oder blausäurehaltigem Bittermandelöl — zur Likörfabrikation wird nur blausäurefreies Öl verwendet — vorliegen, so ist das Destillat trübe und zeigt den entsprechenden Geruch; durch Zusatz von Äther geht das Öl in denselben über und die wässrige Flüssigkeit wird klar.

Um sich zu überzeugen, daß nicht etwa Ferro- oder Ferridcyankalium, welche beim Destillieren mit Säuren ebenfalls ein blausäurehaltiges Destillat geben, vorhanden seien, wird ein kleiner Teil des Rohmaterials mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure angesäuert und eine Portion davon mit Eisenchlorid, eine andre mit Eisenvitriollösung geprüft. Wird durch einen blauen Niederschlag Blutlaugensalz nachgewiesen, so wird aus der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung mittels neutralen Eisenchlorides die entsprechende Menge Berlinerblau ausgefällt, das Filtrat mit zur Bin-

dung freier Schwefelsäure völlig hinreichendem weinsaurem Kalium versetzt und nun destilliert, wie oben angegeben.

Der Destillationsrückstand von der Phosphor- resp. Blausäureermittelung dient zur Aufsuchung der Alkaloide. Ist die Anfrage sofort auf irgend ein Alkaloid gerichtet, so benutzt man das übergebene Material natürlich direkt, nachdem es hinreichend zerkleinert ist. Meist wird beim Aufsuchen eines Alkaloids die Art desselben aus den Vorakten ersichtlich sein und vom Chemiker nur eine Bestätigung des Vermuteten gefordert werden; es sind indessen doch auch andere Fälle möglich, und es muß deshalb das Verfahren darauf gerichtet sein, jedes beliebige Pflanzengift, auch ohne besondere Direktive, isolieren zu können. Wenn schon im Eingange darauf hingewiesen wurde, Kontrollversuche zu machen, so sind solche bei der Ermittlung von Alkaloiden mit einem dem verdächtigen Stoffe möglichst ähnlichen Materiale unter allen Umständen parallel laufend auszuführen. Niemals wolle man auch eine physiologische Prüfung der Wirkung des isolierten Stoffes durch subkutane Injektion von Fröschen, Kaninchen etc. unterlassen. Mitteilungen über die Wirksamkeit der einzelnen Gifte finden sich in den Lehrbüchern der Toxikologie.

Bei der Ermittlung der Alkaloide handelt es sich sowohl um die Methode der Isolierung, als wie um die Erkennung des isolierten Stoffes. Der für diesen Abschnitt bestimmte Raum gestattet jedoch nur, die Abscheidung der Pflanzengifte näher zu beleuchten; die Eigentümlichkeiten und Reaktionen derselben findet man in jedem größeren Lehrbuche der Chemie und speziell in den chemischen Toxikologien, auf welche hierorts verwiesen wird, — nur die ganz charakteristischen Merkmale können an diesem Platze angeführt werden.

Man arbeite entweder nach dem von OTTO modifizierten Verfahren von STAS, oder nach demjenigen von DRAGENDORF; ich arbeite stets nach dem ersteren.

Die betreffenden Substanzen werden, falls sie viel wässrige Flüssigkeit enthalten, konzentriert, wenn sie sehr sauer sind, soweit abgestumpft, daß die Säure schwach vorwaltet; andernfalls werden sie mit Weinsäure schwach sauer gemacht. Sie werden alsdann mit Alkohol (95°) unter Anwendung eines Rückflusskühlers bei einer Temperatur von 50—75° nochmals ausgezogen. Nur wenn Physostigmin vermutet wird, wird kalt und bei Abschluß des Tageslichtes operiert. Die vereinigten Auszüge werden nach dem Filtrieren bei derselben Temperatur, unter Anwendung eines warmen Luftstromes oder einer gut wirkenden Luftpumpe, konzentriert, die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird filtriert, das Filtrat (zuletzt unter einer Glasglocke neben Schwefelsäure) bis fast zur Trockene verdampft. Der extraktähnliche Rück-

stand wird mit wenig Alkohol aufgenommen und, langsam und in kleinen Portionen, mit Alkohol versetzt, so lange, als noch Stoffe ausgeschieden werden. Man filtriert durch ein benähtes Filter, konzentriert das Filtrat, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt nun so lange mit immer neuen Mengen absoluten Äthers, als derselbe noch gefärbt erscheint. Die ätherischen, harz-, fett- und farbstoffreichen Auszüge können event. auch einzelne Giftstoffe, wie Kolchicin, Digitalin, Pikrotoxin und Kantharidin enthalten und werden für sich aufbewahrt. (I.) Die gereinigte saure, wässrige Flüssigkeit wird mit reiner Natronlauge stark alkalisch gemacht und nunmehr zur Aufnahme des abgeschiedenen Alkaloides<sup>1</sup> mit absolutem Äther ausgeschüttelt. Man prüft nun mit einer kleinen Menge der ätherischen Flüssigkeit durch freiwilliges Verdampfenlassen, ob überhaupt ein Rückstand bleibt, ob derselbe ein festes oder ein flüssiges Alkaloid zurückerläßt. Man sucht durch immer neue Mengen Äther die alkalische, wässrige Flüssigkeit zu erschöpfen, stellt, nachdem beide Lösungen von einander geschieden sind, die letztere (II) zurück, destilliert von der ätherischen Lösung den Äther ab, löst den Rückstand in Alkohol und überläßt der freiwilligen Verdunstung. Bleiben flüssige Alkaloide zurück, so ist durch deren Allgemeinverhalten, sowie aus ihrem Verhalten zu den Spezialreagenzien festzustellen, ob Konin oder Nikotin vorliegt.<sup>2</sup> — Feste Alkaloide lassen sich dadurch reinigen, daß man sie unter Zusatz von reiner Weinsäure in Wasser löst, die Lösung mit Petroleumäther schüttelt, scheidet, die wässrige Lösung alkalisch macht, mit Äther schüttelt und die Ätherlösung eindampft; das Verfahren ist event. mehrmals zu wiederholen. Die Prüfung geschieht derart, daß von dem in wenig Alkohol gelösten Alkaloid einzelne Tröpfchen auf kleine Schälchen (Farbenäpfchen) gegeben und eingetrocknet werden; diese Rückstände werden mittels Glasstäben mit den entsprechenden Reagenzien in Verbindung gebracht.

Als Gruppenreagenzien gelten folgende: Phosphormolybdänsäure (amorphe, gelblichgefärbte, bisweilen grünlich werdende Niederschläge); Phosphorwolframsäure (ähnlich wirkend); Kaliumwismutjodid (orangerote Niederschläge); Kalium-Zink- und Kalium-Cadmiumjodid, auch Kalium-Quecksilberjodid (weiße, später gelb und

<sup>1</sup> Morphin, Narcein und Kurarin lösen sich im Überschufs des Fällungsmittels.

<sup>2</sup> Ist die Aufmerksamkeit ausschließlich auf eins der flüchtigen Alkaloide zu richten, so kommt man besser zum Ziel, wenn man den wässrigen Rückstand des sauren alkoholischen Auszuges mit Natronlauge alkalisiert und der Destillation unterwirft. Das Destillat wird mit Äther oder Petroleumäther ausgeschüttelt und die ätherische Flüssigkeit abgedampft.

Die Division der Potenzen

Potenzen		Division		Beispiel	
Dividend	Divisor	Quotient	Rest	Dividend	Divisor
$a^4$	$a^2$	$a^2$	0	$x^3$	$x$
$a^3$	$a^2$	$a$	0	$x^2$	$x$
$a^2$	$a^2$	1	0	$x$	$x$
$a^1$	$a^2$	0	$a$	1	$x$
$a^0$	$a^2$	0	$a^2$	0	$x$

Verhalten der Pflanzengruppe gegen Spezialreagenzien.

Aus saurer Lösung in Äther übergehend <sup>1</sup>			Aus alkalischer Lösung in Äther übergehend. <sup>2</sup>				In alkalischer Lösung zurückbleibend	
mit Gerbstoff			starr (geruchlos)				flüssig (stark riechend)	
fällbar			mit konz. Schwefelsäure				mit Chlorwasser	
nicht fällbar			in der Kälte		beim Erwärmen		fällbar	
							nicht fällbar	
<b>Colchicin.</b> Lösung gelb, konz. HNO <sub>3</sub> färbt es violett. Verdünnt man die salpetersaure Lösung und macht mit NaOH alkalisch, so entsteht eine orangefarbene Färbung.	<b>Digitalin.</b> Mit Gallenlösung und konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> versetzt entsteht anfangs eine schön rote Zone, später eine rote Flüssigkeit.  In konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gelöst auf Zusatz einer Spur Bromwasser violett rote Färbung.	<b>Pikrotoxin.</b> Die farblose Lösung in natronhaltigem Wasser reduziert Fehlingsche Kupferlösung.	<b>Brucin.</b> In konz. HNO <sub>3</sub> mit hochroter Farbe löslich, die beim Erwärmen in gelb übergeht, setzt man dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.	<b>Delphinin.</b> Mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und Bromwasser violettrot. Dieselbe Färbung tritt auf beim Verdampfen mit Phosphorsäure.  Akonitin löst sich mit rotbrauner Farbe in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	<b>Veratrin.</b> Löst sich in konz. HCl farblos, wird aber beim Erwärmen schön dunkelrot.	<b>Narkotin.</b> Seine Lösung in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf Zusatz einer Spur HNO <sub>3</sub> wird eine weiche Spur Natrium molybdat hält, färbt sich grünlich. Löst sich in Chlorwasser grünlich. Zusatz von NH <sub>3</sub> gelbbraun.	<b>Kodein:</b> SH <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Lösung auf 150° erhitzt wird nach dem Erkalten durch NHO <sub>3</sub> blutrot gefärbt.	<b>Morphin.</b> Die mit NH <sub>3</sub> alkalisch gemachte Lösung gibt beim Erhitzen mit Kupferoxydammoniak eine grasgrüne Lösung. Konz. HNO <sub>3</sub> färbt es blutrot, neutrales F <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dunkelblau. Wird es in konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gelöst, erwärmt, läßt man erkalten und fügt etwas HNO <sub>3</sub> hinzu, so entsteht eine intensiv rote Färbung. Reduziert aus saurer Lösung aus Jodsäure Jod, welches sich in Schwefelkohlenstoff violett auflöst.
			<b>Hyoscyamin.</b> In konz. HNO <sub>3</sub> löslich, die Lösung in gelb übergeht, setzt man dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.	<b>Physostigmin.</b> In konz. HNO <sub>3</sub> löslich, die Lösung in gelb übergeht, setzt man dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.	<b>Emetin.</b> In konz. HNO <sub>3</sub> löslich, die Lösung in gelb übergeht, setzt man dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.	<b>Atropin.</b> In konz. HNO <sub>3</sub> löslich, die Lösung in gelb übergeht, setzt man dann Zinnchlorid zu, so entsteht eine blauviolette Färbung.	<b>Narcein.</b> SH <sub>2</sub> O <sub>4</sub> beim Erhitzen gibt blutrote Färbung. Festes Narcein wird durch Jodlösung blau gefärbt.	<b>Caracin.</b> Bewirkt Starrkrampf bei Fröschen (subkutan), wobei die Herzbewegungen fort-dauern.

Hyoscyamin erweitert die Pupille, Physostigmin verengt sie; die wässrige Lösung letzteren wird durch Chloralkali-Lösung gerötet. Emetin erregt Brechen (subkutan).

<sup>1</sup> Kleine Mengen Atropin und Veratrin. — <sup>2</sup> Auch theilweise Kolchicin und Digitalin



kristallinisch werdende Niederschläge); Platin- und Goldchlorid (flockige oder kristallinische gelbe Niederschläge); Quecksilberchlorid (amorphe weiße, später kristallinisch werdende Niederschläge); Gerbstoff (weißgelbe Flocken); Jodjodkalium (braune Flocken).

Das Verhalten der einzelnen Pflanzengifte gegen Spezialreagenzien ist aus beigehefteter Tabelle ersichtlich.

Zu erörtern bliebe noch, was mit den oben I und II bezeichneten Flüssigkeiten zu geschehen hat.

Die mit II bezeichnete alkalische wässrige Flüssigkeit wird zur Abscheidung etwa vorhandenen Morphins oder Narceïns mit konzentrierter Salmiaklösung versetzt und mit warmem Amylalkohol wiederholt ausgeschüttelt. Man kann auch die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersäuern und dann mit Ammoniak wieder alkalisieren. Resultiert beim Abdampfen der abgehobenen alkoholischen Lösung das Alkaloid nicht hinreichend rein, so kann es, wie oben beschrieben, durch Bildung des schwefelsauren Salzes, Schütteln dessen warmer wässriger Lösung mit Amylalkohol, Neuabscheidung durch Ammoniak und Aufnahme in Amylalkohol gereinigt werden. Ist gleichzeitig Narceïn vorhanden, so scheidet sich ein Teil desselben mit dem Morphin gemeinschaftlich aus. Es ist von ihm zu trennen durch Behandlung mit heißem Wasser, welches das Narceïn löst, vom Morphin jedoch fast nichts aufnimmt; der siedenden wässrigen Lösung kristallisiert bei hinreichender Konzentration das Narceïn aus. — Bei Prüfung der Alkaloide ist obacht zu geben, daß nicht etwa arsenige Säure vorhanden sei, da dieselbe störend auf die Einwirkung der Spezialreagenzien sein und die Erkennung der Alkaloide erschweren würde. Die Abscheidung würde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure wässrige Lösung der Alkaloide zu geschehen haben. — Weitere Mengen Narceïn, sowie Kurarin, sind in der mit Amylalkohol ausgeschüttelten wässrigen Flüssigkeit zu suchen. Sie wird mit gewaschenem Sande eingedampft; der zerriebene Rückstand wird mit absolutem Alkohol digeriert und danach trockene Kohlensäure in die Mischung geleitet; das Filtrat wird abgedampft. Kurarin ist in kaltem Wasser leicht löslich, Narceïn nicht. Behufs Reinigung des Rückstandes wird er in warmem Wasser gelöst, die Lösung durch ein genäßtes Filter geschickt, zur Trockne gebracht, der Rückstand in Alkohol gelöst und von neuem eingetrocknet.

Die mit I bezeichnete ätherische Lösung kann, außer Farbstoffen, Fett, Harz etc., Pikrotoxin, Kolchicin, Digitalin und Kantharidin enthalten (außerdem kleine Mengen Veratrin und Atropin). Man neutralisiert mit reinem kohlen-sauren Kalk, dampft ein, zieht den zerriebenen Rückstand mit

Äther aus, dampft wieder ein, löst in warmem Wasser, filtriert, wenn nötig, konzentriert und stellt mit einigen Tropfen des Konzentrates die Spezialprüfungen auf Pikrotoxin, Digitalin und Kolchicin an. Das Pikrotoxin kristallisiert, wenn es hinreichend rein ist, weingeistigen Lösungen in feinen seidenglänzenden Kristallen aus. Zur Abscheidung des Kantharidins schüttelt man die neutralisierte Flüssigkeit mit Chloroform. Die abgelassene Lösung wird zur Bildung des cantharidinsäuren Natriums mit sehr schwacher Natronlauge geschüttelt, die abgehobene wässrige Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt und nun mit neuen Mengen Chloroform ausgeschüttelt, aus welcher Lösung alsdann das Kantharidin sehr rein erhalten wird.

Es liegt nahe, daß das Verfahren häufig vereinfacht werden kann, besonders wenn die Aufmerksamkeit nur auf ein bestimmtes Pflanzengift gerichtet ist. Man kann sich unter Umständen alsdann derjenigen Methode im kleinen bedienen, welche zur fabrikmäßigen Darstellung der fraglichen Körper dienen. Oft gelingt es, mit einem verhältnismäßig unreinen Alkaloide die charakteristischen Reaktionen mit zweifelloser Deutlichkeit zu erhalten, oft muß das Reinigungsverfahren so lange fortgesetzt werden, daß man die Reste mit Besorgnis unter den Händen verschwinden sieht. Bisweilen resultieren amorphe Massen, welche Reaktion, Geruch und Geschmack der Alkaloide besitzen, sich auch gegen die Mehrzahl der Generalreagenzien als solche verhalten, bei der Spezialprüfung aber eine und die andere Reaktion auslassen, besonders aber nicht aus saurer Lösung in Benzol oder Petroleumäther übergehen. SELMI nennt dieselben Ptomaine und gibt an, daß dieselben auch physiologische Wirkungen ausüben: Erweiterung der Pupille, der bald darauf Kontraktion folgt; augenblickliche Verlangsamung und Unregelmäßigkeit der Herzschläge; konvulsive Bewegung. Nach BROUARDEL und BOUTMY können diese bei der Fäulnis tierischer Körper entstandenen Gifte von den Pflanzengiften teilweise durch ihr Verhalten zu Ferridcyankalium unterschieden werden. Dieses Salz wird auf Zusatz der Pflanzenalkaloide nicht verändert, während es durch Einwirkung eines Ptomains sofort in Ferrocyankalium umgewandelt wird und als solches mit Eisenoxydsalzen den charakteristischen Niederschlag von Berliner-Blau liefert. Bei den Versuchen führt man das aus dem Leichnam ausgezogene Alkaloid zuerst in die Schwefelsäureverbindung über und gibt einige Tropfen der Lösung dieses Salzes in ein Uhrglas, welches schon eine geringe Quantität gelösten Ferridcyankaliums enthält. Ein Tropfen neutrales Eisenchlorid der Mischung zugesetzt, ruft sofort den blauen Niederschlag von Eisencyanür-Cyanid hervor, wenn die Base ein Ptomain war, während bei Gegenwart einzelner

Pflanzenalkaloide und Abwesenheit eines Ptomaïns diese Reaktion nicht eintritt. Leider zeigt eine große Anzahl von Pflanzenalkaloiden (Atropin, Akonitin, Apomorphin, Morphin, Brucin, Strychnin, Konin, Nikotin) ein sehr ähnliches Verhalten, so daß der Wert dieser Beobachtung immer nur ein relativer ist. Was im übrigen die Ptomaïne betrifft, so ist die Zahl derer, die bereits gefunden sein sollen, eine sehr große; indessen ist die Reindarstellung größerer Mengen behufs scharfer Charakterisierung derselben doch nur in ganz vereinzelt Fällen gelungen und scheint die willkürliche Darstellung einer bestimmten Art zur Zeit noch nicht möglich zu sein. Man ist in dieser Beziehung daher auf die Berichte der Autoren angewiesen. — Von flüchtigen Ptomaïnen ist eins verschiedenen Chemikern, auch uns selbst im Jahre 1870, begegnet. Dasselbe wurde aus Leichenteilen (von uns aus unverwesten) nach dem STAS-OTTOSCHEN Verfahren isoliert, ist nach übereinstimmenden Berichten gelblich, stark und andauernd nach Mäuseharn riechend, scharf schmeckend, stark basisch reagierend, bildet mit Salzsäure Kristallnadeln, gibt mit den Generalreagenzien eine Menge für Pflanzenalkaloide charakteristische Reaktionen (z. B. mit Gold-, Platin- und Quecksilberchlorid, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure), trübt sich aber nicht beim Erwärmen. — Ein zweites, sehr giftig wirkendes flüssiges Ptomaïn ist von OTTO erkannt worden. Dasselbe roch nicht coniinartig und ähnelte in vieler Beziehung dem Nikotin; indessen gab es ein kristallinisches Hydrochlorat und in ätherischer Lösung mit Jod keine ROUSSINSCHEN, sondern nadelförmige Kristalle von dunkelgrüner Farbe.

Eine Anzahl von Ptomaïnen (Arsine?) sind in Leichenteilen von mit Arsen vergifteten Personen gefunden worden. Es ist dies um so merkwürdiger, als die antiseptische Wirkung des Arsens bisher für zweifellos gehalten wurde.<sup>1</sup>

Ein dem Strychnin in vieler Beziehung ähnliches, jedoch wenig bitteres und nicht kristallisiertes Ptomaïn wurde von CIOTTA gefunden. Ein dem Veratrin ähnliches Ptomaïn wurde von BROUARDEL und BOUTMY in einer verwesenen Wasserleiche entdeckt; dasselbe reduzierte im — Gegensatz zum Veratrin — Ferrocyankalium momentan und zeigte, injiziert, ein abweichendes physiologisches Verhalten.

Ein dem Atropin ähnliches Ptomaïn fanden SONNENSCHNEIDEN und ZUELZER in Fleischaufguß. Dasselbe wirkte pupillenerweiternd, Herzschlag erhöhend und dann lähmend, entwickelte aber mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keinen Blütengeruch. SELMI fand jedoch ein Ptomaïn, welches nicht bloß diesen Ge-

<sup>1</sup> HUSEMANN, *Archiv Pharm.* [3] Bd. 19. S. 415.

ruch beim Erwärmen, sondern — im Gegensatz zum Atropin — auch bei Behandlung mit Salpetersäure in der Kälte, und zwar gelegentlich noch nach zwei bis drei Tagen zeigte.

Besonders groß ist die Anzahl derjenigen Ptomaine, welche nicht in Äther, wohl aber in Amylalkohol löslich sind, und die deshalb — immer das STAS-OTTOSCHE Verfahren im Auge — vorzugsweise mit Morphin verwechselt werden können.

Selbstverständlich darf man nicht angeben, ein Pflanzengift gefunden zu haben, wenn in solchen Fällen auch nur eine der charakteristischen Reaktionen ausbleibt, hat vielmehr mit reinem, verdünntem Material Gegenversuche zu machen, physiologische Experimente anzustellen und darnach sein Gutachten zu formulieren.

Das DRAGENDORFSCHE Verfahren, in seinen Grundzügen mitgeteilt, ist folgendes. Man zieht mit schwefelsäurehaltigem (2%) Wasser aus (bei Gegenwart von Kolchicin, Digitalin und Solanin kalt), filtriert, stumpft mit Magnesia soweit ab, daß die Lösung immer noch deutlich sauer bleibt, konzentriert, digeriert den sirupdicken Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und filtriert. Man dampft ein und schüttelt behufs Reinigung den wässerigen Rückstand wiederholt mit warmem Petroleumäther. Piperin wird hierbei gelöst und ist in den abgehobenen ätherischen Flüssigkeiten zu suchen resp. durch Abdampfen derselben zu erhalten. Die wässrige Flüssigkeit wird mit Benzol digeriert resp. umgeschüttelt; in der abgehobenen Lösung kann enthalten sein: Koffein, Kolchicin, Digitalin nebst Spuren von Veratrin, welche durch Abdampfen zu gewinnen sind. Die wässrige Flüssigkeit wird nunmehr mit Amylalkohol behandelt, welcher Pikrotoxin und Salicin, auch einen Teil etwa vorhandenen Narkotins aufnimmt; man sucht sie durch Abdampfen zu erhalten. Die wässrige Flüssigkeit wird sodann mit Chloroform ausgeschüttelt, um Papaverin und Thebain, sowie kleine Mengen von Narcein und Brucin zu gewinnen. Unterbleibt die Ausschüttelung mit Amylalkohol, so gehen hier auch Narkotin und Veratrin mit in Lösung. Die wässrige Lösung wird nunmehr auf ca. 40° erwärmt, mit warmem Petroleumäther überschichtet und mit überschüssigem Ammoniak durchgeschüttelt. Die abgehobene ätherische Schicht hinterläßt beim Verdunsten: Koniin, Nikotin, Brucin, Strychnin, Papaverin, Veratrin (auch Chinin), von welchen die beiden ersteren in Wasser, Papaverin und Veratrin (auch Chinin) in absolutem Äther löslich sind. Die erwärmte alkalische, wässrige Flüssigkeit wird jetzt mit Benzol behandelt, aus dessen Lösung Atropin, Akonitin, Kodein (auch Chinidin und Cinchonin) zu erhalten sind. Die wässrige Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert, erwärmt, mit Amylalkohol überschichtet, mit

Ammoniak wieder alkalisiert und mit warmem Amylalkohol ausgeschüttelt; in Lösung gehen: Morphin und Solanin, auch etwas Narcein. Die Hauptmasse des Narceins wird aus der wässerigen Flüssigkeit durch Abdampfen derselben und Ausziehen des Trockenrückstandes mit Alkohol erhalten.

Von künstlich hergestellten Basen ist das Anilin neuerdings mehrfach zu Vergiftungen in Gebrauch gezogen worden. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol und Ather leicht löslich, ebenso in säurehaltigem Wasser, und durch scharfe Reaktionen charakterisiert. Die salzsaure Lösung wird durch Chlorkalklösung purpurviolett gefärbt. Eine violette Färbung entsteht, wenn man die mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzte salzsaure Lösung auf Schwefelsäure schichtet. Die kleinsten Mengen Anilin in schwefelsaurer Lösung werden erkannt, wenn man etwas davon auf einen, mit dem positiven Pol eines BUNSENSCHEN Elementes verbundenen, Platindeckel gießt und die Flüssigkeit mit dem negativen Poldraht berührt, es folgt eine intensive Bläuung (LETHEBY). — Da das in chemischen Fabriken verarbeitete Anilin meist toluidinhaltig ist, das Toluidin aber die Chlorkalkreaktion verdeckt (Bräunung hervorruft), so ist eine Trennung der beiden Stoffe nötig. Diese wird dadurch bewirkt, daß man die Basen in oxalsaure Salze überführt und die Mischung mit verdünntem Alkohol auszieht: das Anilinoxalat geht in Lösung.

Dieselben Massen, welche zur Aufsuchung des Phosphors, der Blausäure und der Pflanzengifte gedient haben, können zur Aufsuchung der metallischen Gifte benutzt werden. Wie vorausgeschickt, sind alle Massen vor der chemischen Prüfung einer genauen Okularinspektion zu unterwerfen, um zu ermitteln, ob nicht etwa schwer lösliche oder unveränderte Giftstoffe, wie Arsen (Fliegenstein, Scherbenkobalt), Arsenik (arsenige Säure), Bleipräparate etc. vorhanden seien. Findet man kleine weiße Körnchen, so ist mit ihnen die Prüfung auf arsenige Säure direkt anzustellen. Als Fundamentalversuch gelte die Erhitzung in einem zur verschlossenen Spitze ausgezogenen Glasröhrchen mit davor geschobenem Kohlensplitter. Man bringe zunächst den letzteren zum Glühen und erhitze alsdann das Körnchen, so daß event. dessen Dämpfe über die glühende Kohle hinwegstreichen. Ist das Körnchen Arsenik, so wird sich an dem bauchigen Teile der Röhre ein Spiegel von metallischem Arsen ansetzen. Derselbe sublimiert beim Erhitzen, wird oxydiert und setzt sich in dem weiteren, kälteren Teil der Röhre in weissen, mikroskopischen Oktaedern ab. — Andre Körnchen werden in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, worauf mit einigen Tropfen der Lösung auf kleinen weissen Schälchen die für Arsen charakteristischen Reaktionen versucht werden. Schwarze Körnchen oder Schuppen geben, wenn

solche aus Arsenmetall bestehen, beim Erhitzen in ausgezogenen Röhren auch ohne Vorlage des Kohlensplitters einen Spiegel. Sie entwickeln, auf glühende Kohle geworfen, den Geruch nach Knoblauch. Mit der salpetersauren Lösung sind, wie oben beschrieben, Reaktionen zu bewirken.

Unter allen Umständen hat nunmehr die Zerstörung der organischen Substanzen stattzufinden und deren Überführung in eine klare Flüssigkeit. Es geschehe dies entweder durch Erhitzen mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium oder wässriger Chlorsäure, wobei letztere stets im Überschuss bleiben muß (Probe muß auf Zusatz von Salzsäure Chlor entwickeln). Sind die Massen sehr sauer und sehr dünnflüssig, so stumpfe man die Säure vorher mit reiner Soda ab und konzentriere bis zur Breikonsistenz. Man übergießt mit etwa dem gleichen Volumen reiner Salzsäure, setzt eine Messerspitze chlorsaures Kalium hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und fährt unter stetem Umrühren mit dem (abwechselnden) Zusetzen von Salzsäure und chlorsaurem Kalium fort, bis die ganze Masse in eine klare, gelbliche Flüssigkeit übergegangen ist, in welcher jedoch meist weisse oder gelbliche Flocken umherschweben, welche sich jeder Zerstörung hartnäckig widersetzen. Bei Anwendung von Chlorsäure darf die Flüssigkeit nicht zu sehr konzentriert werden. Man erhitzt, event. unter Zusatz von Wasser bis zur völligen Austreibung vorhandenen Chlors und filtriert durch ein benähtes Filter, nötigenfalls unter Anwendung der Wasserluftpumpe. Der Rückstand (I) wird getrocknet und für sich behandelt. Man kann nur sehr kleine Teile des Filtrates mit den entsprechenden Reagenzien direkt auf dieses und jenes Metallgift prüfen. Findet sich Baryt, so ist derselbe mit Schwefelsäure auszufällen. Die Hauptmenge wird warm gestellt, 24 Stunden lang oder bis zur vollständigen Sättigung ein Strom von gewaschenem Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet und darauf nochmals 24 Stunden lang zum Absetzen beiseite gestellt.<sup>1</sup> Man filtriert, konzentriert, sättigt die Flüssigkeit nochmals mit Schwefelwasserstoff, filtriert, wenn noch Ausscheidung stattgefunden haben sollte, und vereinigt den erhaltenen Niederschlag mit dem zuerst erhaltenen. Das Filtrat (II) wird zurückgestellt und später für sich behandelt. Ist der erhaltene Niederschlag dunkel gefärbt, so ist auf sämtliche giftige Metalle Rücksicht zu nehmen; ist er gelb, so können Arsen, Antimon und Zinn vorhanden sein, der Niederschlag kann aber auch aus Schwefel und organischen Substanzen be-

<sup>1</sup> FRESENIUS empfiehlt, wenn man Arsen vermutet, die Flüssigkeit vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes mit schwefliger Säure zu sättigen, um vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu reduzieren.

stehen — letztere werden fast immer ausgeschieden. Im ersteren Falle wird der in ein Kristallfläschchen gespülte Niederschlag mit heissem gelbem Schwefelammonium wiederholt durchgeschüttelt. Man filtriert, süßt mit Schwefelammonium, später mit Wasser, aus und bringt das Filtrat zur Trockne; das Ungelöste (III) wird später für sich behandelt. Der Trockenrückstand wird, behufs Zerstörung der organischen Substanzen sowohl, als wie auch, um eine bessere Trennung von etwa vorhandenem Antimon zu bewirken, mehrmals mit rauchender Salpetersäure beträufelt und eingetrocknet, so lange, bis er rein gelb ist.<sup>1</sup> Er wird sodann mit reiner Natronlauge befeuchtet, mit einer, dem Material entsprechenden, Menge trockener Soda und Natronsalpeter verrieben, ausgetrocknet und vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Die Schmelze, welche als Hauptsubstanzen arsen- und antimonsaures Natrium, sowie Zinnoxid enthalten kann, wird mit warmem Wasser, welches, nebst Spuren von Zinnoxid, nur arsensaures Natrium löst, ausgezogen (Spuren von Zinnoxid werden durch eingeleitete Kohlensäure gefällt), der Auszug wird filtriert; das Ungelöste (IV) wird für sich behandelt. Aus dem Filtrat sind die aus der Schmelze stammenden Stickstoffverbindungen zu entfernen. Es geschieht dies durch Abdampfen unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Der Zweck ist erreicht, sobald die schweren Dämpfe der letzteren sichtbar werden. Die verbleibende Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und in den MARSHSchen Apparat gebracht. Vor der Anwendung des letzteren ist zu prüfen, ob die zur Entwicklung des Wasserstoffgases verfügbaren Chemikalien rein sind. Man gibt zu dem Zwecke Zink und verdünnte Schwefelsäure in den Apparat, entwickelt mit der nötigen Vorsicht und läßt das getrocknete Gas längere Zeit (mindestens eine halbe Stunde) durch den Apparat gehen. Man erhitzt dabei die Reduktionsröhre vor der ausgezogenen Stelle, brennt das der Spitze entströmende Gas an und beobachtet, ob sich in dem ausgezogenen Teil der Röhre ein spiegelartiger Beschlag ansetzt. Ist dies nicht der Fall, so wird ein Teil der vorbereiteten Flüssigkeit in den Apparat gegeben, der event. vorher mit neuem Material zur Wasserstoffentwicklung zu beschicken ist. Man erhitzt die Reduktionsröhre, wie oben beschrieben, zum Glühen und versucht, einen Arsenspiegel zu erhalten. Gelingt es nicht alsbald, so ist mehr resp. die ganze Flüssigkeit in den Apparat zu geben. Man kann von der Stärke des

<sup>1</sup> Hat man nur auf Arsen Rücksicht zu nehmen, so wird der gelbe H<sub>2</sub>S-Niederschlag direkt mit Bromwasser behandelt. Dieses löst vorhandenes Arsen zu Arsensäure. Das von überschüssigem Brom durch Abdampfen befreite Filtrat kann sowohl in den MARSHSchen Apparat gebracht, als auch nach dem Übersättigen mit Ammoniak direkt durch Magnesiummischung gefällt werden.

Spiegels einen ungefähren Rückschluss auf die Menge des vorhandenen Arsens machen, wenn man sich, wie es OTTO gethan, Spiegel aus bestimmten Mengen (1 mg, 0,1 mg, 0,01 mg 0,001 mg) Arsenik herstellt, indes wird dieses Verfahren von vielen Chemikern verworfen; stärkere Spiegel sind wägbare.<sup>1</sup> Sehr kleine Mengen von Arsen geben Anhauche, die erst dann sichtbar werden, wenn weißes Papier hinter dieselben gehalten wird. Entstehen stärkere Spiegel, so versucht man mehrere derselben, mindestens zwei, zu erhalten.<sup>2</sup> Außerdem versucht man dem der Spitze der Röhre entströmenden, angezündeten bläulich-weißbrennenden Gase auf in dasselbe gehaltene Porzellanschälchen Arsenflecke abzugewinnen. Man stellt an einem Teil der erhaltenen Spiegel und Flecke die Identität des Arsens fest und übergibt den andern dem Auftraggeber als *corpus delicti*. Der Arsen Spiegel ist durchsichtig braun, dabei glänzend; er ist durch eine Flamme leicht fort zu treiben, resp. zu verflüchtigen, unter Entwicklung eines an Knoblauch erinnernden Geruches. Löst man einen Teil des Spiegels in Salpetersäure (durch Aufsaugen) und versetzt die (durch Ausblasen) in ein Schälchen gebrachte Lösung mit einem Tropfen ammoniakalisch-neutraler Silberlösung, so entsteht eine gelbe Ausscheidung von arsenigsaurem Silber. Arsenflecke sind glänzend schwarzbraun, in Lösungen von unterchlorigsaurem Natrium oder chlorsaurem Kalium löslich; in Salpetersäure gelöst, entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silberammoniak ein gelber Niederschlag; in Schwefelammonium gelöst und eingetrocknet, wird der Rückstand von kohlen-saurem Ammonium gelöst, nicht aber von Salzsäure; aus salpetersaurer Lösung wird durch starkes Schwefelwasserstoffwasser gelbes Schwefelarsen abgeschieden.

Das aus der Schmelze nicht Gelöste (IV) wird getrocknet und mit Cyankalium zusammengeschmolzen, um Antimon und Zinn zu reduzieren. Der Regulus wird mit Salzsäure digeriert, um Zinn zu lösen; zurückbleibendes Antimon wird durch Königswasser gelöst. Die Zinnlösung wird durch Schwefelwasserstoff braun gefällt; in verdünnte Quecksilberchloridlösung gegossen, wird weißes Chlorür gefällt. Die Antimonlösung wird durch Schwefelwasserstoff orangerot gefällt und scheidet auf Zusatz von Wasser weißes basisches Chlorür aus.

Das vom Schwefelammonium ungelöst Gebliebene (III) bringt

<sup>1</sup> Ein neues Verfahren zur schnellen quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Arsen unter Anwendung des mit modifizierter Glühröhre versehenen MARSH'schen Apparates ist von ED. POLENSKE in den *Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes* (Band V. Heft 2) veröffentlicht worden.

<sup>2</sup> Hüten muß man sich vor Röhren von arsenhaltigem Glase, die auch Spiegel ansetzen. Aus nicht aufgeklärten Ursachen entstehen bisweilen Bräunungen im Glase; OTTO schreibt diese einem Siliciumgehalt des Glases zu.

man in ein Schälchen, trocknet, wägt und behandelt mit erwärmter Salpetersäure. Schwefelblei<sup>1</sup> und Schwefelkupfer werden gelöst, Schwefelquecksilber bleibt ungelöst.

Man dampft die salpetersaure Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure ein, filtriert vom ausgeschiedenen schwefelsauren Blei ab, dampft weiter ein, löst den Rückstand von schwefelsaurem Kupfer und fällt aus der Lösung das Metall entweder galvanisch oder das Oxyd durch Erhitzen mit Natronlauge unter Zusatz von Traubenzucker. Das schwefelsaure Blei wird gewogen, durch Behandlung mit kohlensaurem Ammon in kohlensaures Salz übergeführt, so in Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung durch die Spezialreagenzien für Blei identifiziert. — Das ungelöst gebliebene Schwefelquecksilber wird durch neue Mengen Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wird durch frisch bereitete Zinnchlorürlösung reduziert, das abgeschiedene Quecksilber durch Druck und Wärme zu Kügelchen vereint und in dieser Form als corpus delicti abgegeben.

Das von der Behandlung mit Schwefelwasserstoff herführende Filtrat (II) wird in zwei Teile geteilt und in einem desselben Zink, in dem andern Chrom gesucht resp. bestimmt. Man fällt mit Ammoniak und Schwefelammonium, setzt, um Eisen und phosphorsaure Erden zu lösen, verdünnte Essigsäure hinzu und röstet den gesammelten und getrockneten Niederschlag. Man löst in Schwefelsäure, unter Zusatz von Salpetersäure, dampft ein und löst den Rückstand in Wasser. Die Lösung wird in den meisten Fällen noch Spuren von Eisen enthalten und dadurch gelb gefärbt erscheinen. Man versetzt daher mit reiner Soda bis zur beginnenden Fällung, setzt essigsaures Natrium zu und entfernt das beim Aufkochen sich ausscheidende Eisenoxydhydrat durch Filtrieren. Dem Filtrat fällt Schwefelwasserstoff reines Schwefelzink aus.

Die andere Portion wird fast zur Trockne gebracht, mit Salpeter verrieben und ganz eingetrocknet. Die Masse wird allmählich schmelzendem Salpeter einverleibt, die gesamte, vom chromsauren Kalium gelb gefärbte Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und im Filtrat das Chrom durch die spezifischen Reagenzien (essigsaures Blei, Schwefelsäure) nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung geschieht als Chromoxyd.

Der beim Zerstoren der ursprünglichen Masse gebliebene Rückstand (I) enthält, wenn vorhanden, Silber als Chlorsilber

<sup>1</sup> Man wird in den meisten Fällen wohl thun, die erste Flüssigkeit vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf Blei zu prüfen, und wenn solches vorhanden, dasselbe sofort mit Schwefelsäure auszufällen.

beigemengt; er kann außerdem kleine Mengen von schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Baryum enthalten. Er wird mit Soda-Salpeter verpufft, die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, in die Lauge Kohlensäure eingeleitet, man kocht auf, schüttelt gut um und filtriert; abfiltriertes kohlen-saures Bleioxyd wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung geprüft. — Silber wird beim Schmelzen reduziert; man findet es teils als Regulus an den Wänden des Tiegels, teils als ascheähnlichen Stoff durch die Masse verteilt. Der nach dem Auslaugen verbleibende Absatz wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, und das Filtrat geprüft. — Etwa vorhandenes schwefelsaures Baryum wird bereits beim Schmelzen in kohlen-saures resp. salpetersaures Salz übergeführt worden sein; sollte dennoch ein Teil desselben unaufgeschlossen geblieben sein, so wird er beim Auslaugen der Schmelze zurück bleiben. Es wird durch Kochen mit Sodalösung in kohlen-saures Baryum übergeführt; dasselbe wird in Salpetersäure gelöst, die verdünnte Lösung wird geprüft.

Außer den vorstehend abgehandelten Stoffen können wohl noch eine Menge anderer Stoffe Ursache von Vergiftungen sein. So wirken z. B. nicht bloß freie Säuren und ätzende Alkalien, sondern auch gewisse Salze (chlorsaures, schwefelsaures Kalium, Alaun, Salpeter, kohlen-saure Alkalien u. a. m.), die im gewöhnlichen Leben als völlig unschädlich gelten, unter Umständen doch giftig. Ebenso können Gase (Kohlensäure, Kohlenoxyd-gas, Leuchtgas, Schwefelwasserstoff u. v. a.) Vergiftungen hervorrufen. Derartige Vergiftungen sind jedoch meist zufällige und sind als forensische Fälle im engeren Sinne nicht zu betrachten. Meist wird der Sektionsbefund auf die Natur des betr. Giftes hinleiten, oft wird die Art des Giftes aus den begleitenden Nebenumständen zweifellos festgestellt werden, so daß dem Chemiker event. nur die Bestätigung übrig bleibt. Vergiftungen mit Tierstoffen (Schlangengift, Tollwut-gift), septikämische Vergiftungen (Käsegift, Leichengift) sind bisher chemisch nicht nachzuweisen gewesen; der Nachweis eines Pilzgiftes, obwohl Muskarin als ein solches erkannt worden ist, ist bei effektiven Vergiftungen ebenfalls noch nicht mit Sicherheit geführt worden. Alkoholvergiftungen gehören zu den zufälligen, deren Ursache bereits durch den Sektionsbefund festzustellen ist. Die Chloroformvergiftungen, welche meist auf Eisenbahnfahrten ausgeführt worden sein sollen, dürften wohl zum Teil ins Reich der Fabel zu verweisen, jedoch unter anderen Umständen der Beachtung wohl wert sein. Zur Abscheidung des Chloroforms destilliert man einen Teil der erhaltenen Massen ab, entwässert mit Chlorcalcium und rektifiziert bei guter Kühlung. Führt man die

Destillation bei mäßiger Temperatur in einem kleinen MITSCHERLICH'Schen Apparat aus und erhitzt einen Teil des Verbindungsrohres bis zum Glühen, so erfolgt eine Zersetzung des Chloroforms und das Destillat wird Salzsäure enthalten. Wendet man statt dessen eine einfache rechtwinkelig gebogene, etwas weite Glasröhre an und erhitzt dieselbe zum Glühen, so wird in dieselbe eingeführtes Jodkaliumkleisterpapier durch Einwirkung von Chlor gebläut. Selbstverständlich sind bei ausgeführter Destillation Geruch und Geschmack des Destillates zu prüfen.

Die Nachweisung von Karbolsäure, durch welche in der letzten Zeit eine ungewöhnliche Anzahl von Vergiftungen, meist unabsichtlicher Art, erfolgt ist, geschieht ebenfalls durch Destillation. Man übergießt die zerkleinerten Objekte mit dem gleichen Gewichte zweiprozentiger Schwefelsäure und destilliert unter Durchleiten eines Dampfstromes. Die Destillation muß so lange fortgesetzt werden, als im Destillat noch durch Bromwasser ein Niederschlag erzeugt wird. Der qualitative Nachweis wird durch Eisenchlorid (Blaufärbung) geführt; mit  $\frac{1}{4}$  Volumen Ammoniakflüssigkeit versetzte Phenollösung, mit einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt und gelinde erwärmt, wird klar, bei sehr großer Verdünnung meergrün; mit einigen Tropfen MILLON'Schem Reagens zum Kochen erhitzte Phenollösung wird auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure rot. — Da Phenol als normaler Bestandteil im menschlichen Harn vorkommt (bei gemischter Nahrung werden täglich ca. 0,015 g ausgeschieden, ENGEL), in noch größeren Mengen aber bei der Fäulnis der Proteinstoffe auftritt (BAUMANN und BRIEGER), muß stets eine quantitative Bestimmung desselben stattfinden. Es geschieht dies in bekannter Art durch Titrieren mit  $\frac{1}{100}$  N. Kaliumbromat- und  $\frac{5}{10}$  N. Kaliumbromidlösung, jedoch mit der Modifikation, daß die Bromanalyse in eine Jodanalyse verwandelt und die abgeschiedene Menge Jod mit  $\frac{1}{10}$  N. Natriumthiosulfatlösung gemessen wird. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Thiosulfat = 0,0127 Jod = 0,008 Brom : 0,001566 Phenol. — Buchenholzteercreosot wird durch Eisenchlorid nur vorübergehend blau, dann aber schmutziggrün gefärbt.

Auch die Oxalsäure hat, seit sie als Putz- und Scheuermittel unter dem harmlosen Namen „Zuckersäure“ allgemeine Verbreitung gefunden hat, zu vielen, teils absichtlichen, teils unabsichtlichen Vergiftungen Anlaß gegeben. Bei mit Oxalsäure vergifteten Personen findet man bisweilen in den Schleimhäuten des Magens und des Duodenums, sowie in den Harnkanälchen der Nieren mikroskopisch kleine klinorhomboidische Prismen von Calciumoxalat, zuweilen, besonders im Blut, quadratische Oktaeder in Briefkouvertform, die besonders bei polarisiertem Lichte und gekreuzten Nikols schön erkennbar sind. — Zur Erlangung freier und halbgebundener Oxalsäure werden

die eingetrockneten Massen wiederholt mit heißem absoluten Alkohol ausgezogen; die vereinigten Auszüge werden bis zur zähen Masse eingedampft und nochmals in Alkohol gelöst; die Lösung wird filtriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung mit Essigsäure versetzt und mit Chlorcalcium, besser mit Gipswasser, gefällt. Dieselben Stoffe werden dann nochmals mit Wasser ausgezogen, um oxalsäure Alkalien zu lösen und können schliesslich nochmals mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen werden (Calciumoxalat). Dunkle Lösungen müssen zur Trockene gebracht und mit Alkohol extrahiert werden. Die Oxalsäure ist stets quantitativ zu bestimmen, als Calciumoxalat gewogen, oder in salzsaurer Lösung durch Titrieren mit Chamäleon. Man wolle sich aber hierbei stets des Umstandes erinnern, daß Oxalate mit vielen Speisen von uns eingenommen und in mancherlei Krankheiten (Rheumatismus, Podagra) als pathogenes Produkt ausgeschieden werden (Oxalurie).



Fig. 134.  
TEICHMANN'SCHE Kristalle.

Eine verhältnismäßig oft wiederkehrende Arbeit, die jedoch ebenso oft wie vom Chemiker, vom Arzt selber vorgenommen wird, ist die Ermittlung von Blutflecken. Die Erkennung frisch eingetrockneter Blutflecke als solche ist nicht schwer, dagegen wird die Erkennung von verwesem oder zersetztem Blut selten oder nie gelingen. Es ist dringend nötig, daß man sich durch Autopsie ein Bild von alten Blutflecken, wie man solche auf Textilstoffen aller Art, Holz, blankem und verrostetem Eisen selbst herstellen kann, verschaffe. Man kennt alsdann die physikalische Beschaffenheit solcher Flecke und hat im gegebenen Falle zunächst auf Umfang und Stellung der einzelnen Flecke Rücksicht zu nehmen. Sind die Flecke auf harten Flächen, so sucht man das Festgetrocknete durch Abschaben davon zu erhalten und zieht es mit Wasser aus; befleckte Textilstoffe werden direkt ausgezogen. Aus dem Auszuge sucht man die TEICHMANN'SCHEN Häminkristalle zu gewinnen. Man trocknet zu dem Zweck (nach HOPPE-SEILER) einen Teil des durch Glaswolle filtrierten Auszuges bei gelinder

Wärme in einem Uhrgläschen ein, fügt dem Rückstande ein kaum sichtbares Körnchen Kochsalz und einige Tropfen Eisessig zu, erhitzt schnell über der Spirituslampe und dampft sodann bei sehr gelinder Temperatur ein, bis jeglicher Geruch von Essigsäure verschwunden ist. Der Rückstand, unter dem Mikroskop bei 300—400maliger Vergrößerung betrachtet, wird bei Gegenwart von Blut die rhomboidalen, oft kreuz- und rosettenförmig übereinander gelagerten, kaum durchscheinenden, braunen, glänzenden TEICHMANN'Schen Kristalle erkennen lassen. Man kann diese Operation aber auch direkt auf einem Objektivgläschen ausführen. Ich wähle stets solche, in welche eine kleine Höhlung eingeschliffen ist, bewirke die Lösung in der Höhlung und schiebe alsdann einen Teil der Masse auf die Fläche, gebe mittels eines Glasstäbchens einen Tropfen Essigsäure zu und lasse über sehr kleiner Flamme bis nicht zur völligen Trockne eindampfen. — Nach STRUVE wird der mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte wässerige Auszug mit Tanninlösung gefällt und dann mit Essigsäure übersättigt. Der durch Dekantieren gut gereinigte Niederschlag wird auf einem Objektivgläschen bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet und mit Kochsalz und Eisessig behandelt, wie oben beschrieben. — In derselben Weise kann ein durch essigsäures Zink hervorgerufener Niederschlag behandelt werden, um reichliche und schöne TEICHMANN'Sche Kristalle zu erhalten (HENNING). Unter allen Umständen hat man sich davon zu überzeugen, daß die fraglichen Massen nicht schon vor dem Behandeln mit Chemikalien kristallinische Körper enthalten. Die Häminkristalle geben mit Kalilauge eine dichroitische Lösung; sie erscheint in dünner Schicht grün, in dickerer rot. Aus völlig zersetztem Blute, oder solchem, welches längere Zeit mit verwesenden Eiweißstoffen in Berührung gewesen ist, gelingt es meist nicht, die TEICHMANN'Schen Kristalle abzuscheiden.

Hat man größere Mengen Flüssigkeit zur Verfügung, so kann man noch eine Reihe von Versuchen zur Bestätigung der Anwesenheit des Blutes damit ausführen.

Man vermischt die Blutlösung (möglichst konzentriert; wird Eisen daneben vermutet, wird mit verdünnter Natronlauge, die absolut frei von Stickstoffsäuren sein muß, aufgenommen, dann mit Essigsäure schwach übersättigt), mit 1 ccm alkoholischer, bräunlichgelb gefärbter, frisch bereiteter Guajak-tinktur und ebensoviel ozonisiertem Terpentinöl (Öl, welches längere Zeit in schlecht verschlossener Flasche aufbewahrt wurde und ganz schwache, wässerige Indigolösung beim Schütteln entfärbt). Bei Anwesenheit von Blut tritt eine intensive Blaufärbung ein, bewirkt durch das Hämoglobin, welches das Ozon des Terpentinöls auf die Guajak-tinktur überträgt. Entscheidend ist diese Reaktion allein jedoch nicht,

da sie auch von andern Stoffen (Eisensalzen, Salzen der Stickstoffsäuren, Speichel u. a. m.) hervorgerufen wird.

Beim Erhitzen der wässrigen Blutlösung mit MILLON'Schem Reagens koaguliert Eiweiß in braunroten Flocken.

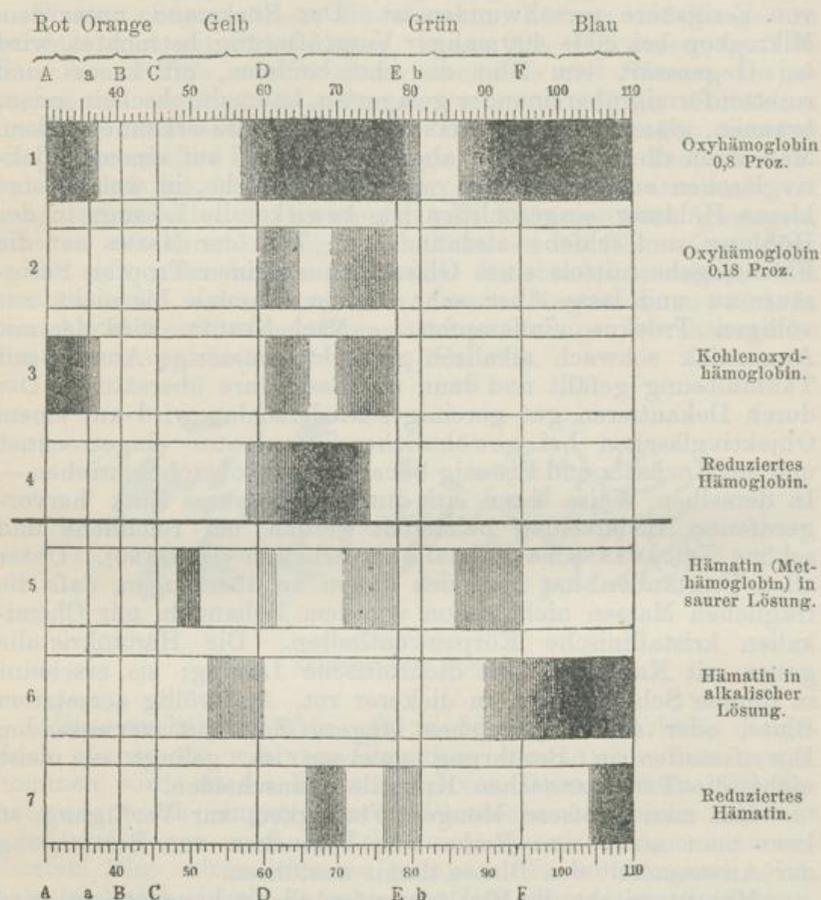


Fig. 135.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure werden Flocken von gelblicher Farbe abgeschieden. Chlorwasser entfärbt und scheidet beim Erwärmen Flocken von schmutziger Farbe ab. Blutlaugensalz fällt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung fast weiß.

Wurden die durch einfaches Aufkochen ausgeschiedenen Eiweißstoffe durch Natronlauge wieder in Lösung gebracht, so zeigt die Lösung Dichroismus.

Wird ein Trockenrückstand der wässrigen Lösung durch

nochmaliges Eindampfen mit Chlorwasser entfärbt und zugleich das in den Blutkörperchen enthaltene Eisen oxydiert, so bewirkt Rhodankalium entsprechende Rötung (auch in derselben Weise mit blutbefleckter Leinwand ausführbar).

Blutreste mit Pottasche zusammengeschmolzen lassen Cyankalium entstehen; beim Erwärmen der Schmelzlösung mit Eisenfeile entsteht Ferrocyankalium, dessen Lösung mit bekannten Reagenzien geprüft werden kann.

Dasselbe Salz entsteht beim Erhitzen von bluthaltigem Eisenrost mit Kaliummetall.

Parallelversuche sind überall dringend geboten.

Vor allem bietet die Spektralanalyse ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung des Blutes dar. Bedingung ist, daß das Blut frisch und die Blutlösung nicht zu verdünnt sei (etwa 1:40); eingetrocknete Blutflecke werden mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser, oder mit Jodkaliumlösung (1:4) aufgeweicht. Die filtrierte Lösung bringt man in ein Glas mit flachen Wänden, so daß die Flüssigkeitsschicht etwa 1 cm Dicke besitzt, und bringt das Fläschchen vor den Spalt des Apparates. Als solchen wendet man zweckmäÙig das bereits S. 103 erwähnte Universal- oder Taschenspektroskop von W. VOGEL (käufl. für 48 Mk. bei KRÜSS in Hamburg) an.

Ist der Apparat richtig eingestellt und erleuchtet, so beobachtet man, wenn man eine konzentrierte, wässrige, bei Zutritt der Luft bereitete Blutlösung vor den Apparat bringt, ein völliges Erlöschen des Spektrums bis auf den zwischen den FRAUNHOFERSCHEN Linien *A* und *B* befindlichen Teil. Bei entsprechender Verdünnung findet weitere Aufhellung statt, erst von *B* bis *D*, dann von *E* bis *F*, bis endlich nur noch zwischen *D* und *E* die für das Oxyhämoglobin (Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff) charakteristischen dunklen Bänder (Absorptionsstreifen) erscheinen und dauernd sichtbar bleiben. Ist das Blut schon alt, oder hat man sich zur Herstellung der Lösung des Jodkaliums oder der Ammoniakflüssigkeit bedient, so erscheint nur ein breiter Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D*, nahe an *D*; dieser ist charakteristisch für das Methämoglobin, welches sich nur dadurch vom Oxyhämoglobin unterscheidet, daß der Sauerstoff in jenem fester an den Blutfarbstoff gebunden ist, als in diesem. Bisweilen erscheinen aber die beiden Körpern entsprechenden Streifen gemeinschaftlich.

Versetzt man frische Blutlösung mit stark reduzierenden Substanzen, am besten farblosem Schwefelammonium, so wird das bisher hellrote Oxyhämoglobin allmählich dunkel, bläulich, violett, eine Erscheinung, die am schönsten an der Betrachtung des arteriellen und venösen Blutes im tierischen Körper zu studieren ist. Die Lösung des reduzierten Hä-

moglobins ruft einen breiten Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* hervor. Wird einer solchen Lösung Sauerstoff zugeführt, oder wird sie mit Luft geschüttelt, so verschwindet das Reduktionsband und es erscheinen die beiden dem Oxyhämoglobin entsprechenden Streifen wieder, welche bei erneuerter Einwirkung des Schwefelammoniums dem Ein-Bande wieder weichen, um bei weiterer Sauerstoffzufuhr von neuem wieder aufzutreten. Diese Wechselwirkung ist durchaus charakteristisch für Blut, und wird von keiner andern roten Flüssigkeit hervorgebracht. (Indigkarminlösung).

Versetzt man frische Blutlösung mit oxydierenden Substanzen, z. B. mit Eisessig, so wird das Hämoglobin in Hämatin umgewandelt. Die bisher rote Farbe der Lösung geht in braun über, und es erscheinen nunmehr im Spektrum vier Absorptionsbänder, und zwar eins zwischen *C* und *D*, zwei zwischen *D* und *E*, jedes hart an der Grenze des Zwischenraumes, und eines zwischen *E* und *F*, hart an der Linie *F*. Dasselbe Spektrum erhält man zuweilen, wenn alte Blutflecke mit reinem Wasser aufgenommen werden, wobei wahrscheinlich minimale Mengen organischer Säuren wirksam werden. Auch Jodkalium soll oxydierend wirken, indessen erhält man bei Anwendung desselben mit rotem Blute meistens, wie bereits oben angegeben, das einbandige Spektrum des Hämatins in alkalischer Lösung. Dasselbe erhält man natürlich stets beim Übersättigen der essigsäuren Lösung mit Ammoniak.

Wird eine Hämatinlösung mit reduzierenden Substanzen (Schwefelammonium) behandelt, so bewirkt sie im Spektroskop das Erscheinen von zwei breiten Bändern zwischen *D* und *E*, eins in der Mitte, eins hart an der Linie *E*. Es ist bekanntlich die Eigentümlichkeit mancherlei Körper, dunkle Linien im Spektrum hervorzurufen; insbesondere ist diese Thatsache zur Erkennung verschiedener organischer Farbstoffe (Weinfarbstoff, Fuchsin, Karmin, Indigotin, Hämatoxylin u. s. w.) benutzt worden; indessen gibt es keinen Körper, welcher gerade Bänder an denjenigen Stellen hervorruft, die das Blut und dessen Bestandteile in ihren Metamorphosen bewirkt. Vorzugsweise ist das Spektroskop aber zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blute (bei Kohlendunstvergiftungen) geeignet, weil das Kohlenoxydhämoglobin eine verhältnismäßig sehr beständige Verbindung, in sehr kleinen Mengen und noch nach sehr langer Zeit nachweisbar ist. Über den Nachweis selbst ist bereits S. 393 ausführlich berichtet.

Die Untersuchung des Harns und der  
Harnkonkretionen.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein Prozess, der sich über Millionen von Jahren erstreckt hat. Er beginnt mit der Entstehung der ersten einfachen Zellen, die sich zu komplexeren Organismen entwickelten. Diese Organismen bildeten die Grundlage für die Entstehung der ersten Pflanzen. Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein Prozess, der sich über Millionen von Jahren erstreckt hat. Er beginnt mit der Entstehung der ersten einfachen Zellen, die sich zu komplexeren Organismen entwickelten. Diese Organismen bildeten die Grundlage für die Entstehung der ersten Pflanzen.

Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein Prozess, der sich über Millionen von Jahren erstreckt hat. Er beginnt mit der Entstehung der ersten einfachen Zellen, die sich zu komplexeren Organismen entwickelten. Diese Organismen bildeten die Grundlage für die Entstehung der ersten Pflanzen. Die Entwicklung der Pflanzenwelt ist ein Prozess, der sich über Millionen von Jahren erstreckt hat. Er beginnt mit der Entstehung der ersten einfachen Zellen, die sich zu komplexeren Organismen entwickelten. Diese Organismen bildeten die Grundlage für die Entstehung der ersten Pflanzen.

### Die Entstehung der Pflanzenwelt

Die Entstehung der Pflanzenwelt ist ein Prozess, der sich über Millionen von Jahren erstreckt hat. Er beginnt mit der Entstehung der ersten einfachen Zellen, die sich zu komplexeren Organismen entwickelten. Diese Organismen bildeten die Grundlage für die Entstehung der ersten Pflanzen. Die Entstehung der Pflanzenwelt ist ein Prozess, der sich über Millionen von Jahren erstreckt hat. Er beginnt mit der Entstehung der ersten einfachen Zellen, die sich zu komplexeren Organismen entwickelten. Diese Organismen bildeten die Grundlage für die Entstehung der ersten Pflanzen.

k  
s  
G  
ü  
c  
A  
li  
ü  
s  
s  
s  
A  
V  
f  
w  
t  
n  
T  
n  
s  
b  
s  
G  
E  
d  
s  
a  
2

Die Untersuchung des Harns und der Harnkretionen ist eine häufig wiederkehrende Arbeit, deren geschickte Erledigung dem ausübenden Fachmann Ruhm und Gold einbringt. Wir glaubten deshalb dieses Thema nicht übergehen zu dürfen, zumal die Ausführung pathologisch-chemischer Untersuchungen wegen Überladung mit andern Arbeiten von den Ärzten immer mehr und mehr auf die öffentlichen Laboratorien und Untersuchungsanstalten abgewälzt resp. übertragen wird. Allerdings wird man in diesem knapp zugeschnittenen Buche keine ausführlichen Beschreibungen klinischer Untersuchungsmethoden zur Verfolgung rein wissenschaftlicher Zwecke erwarten dürfen, auch soll dieser kurze Abschnitt keineswegs etwa das große klassische Werk von VOGEL und NEUBAUER ersetzen wollen; sondern es sollen die für den praktischen Arzt für die Diagnostizierung gewisser Krankheiten nötigen und oft wiederkehrenden Ermittlungen besprochen, und die diesen dienenden Methoden in möglichster Kürze vorgeführt werden.

Der Harn ist ein Sekret der Nieren; mit ihm wird ein Teil der beim Stoffwechsel zersetzten, für den Organismus aber nicht weiter verwendbaren Stoffe aus dem Tierkörper ausgeschieden. Normaler Harn, frisch gelassen, ist klar, von hellbernsteingelber Farbe, fleischbrühartigem Geruch, kaum bitter salzigem Geschmack, schwach saurer Reaktion und einem spez. Gewicht von 1,015—1,025.

Die Zusammensetzung des Harns ist vielfach von der Ernährung abhängig. Fünf sechstel der festen Bestandteile des Harns bestehen aus Harnstoff und Kochsalz; der Rest besteht zur Hälfte aus andern organischen Körpern, zur Hälfte aus andern Salzen. Als Durchschnittsmengen der in einem binnen 24 Stunden normalmäÙig gelassenen Harnquantum (1500 cem)

enthaltenen Hauptbestandteile sind nach J. VOGEL die folgenden anzusehen:

Wasser	1440 g
Feste Stoffe	60 "
Harnstoff	35,0 "
Harnsäure	0,75 "
Chlornatrium	16,5 "
Phosphorsäure	3,5 "
Schwefelsäure	2,0 "
Erdphosphate	1,2 "
Ammoniak	0,65 "
Freie Säure	3,0 "

Die Menge des unter normalen Verhältnissen von einem gesunden Menschen innerhalb 24 Stunden gelassenen Harns beträgt 1500—2000 ccm. Sie wird erhöht durch Zuführung großer Mengen von Wasser und wässrigen Flüssigkeiten (Bier, Kaffee), und wird vermindert durch erhöhte Muskelthätigkeit oder Schweifsabsonderung.

Das spezifische Gewicht zeigt die Dichtigkeit des Harns an. Früh gelassener Harn ist konzentrierter, als abends gelassener. Bei manchen Krankheiten findet eine ungewöhnliche Erhöhung des spezifischen Gewichtes statt. Zur Bestimmung desselben bedient man sich des Piktometers oder Urometers. Letzteres ist ein für eine Temperatur von 15° geaichtes Aräometer, welches mit den Dichtigkeitszahlen von 1,000—1,050 versehen ist. Das spezifische Gewicht ist nur auf einen Teil einer während 24 Stunden gelassenen Harnmenge zu bestimmen, wie auch alle andern Bestimmungen nur auf Teile einer solchen Sammelmenge zu beziehen sind.

Aus dem spezifischen Gewicht ist der Gehalt an festen Stoffen im Harn zu berechnen, indem man die beiden letzten der drei ermittelten Dezimalstellen mit 2 (TRAPP), oder mit 2,33 (HAESER) multipliziert. Z. B. spez. Gewicht 1,021; Gewicht der fixen Bestandteile in 1000 ccm Harn ( $21 \times 2,33 =$ ) 48,9 g.

Der Geruch des Harns wird vielfach durch die Ernährung, auch wohl durch eingenommene Medikamente beeinflusst. Spargel, Safran, Knoblauch, Balsam, Terpentinöl, Karbolsäure bewirken eigentümliche Gerüche. Am pathologischen Harn ist zu beobachten, ob der Geruch faulig (fäkalisch) oder schimmelig ist. Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind mit Hilfe bekannter Reagenzien (Salzsäurestab und Bleiessigpapier) nachzuweisen.

Was die Farbe des Harns anbetrifft, so unterscheidet man nach VOGEL blasse Harne (farblos bis strohgelb), normal gefärbte Harne (gold- bis bernsteingelb), hochgestellte Harne (rotgelb bis rot), dunkle Harne (braun bis schwärzlich) und grüne oder bläulich-graue Harne. Durch gewisse

Medikamente wird normaler Harn gerötet (Rhabarber, Senna, Frangula); derselbe wird auf Zusatz von Salzsäure gelb. Durch Santonin gelb gefärbter (saurer) Harn wird durch Ätzkali gerötet. Wird frischer (saurer) Harn mit Äther geschüttelt, so wird der Farbstoff von Rheum und Senna (nicht aber von Santonin) von diesem aufgenommen; beim Schütteln mit Kalilauge wird dieselbe rot gefärbt. Dunkle und grüne Harne können Gallenfarbstoffe enthalten, die Färbung kann aber auch durch den Gebrauch von Teer, Kreosot, Karbol oder Resorcin bewirkt worden sein; die bläulichen, meist bereits stark zersetzten Harne haben Indigo ausgeschieden. Rote Harne enthalten oft Blut; hochgestellte Harne sind sehr konzentriert.

Die Konsistenz des normalen Harns ist eine wässerig-flüssige; erst nach mehreren Stunden scheiden sich mit Epithelzellen vermischte schleimige Flocken ab. Harne von dickflüssiger oder gelatinöser Beschaffenheit zeigen krankhafte Zustände des Organismus an.

Ein normaler Harn ist auch klar. Finden sich Trübungen oder Niederschläge vor, so werden dieselben abfiltriert und für sich untersucht.

Die Reaktion des normalen Harns ist schwach sauer, bedingt durch das Vorwalten des Mono-Natriumphosphates. Nur in seltenen Fällen, und zwar dann, wenn neben dem sauer reagierenden Mono-Natriumphosphat noch alkalisch reagierendes Di-Natriumphosphat vorhanden ist, zeigt der Harn amphotere Reaktion. Alkalische Reaktion tritt auf nach reichlichem Genuß von Vegetabilien oder bei überwiegender Pflanzenkost überhaupt, infolge Vermehrung des Kaliumkarbonats im Blute, oder bei Krankheiten, bei welchen bereits im tierischen Organismus die Umwandlung des Harnstoffs in Ammonkarbonat vor sich geht. Zur Prüfung auf die Beschaffenheit der Reaktion muß empfindliches Lackmuspapier benutzt werden. Die Bestimmung der Acidität geschieht durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge unter Anwendung der Tüpfelprobe auf sehr empfindliches Lackmuspapier. Das Resultat wird auf Oxalsäure bezogen und auf die innerhalb 24 Stunden gelassene Harnmenge berechnet (1 ccm  $\frac{1}{10}$  NaOHlauge = 0,0063 Oxalsäure). Durch Ammoniak gebläutes Papier wird nach dem Erkalten wieder rot. Handelt es sich um den Nachweis von Kaliumkarbonat, so ist der Harn bis zur Verjagung sämtlichen Ammoniaks zu verdampfen und der Rückstand zu prüfen. Ammoniak im frischen Harn läßt sich auch quantitativ bestimmen, indem man 20 ccm desselben mit etwas Kalkmilch (10 ccm) versetzt und unter einer gut schließenden Glasglocke unter ein Gefäß stellt, welches 10 ccm Normalschwefelsäure enthält; der Überschufs derselben ist nach 48 Stunden zurückzutitrieren.

Schleim enthält der normale Harn nicht, oder doch nur im gequollenen Zustande, so daß er durch Filtrieren entfernt werden kann. Im pathologischen Harn wird Mucin durch Essigsäure gefällt (kalt); die Ausscheidungen gehen auch beim Erhitzen nicht in Lösung. Dagegen wird durch bloßes Kochen kein Mucin gefällt (Unterschied vom Eiweiß).

Der normale Harn unterliegt bei längerer Aufbewahrung zweifacher Gärung. Es erfolgt zunächst die saure Gärung, welche durch Spaltpilze erregt und an der Bildung von Milch- und Essigsäure erkannt wird. Der Harn wird blasser, weil der Farbstoff teilweise zerstört wird, und es scheiden sich Sedimente ab, welche aus Harnsäure, sauren Uraten, Kalkoxalat, welche mit organischen Körpern, wie Cystin, Troysin vermenget sind, bestehen. Diese Gärung kann bereits innerhalb der Blase erfolgen und erzeugt dort unter Umständen diejenigen Körper, welche als Harnstein und Harngries bekannt sind. — Aus der sauren Gärung geht der Harn in die alkalische Gärung über, obwohl es nicht notwendig ist, daß die erstere unbedingt vorausgehen muß. Die letztere wird ebenfalls durch Pilzkeime (Torulaceen) eingeleitet und an der, durch die Umsetzung des Harnstoffes in Ammoniak und Ammoniumkarbonat bewirkten, alkalischen Reaktion erkannt. Außerdem entsteht Ammonium-Magnesiumphosphat, Calciumphosphat und Ammoniumurat, welche sich als weißes Sediment zu Boden setzen.

Normaler Harn verhält sich gegen Reagenzien folgendermaßen:

Beim Erhitzen bleibt der Harn klar; mit Säure versetzt wird nach einiger Zeit Harnsäure kristallinisch abgeschieden.

Alkalien trüben den Harn (Ausscheidung der Erdphosphate).

Chlorbaryum fällt aus dem angesäuerten Harn die Schwefelsäure der Sulfate (auch die Phosphorsäure der Phosphate).

Silberniträt fällt aus mit Salpetersäure angesäuertem Harn Chlorsilber, aus nicht angesäuertem Silberphosphat.

Bleiacetat fällt Bleichlorid, -sulfat, -phosphat und -urat.

Eisenchlorid bewirkt aus dem mit Natriumniträt versetzten kochenden Harn die Fällung der Phosphorsäure.

Ammoniumoxalat fällt Calciumoxalat aus.

Mercurinitrat bildet, nachdem Schwefel- und Phosphorsäure aus dem Harn entfernt worden sind, mit dem Harnstoff einen weißen Niederschlag.

Absoluter Alkohol ruft eine Trübung hervor, welche durch Zusatz von Wasser wieder aufgehoben wird.

Kalisches Wismuttartrat ruft eine beim Kochen nicht dunkel werdende Trübung hervor.

Als Bestandteile des normalen Harns sind zu verzeichnen:

organische: Harnstoff, Harnsäure (Xanthin, Paraxanthin), Kreatinin, Harnfarbstoffe, Fermente (Pepsin, Trypsin); Säuren der Fettsäurereihe (Milchsäure, Oxal- und Oxalursäure, Bernsteinsäure, Sulfozycansäure); Hippursäure; aromatische Oxy- und Ätherschwefelsäuren;

unorganische: Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium, Magnesium (Eisen), Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure.

Als Bestandteile des pathologischen Harns sind beachtenswert: Schleim, Eiweiss, Blut, Peptone, Zucker, Fett, Gallensäuren, abnorme Farbstoffe, Aceton, Cystin, Leucin und Tyrosin und Harnsedimente. — Als zufällige Bestandteile können diejenigen Stoffe betrachtet werden, welche dem Körper als Arzneimittel oder sonst veränderte Lebensweise zugeführt und im Harn wiedergefunden werden. Es ist bereits erwähnt, daß viele Stoffe, z. B. Rhabarber, Senna, Frangula, Zittwersamen die Farbe des Harns durchaus verändern, rot färben, Santonin färbt gelb, Karbolsäure tief dunkel, oft schwarz. Der größte Teil der Metallsalze, die kohlensauren Alkalien und Ammoniumsalze, die freien organischen Säuren, ein großer Teil der Alkaloide, Farb- und Riechstoffe finden sich unverändert im Harn wieder. Dagegen werden Benzoe- und Zimtsäure, sowie Bittermandelöl in Hippursäure, Salicylsäure in Salicylursäure, Gerbsäure in Gallussäure, Chloral in Urochloral, organischsaure Alkalien in kohlensaure Alkalien verwandelt. Jodkalium findet sich unzersetzt, Schwefelkalium als Sulfat wieder u. s. w.

Bei der Untersuchung eines Harns wird man zunächst Farbe, Geruch, Klarheit und Konsistenz, spezifisches Gewicht, Menge der festen Bestandteile, Reaktion und Acidität prüfen. Im übrigen wird man nur auf diejenigen Stoffe Rücksicht nehmen, deren Ermittlung vom Arzte oder Patienten ausdrücklich gewünscht wird.

Die Bestimmung der Salzsäure kann nicht direkt geschehen, weil Silberlösung auch organische Verbindungen mit fällt. Man trocknet vielmehr 10 ccm Harn mit 2 g chlorfreiem Salpeter und 1 g reiner trockener Soda ein, glüht bis zum Schmelzen, löst in heißem Wasser auf, säuert mit Salpetersäure an, stumpft mit Calciumkarbonat ab und titriert die alkalische, unfiltrierte Flüssigkeit mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung unter Anwendung von Kaliumbichromat als Indikator. Die gefundene Chlormenge wird auf Chlornatrium ungerechnet.

Wendet man eine Lösung von 29,063 g Silbernitrat im Liter an, so entspricht jeder Kubikzentimeter 0,01 g NaCl.

Die Phosphorsäure wird entweder als Gesamtphosphorsäure bestimmt, oder es wird eine Trennung der an Alkalien

gebundenen von der an alkalische Erden gebundenen Phosphorsäure gewünscht. Mit gesundem Harn werden innerhalb 24 Stunden 2—4,5 g Phosphorsäure ausgeschieden, wovon etwa zwei Drittel an Alkalien, ein Drittel an Erdalkalien gebunden sind. Letztere werden beim Erhitzen konzentrierter Harne gefällt (löslich in verdünnter Essigsäure, Unterschied von Eiweiß); aus alkalischen Harnen fallen sie bereits in der Kälte nieder. Die Bestimmung geschieht titrimetrisch mit essigsaurer Uranlösung (1 ccm = 0,005  $P_2O_5$ ). Verwendet werden stets 50 ccm Harn, welchem 5 ccm Natriumacetatlösung (100 g Acetat unter Zusatz von 100 ccm Essigsäure zu 1 Liter gelöst) zugesetzt werden; als Indikator dient eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes (1 : 10). Der Harn wird bis fast zum Kochen erhitzt, die Uranlösung aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilten Bürette unter Umrühren langsam zugelassen und mit herausgenommenen Tropfen auf Porzellan wiederholt geprüft, ob Blutlaugensalzlösung auf der Berührungsfläche eine rotbraune Ausscheidung hervorrief. Sobald dies eintritt, ist die Titrierung als beendet anzusehen. — Wenn eine getrennte Bestimmung der Phosphorsäure gewünscht wird, so sind die Erdphosphate mittels Kalilauge aus dem Harn abzuschcheiden. Sie werden in wenig verdünnter Essigsäure gelöst, mit Wasser auf 50 ccm gebracht, die Lösung wird bestimmt wie oben angegeben. Die an Alkalien gebundene Phosphorsäure kann man sowohl direkt im Filtrat, oder aus der Differenz zwischen der Gesamtposphorsäure und der an Erden gebundenen ermitteln.

Die Schwefelsäure findet sich im Harn als „präformierte“, an Kalium gebunden, und als „gebundene“, in Form von Ätherschwefelsäuren (letztere im Betrage von etwa ein Zehntel der Gesamtmenge). Die Phenolschwefelsäure und die Indoxylschwefelsäure, welche übrigens ebenfalls an Kalium gebunden sind, entstehen aus dem bei der Darmfäulnis in geringen Mengen auftretenden Phenol und Indol. Bei Karbolvergiftungen, aber auch bei innerlicher Anwendung verwandter Körper, wie Salicylsäure, Pyrogallussäure, Resorcin und Thymol, werden sich größere Mengen der entsprechenden Ätherschwefelsäuren im Harn nachweisen lassen, während die Menge der „präformierten“ Schwefelsäure vielfach vom normalen zurücktritt. — Die „gebundene“ Schwefelsäure wird nicht direkt, sondern erst nach längerem Kochen der Verbindung mit Salzsäure durch Baryumchlorid gefällt. Man benutzt dieses Verhalten zur Trennung der beiden Arten der Schwefelsäure, indem man den mit Essigsäure versetzten Harn erst heiss mit Chlorbaryum fällt, abfiltriert, das Filtrat eine halbe Stunde lang mit Salzsäure (auf 100 ccm Harn 10 ccm Salzsäure von 25%) kocht und nun nochmals mit Chlorbaryum fällt. Die erste Fällung enthält die präformierte, die letzte Fällung

die gebundene Schwefelsäure. — Will man die Gesamtschwefelsäure bestimmen, so versetzt man 100 ccm des mit 10 ccm Salzsäure vermischten kochenden Harns mit Chlorbaryum und stellt die Mischung bis zur völligen Abscheidung in das kochende Wasserbad. — Sämtliche Niederschläge werden gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, worauf die Schwefelsäuremenge aus dem gefundenen Baryumsulfat berechnet wird.

Die im Harn enthaltenen Alkali- und Erdmetalle können, wenn es verlangt wird, nach den Regeln der Analyse in der Asche ermittelt werden. Calcium läßt sich auch direkt mit oxalsaurem Ammoniak, Magnesium mit Ammoniak und Natriumphosphat ausfällen.

Von organischen Substanzen wird der Nachweis der *Eiweißstoffe* am meisten verlangt. Man geht am sichersten, wenn man 5–10 ccm Harn aufkocht und dann mit 5–10 Tropfen reiner Salpetersäure versetzt; ein bleibender, flockiger Niederschlag beweist stets die Anwesenheit von Eiweiß. — Nicht so gut ist es, den mit Essigsäure ganz schwach angesäuerten Harn aufzukochen, da bei einem Zuviel der Säure Eiweißstoffe in Lösung gehalten werden. — Beim Nachweis sehr geringer Mengen von Eiweißstoffen ist die Klärung des Harns notwendiges Bedürfnis; es geschieht dies durch Schütteln mit Magnesia und Filtrieren. — Um gefälltes Albumin als solches zu identifizieren, kann man, nachdem man es auf weisse Porzellanschälchen verteilt hat, folgende Reaktionen damit anstellen: Man betupfe mit MILLONS Reagens und erwärme auf 60–70°, es wird die Purpurfärbung eintreten; mehr rotviolette Färbung tritt beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf; auch eine Lösung in Eisessig erscheint auf Zusatz von Salzsäure violett, mit grünlicher Fluoreszenz; Salpetersäure zersetzt das Eiweiß unter Ausscheidung von gelber Xanthoproteinsäure. — Die quantitative Bestimmung des Eiweißes geschieht durch halbstündiges Erhitzen des mit Essigsäure ganz schwach angesäuerten Harns, Sammeln des Niederschlages, Waschen nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen bei 110° und Wägen. Das Gewicht der Asche ist von dem des getrockneten Niederschlages in Abzug zu bringen. — Auch durch Zirkumpolarisation ist Eiweiß im entfärbten Harn quantitativ zu bestimmen, und gibt hierzu die dem WASSERLEINSCHEN Polarisationsinstrument beigegebene Instruktion genaue Anleitung.

Von Eiweißstoffen nicht gefällt durch Essigsäure und Salpetersäure werden die Peptone. Wird ein Nachweis derselben verlangt, so ist derselbe nur auf Umwegen zu erreichen und ausschliesslich qualitativ zu führen. Bedingung ist, daß der Harn eiweiß- und schleimfrei sei, andernfalls ist derselbe

erst dahin vorzubereiten. Es geschieht dies, indem man 500 ccm Harn mit Natriumacetat- und konzentrierter Eisenchloridlösung (soviel, daß die Flüssigkeit dunkel blutrot erscheint), versetzt, dann mit Natronlauge soweit abstumpft, daß noch eine schwach saure Reaktion zu erkennen ist, aufkocht und filtriert. Im Filtrat darf durch Essigsäure und Ferrocyankalium weder ein grauer (Eiweiß), noch ein blauer (Eisen) Niederschlag hervorgerufen werden. — Der eiweiß- und schleimfreie Harn wird mit  $\frac{1}{10}$  Volumen konzentrierter Salzsäure, dann mit saurer Phosphormolybdänsäurelösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, worauf derselbe sofort und schleunigst abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, mit festem Barythydrat (überschüssig) verrieben und durch schwaches Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst wird. Dem rein gelben Filtrat fällt man überschüssigen Baryt unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses an Schwefelsäure aus, versetzt das Filtrat mit Natronlauge, dann mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung, worauf eine rosa, später violett werdende Färbung eintritt (Biuretreaktion). Das Ausfällen des Baryts läßt sich vermeiden, wenn man der Lösung direkt einige Tropfen Kupfersulfatlösung zusetzt und filtriert; die Gegenwart von Peptonen wird sich auch hier durch Rosafärbung des Filtrats zu erkennen geben.

Nächst dem Eiweiß ist der *Zucker*, die Glykose, derjenige Körper, dessen Nachweis von organischen Stoffen am häufigsten verlangt wird. Zum Nachweis des Zuckers ist nötig, daß der Harn absolut eiweißfrei sei; ist er es nicht, so muß das Eiweiß, wie bereits oben angegeben, entfernt werden. Zuckerhaltiger Harn wird durch Hefe in Gärung versetzt; dieses Verhalten wird auch zur quantitativen Bestimmung des Zuckers benutzt werden.<sup>1</sup> Zuckerhaltiger Harn reduziert FEHLINGSche Kupferlösung (TROMMERSche Probe<sup>2</sup>); beim Erhitzen mit alkalischer Wismutlösung findet Bräunung statt (Wismutauscheidung, BÖTTGERSche Probe); ebenso auch (bisweilen sogar Schwärzung) beim Erhitzen mit alkalischer Wismuttartratlösung (NYLANDERSche Lösung, nicht zuverlässig); auch beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge findet Bräunung statt (nicht entscheidend); beim Erhitzen mit einigen Tropfen mit Soda alkalisch gemachter Indigokarminlösung geht die ursprünglich blaue Farbe der zuckerhaltigen Harnflüssigkeit durch grün, rot in hellgelb über, wird aber nach dem Erkalten durch Schütteln mit atmosphärischer Luft regeneriert (MULDERS

<sup>1</sup> Glykosimeter von EINHORN und von ARNDT; zu beziehen durch Dr. C. SCHIBLERS Laboratorium, Berlin S.W., Alexandrinenstr. 27.

<sup>2</sup> Reduktion des Kupferoxydes wird aber auch durch Harnsäure bewirkt.

Probe). Neuerdings wird folgende Probe empfohlen: 10 ccm Harn werden mit 1—2 ccm Bleiessig versetzt und filtriert; 5 ccm des Filtrats werden hierauf mit 5 ccm Normalkalilauge und 1—2 Tropfen Phenylhydracin durch Umschütteln gemischt und bis zum kräftigen Sieden erhitzt; die Flüssigkeit nimmt bei Gegenwart von Zucker eine zitronen- bis orangefarbene Färbung an und wird nach dem Übersättigen mit Essigsäure durch eine sich sofort bildende fein verteilte gelbe Fällung bis zur Undurchsichtigkeit getrübt. Diese Fällung tritt niemals bei zuckerfreien Harnen auf. — Der quantitative Nachweis geschieht am besten durch Polarisation des mit Kohle entfärbten Harns. — Das WASSERLEINSche Polarisationsinstrument ist so eingerichtet, daß man den Zuckergehalt direkt in Prozenten ablesen kann. Benutzt man andere Instrumente, so ist der Zuckergehalt nach folgender Formel:

$$p = \frac{a \cdot l}{56}$$

zu berechnen, in welcher  $a$  der beobachtete Dehnungswinkel,  $+56$  das spezifische Drehungsvermögen des Harnzuckers,  $l$  die Länge des Beobachtungsrohres in Millimetern und  $p$  die Menge des in 1 ccm Harn befindlichen Zuckers ausdrückt. — Sehr kleine Zuckermengen werden besser durch Titrieren mit FEHLINGScher Kupferlösung (s. S. 187), oder bei dunkelgefärbten Harnen mit KNAPPScher Quecksilberlösung<sup>1</sup> bestimmt. Für letzteren Zweck läßt man zu 40 ccm der siedenden Lösung den etwa 0,5% Zucker enthaltenden Harn aus einer Bürette zufließen, bis die anfangs trübe Flüssigkeit klar wird und einen gelblichen Farbenton annimmt. Wenn die Reduktion beendet ist, findet bei der Berührung eines herausgenommenen Tropfens mit einem Tropfen Schwefelammoniumlösung die Bildung einer dunklen Zone nicht mehr statt, auch wird das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr geschwärzt. Anstatt des direkten Zusammenbringens der Agenzien genügt es, den auf Fliießpapier ausgebreiteten Tropfen der Harnmischung eine halbe Minute lang über einen mit Schwefelammonium befeuchteten Glasstab zu halten.

Die Ermittlung der Menge des innerhalb 24 Stunden mit dem Harn ausgeschiedenen *Harnstoffes* wird nicht selten, besonders bei Fütterungsversuchen, verlangt.

<sup>1</sup> 10 g trockenes Mercuricyanid werden in Wasser gelöst, mit 100 ccm Natronlauge (spez. Gewicht 1,145) versetzt und zu 1 l aufgefüllt. 4 ccm dieser Lösung werden von 0,01 g Harnzucker reduziert. Als Indikator dient eine nur frisch bereitete, farblose Schwefelammoniumlösung.

Die quantitative Bestimmung geschieht nach LIEBIG. Man bedarf dazu einer titrierten Quecksilberoxydlösung, von welcher 1 ccm = 0,01 g Harnstoff entspricht. Diese Lösung wird durch Auflösen von 77,2 g Quecksilberoxyd, welche nach DRAGENDORF durch Fällen einer Lösung von 96,855 g reinem Sublimat mit verdünnter Natronlauge, Auswaschen und Trocknen zu erhalten sind, in 160 g reiner Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,185, Eindampfen zum Sirup und Verdünnen zu 1 l erhalten. Ferner gebraucht man eine Mischung von zwei Volumen kalt gesättigter Ätzbarytlösung und einem Volumen kalt gesättigter Barytnitratlösung zur Abscheidung der Sulfate und Phosphate, Silberlösung zur Abscheidung des Chlornatriums und eine Lösung von reiner Soda (1:4) als Indikator. Man nimmt nun eine beliebige Menge Harn, entfernt das Chlor, setzt ein halbes Volumen der Barytmischung hinzu, filtriert und misst 15 ccm (= 10 ccm Harn) ab. Hierzu läßt man aus einer Bürette die Quecksilberlösung fließen, bis eine Fällung nicht weiter stattfindet und ein auf ein Uhrsälchen gebrachter Tropfen durch einen Tropfen der Natronlösung keine weiße, sondern eine gelbe Ausscheidung erleidet. Die verbrauchten ccm der titrierten Lösung geben, mit 10 multipliziert, die in 10 ccm Harn enthaltenen Milligramme Harnstoff an. — Diese Methode umschließt mehrere Fehlerquellen. Da der Harn durchschnittlich 2% Harnstoff enthält, so ist der Titer der Quecksilberlösung vor dem Gebrauch auf eine 2%ige Harnstofflösung eingestellt. Findet man daher beim ersten mal, daß der Harn mehr Harnstoff enthält, so verdünnt man ihn entsprechend und wiederholt die Titration. Findet man dagegen, daß er weniger als 2% enthält, so bringt man für je 5 ccm Quecksilberlösung, welche weniger als 30 ccm verbraucht werden, 0,1 ccm in Abzug. (Wären z. B. 7,5 ccm verbraucht worden, so wären  $\left(\frac{30-7,5}{5}\right)$  0,45 ccm abzuziehen, so daß die 10 ccm Harn  $(7,5 - 0,45 \cdot 10 =)$  70,5 mg Harnstoff enthalten würden.

Wenn der Harn Ammonkarbonat enthält, so muß, da dieser aus Harnstoff entstanden, derselbe mit Normalsäure titriert und die gewonnene Zahl auf Harnstoff umgerechnet werden.

Aus eiweißhaltigem Harn ist das Eiweiß durch Aufkochen und Abfiltrieren vorher zu entfernen; natürlich ist der Harn auf das frühere Volumen zurückzubringen. — Kleine Mengen Chlornatrium (1—1½%) brauchen nicht entfernt zu werden; man bringt als Korrektion 2 ccm von der verbrauchten Menge Titerflüssigkeit in Abzug. Erfahrungsgemäß wird jedoch durch diese Methode nicht bloß der thatsächlich vorhandene Harnstoff, sondern eine dem gesamten im Harn vorhandenen Stickstoff entsprechende Menge Harnstoff bestimmt. Man kommt deshalb ebenso gut zum Ziel, wenn man den Stickstoff nach

KJELDAHL bestimmt und denselben auf Harnstoff berechnet, selbstverständlich ebenfalls nach Abscheidung der Eiweißstoffe.

Um die Harnsäure quantitativ zu bestimmen, wird ein gemessenes Quantum Harn mit dem zehntel Volumen konz. Salzsäure vermischt und 48 Stunden lang an einen möglichst kalten Ort gestellt. Die dann ausgeschiedene unreine Harnsäure wird gesammelt, mit Wasser abgewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und als rein in Rechnung gestellt.

Bei gewissen Infektionskrankheiten und bei einigen Formen des Krebses erscheint Aceton in größeren Mengen im Harn. Zum Nachweis desselben dienen mehrere Methoden. Setzt man 10 ccm Harn 10 Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung und einige Tropfen Kalilauge zu, so erfolgt eine bald wieder verblässende Rötung der Mischung, die jedoch beim Neutralisieren mit Essigsäure bei Gegenwart von Aceton in purpurrot umschlägt (LEGAL). — Wird das Destillat eines acetonhaltigen Harns mit wenig Orthonitrobenzaldehyd und Natronlauge versetzt, so erfolgt Gelb- und Grünfärbung der Mischung und zuletzt Abscheidung von Indigo (PENZOLD; dauert aber lange). — Setzt man den ersten Tropfen des Harndestillates Kalilauge und Jodjodkaliumlösung zu, so scheidet sich bei Gegenwart von Aceton Jodoform kristallinisch ab (LIEBEN; nicht charakteristisch).

Gallensäuren (Glykochol- und Taurocholsäure) werden mit Hilfe der PETTENKOFERSchen Reaktion nachgewiesen. Man fällt den Harn (um Indikan abzuscheiden) mit Bleiessig und wenig Ammoniak, kocht den Niederschlag mit Weingeist aus und bringt unter Zusatz von wenig Soda zur Trockene. Den Rückstand kocht man mit Alkohol aus, dampft das Filtrat ein, schüttelt den Rückstand mit Äther und erwärmt das so isolierte gallsaure Natrium mit je einem großen Tropfen Rohrzuckerlösung (10%) und reiner Schwefelsäure im Wasserbade: es erfolgt eine Färbung, welche von gelb-, durch kirsch- und karmoisinrot in purpurviolett übergeht und recht intensiv nach dem Erkalten der Mischung hervortritt. Bisweilen gelingt es, die Reaktion mit dem unmittelbar eingetrockneten Harnrückstande zu erhalten.

Gallenfarbstoffhaltiger Harn schäumt beim Schütteln, färbt Fliesspapier gelb bis grün und ist selbst oft dunkel oder grünlich gefärbt. Schichtet man den Harn auf salpetrige Säure haltende Salpetersäure, oder auf Kaliumnitritlösung, in welche man Schwefelsäure langsam hinunterlaufen läßt, so entstehen an der Berührungsfläche farbige Ringe, die in der Reihenfolge von grün, blau, violett, rot und gelb verlaufen (GMELINSche Reaktion). Betupft man ein Filter, durch welches der Harn gegangen ist, noch feucht mit rauchender Salpetersäure, so

entstehen an den betreffenden Stellen ebenfalls die farbigen Ringe, aber in umgekehrter Reihenfolge. — Sind außer den Gallenfarbstoffen (Bilirubin und Biliverdin) noch andere Farbstoffe vorhanden, so müssen dieselben von den letztern getrennt werden. Man fällt zu dem Zweck mit Kalkmilch, filtriert und bringt den Niederschlag in ein schmales Becherglas, woselbst er mit Alkohol angerührt und die Mischung mit Schwefelsäure versetzt wird. Die vom Kaliumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit erscheint nunmehr grünlich gefärbt. — Bilirubin speziell kann man dem konzentrierten Harn, welcher es enthält, durch Schütteln mit Chloroform und Abdampfen der Lösung entziehen; es bleiben gelb- bis rubinrote (mikroskopische) Tafeln zurück.

Harnfarbstoff ist der Kollektivname für eine Reihe von Körpern, welche die eigentümliche Färbung des Harnes oder seiner Sedimente bewirken (Urobilin, Urophänin, Uroxanthin, Uroglaucin, Urorhodin, Uroerythrin u. a.). Sie werden spektroskopisch unterschieden, gelangen aber für die Praxis nicht zur Einzelbestimmung. Summarisch werden sie dadurch bestimmt, daß man in ein, auf weißem Papier stehendes Bechergläschen, welches farblose konz. Schwefelsäure enthält, das doppelte Volumen Harn in dünnem Strahle aus einer Höhe von ca. 10 cm zuffießen läßt. Hierbei bewirkt normaler Harn eine granatrote, dünner Harn eine hellrote und farbstoffreicher Harn eine dunkle bis schwarze Färbung. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Harn weder Blut, noch Zucker, noch Gallenpigmente enthalte. Das Uroxanthin oder Indikan (indoxylschwefelsaures Kalium) kann speziell nachgewiesen werden, indem man durch Einwirkung von Mineralsäuren und oxydierenden Substanzen Indigo daraus abscheidet und auf passende Weise zur Wägung bringt. Man verfährt derart, daß man zu 20 ccm Harn das gleiche Volumen rauchender Salzsäure, 5 ccm Chloroform und 1—2 Tropfen frisch bereitete Chlorkalklösung (Bromwasser oder  $\frac{1}{2}$  prozentige Chamäleonlösung) zusetzt und sanft umschüttelt. Die blaugefärbte Chloroformschicht wird mittels Scheidetrichters entfernt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, oder kolorimetrisch abgeschätzt. Normaler Harn (1500 ccm) liefert 0,005—0,02 g Indigo, pathologischer viel mehr.

Bezüglich des Vorkommens des *Blutes* im Harn werden von den Ärzten Krankheitsformen unterschieden, in welchen wirkliches Blut (Hämaturie), oder nur Blutfarbstoff (Hämoglobinurie) im Harn gelöst auftritt. Blut in großer Menge bewirkt an und für sich eine eigentümliche rötliche bis braune Färbung, die stets mit Trübung verbunden ist. Kleinere Blutmengen pflegen die Abscheidung fleischfarbiger Flocken als oberste Zone des Sedimentes zu bewirken. Bluthaltiger Harn

enthält stets Eiweiß, welches auf Zusatz von Salpetersäure nach dem Kochen dunkel gefärbt erscheint. Mit Kalilauge erhitzt scheiden diese Harne durch Hämatin rot gefärbte Erdphosphate aus. Ursprünglich bereits alkalische Harne werden mit einigen Tropfen Magnesiumsulfat- und Salmiaklösung versetzt. Färbende Pflanzenstoffe werden durch das Verhalten gegen Salpetersäure erkannt. — Selbstverständlich werden sich aus dem Sedimente bluthaltigen Harns auch die TEICHMANN'Schen Häminkristalle gewinnen lassen (s. S. 440). — Einen zweifellosen Aufschluss über das Vorhandensein des Blutes gewährt das Mikroskop. Es sind sowohl die weißen, als auch die roten Blutkörperchen des Sedimentes leicht zu erkennen; bisweilen sind dieselben zu organisierten Massen (Blutcyylinder) vereinigt, die für gewisse Krankheiten der Niere charakteristisch sind. Endlich läßt sich der Nachweis des Methämoglobins (s. S. 442) mittels des Spektralapparates führen. — Ist nur Blutfarbstoff im Harn gelöst, so ist der letztere zwar rot bis tiefdunkel gefärbt, aber nicht trübe, sondern klar. Zieht man das beim Aufkochen derartigen Harns sich ausscheidende, scheinbar verfilzte Eiweißgerinnsel mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, so bewirkt das Filtrat im Spektrum das dem Hämatin in saurer Lösung entsprechende Absorptionsband (s. S. 442).

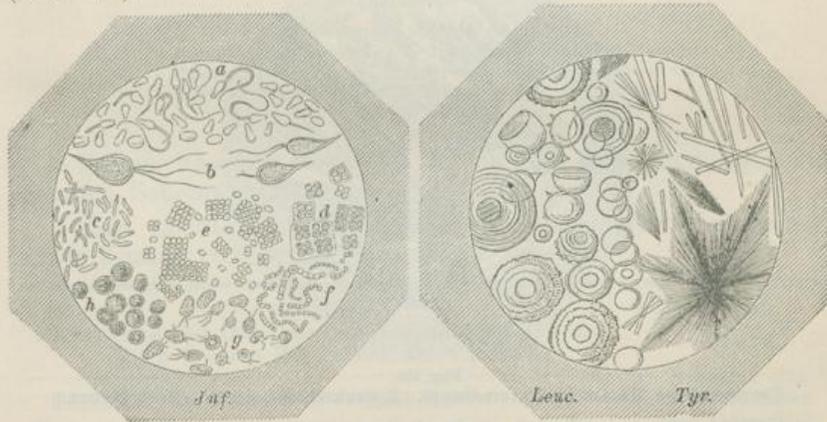


Fig. 136.

a Spermatozoiden. b Trichomonas vaginalis.  
c Vibrionen. d Magensareine. e Harnsarcine.  
f Perlschnurförmige Vibrionen. g Bodo urinaris HASSAL. h Spermatozoidische Mutterzellen (nach HAGER).

Fig. 137.

Leucin. Tyrosin.  
(Nach HAGER).

Wie schon oben bemerkt, werden die Sedimente des Harnes für sich untersucht. Man sammelt dieselben in hohen Spitzgläsern und entnimmt nach vierundzwanzigstündigem Absetzen mittels einer Pipette Proben aus verschiedenen Schichten.

Der Vorrang bei diesen Untersuchungen gebührt dem Mikroskope. — Man unterscheidet amorphe Massen von organisierten Körpern (Formelementen) und ausgebildeten Kristallen. Von diesen werden im sauren Harn andere gefunden, als im alkalischen.

Zu den amorphen Massen gehört der Schleim, welcher sich auch aus gesunden Harnen, wenn auch nicht in großer Menge, nach längerem Stehen abscheidet. Der Schleim ist ein Konglomerat von äußerst kleinen, granulierten, durchsichtigen Körperchen, die nur durch Färbung mit Jod sichtbar werden. Sie unterscheiden sich von den ebenfalls amorphen Eiterkörperchen dadurch, daß die letzteren sichtbarer, größer, mit deutlichem Kern versehen sind, in Essigsäure aufquellen und die Kerne noch deutlicher hervortreten lassen. — Zu den organischen Stoffen gehören Epithelien der harnbereitenden und harnleitenden Organe; man unterscheidet nach der Gestalt Pflaster- (plattenförmiges) und Cylinderepithel; Blutkörperchen und Blutcyliuder; Harncyliuder (granulierte, hyaline und Epithelcyliuder; Gewebeteile von Neubildungen der Blase und Krebsmasse; Spermatozoen und Trichomonaden, Entozoen, Harnpilze.

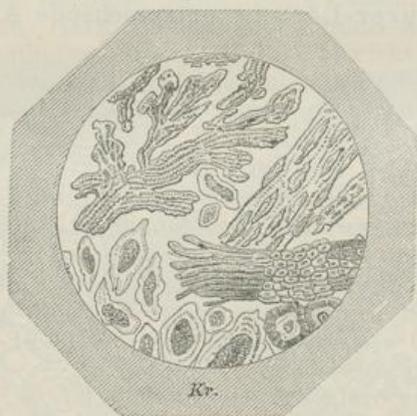


Fig. 138.

Karzinomatöse Massen im Harnrudiment. Zottenkrebssedimente. (Nach HAGER.)

Von kristallisierten Körpern findet man im sauren Harn: Urate, besonders Ammoniumurat, meist von kugelig oder morgensternartiger Gestalt; Calciumoxalat, glänzende Oktaeder (Briefkouvertform); Harnsäure, spiefsige Kristalle, oft zu Rosetten vereinigt, oder Wetzsteinform; Cystin, in farblosen, sechsseitigen Tafeln; Leucin, kugelförmig, und Tyrosin, nadelförmig (beide höchst selten).

Im alkalischen Harn findet man neben Uraten: Calciumkarbonat, weiß, amorph (im neutralen Harn auch

Dicalciumkarbonat, durchsichtig, keilförmig); Calcium- und Magnesiumphosphat, amorph; Ammonium-Magnesiumphosphat (Tripelphosphat), in Sargdeckelform.



Fig. 139.

Harnsediment, 300 mal vergrößert.

- \* Harnsäure. n Saure Urate des Ammons und des Natrons.  
 o Calciumoxalat. p Tripelphosphat. e Epithelialzellen und  
 Harnzylinder. f Fermentzellen. ei Eiterkörperchen.  
 (Nach HAGER.)

Behufs chemischer Untersuchung kann man nach folgendem Schema verfahren:

Man koche fünf Minuten lang Harn nebst Sedimenten unter Zusatz von wenig Wasser:

Unlöslich:		Löslich:		Löslich:
Phosphate und Oxalate (von Ca), Harnsäure (frei). Mit 5 Tropfen HCl kochen und filtrieren:				Urate.
Unlöslich:	Löslich:			Scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit wieder aus und sind zu untersuchen auf $\text{NH}_4\text{HO}$ (Natronkalk), Na (Flamme) und Ca (Lösen in HCl, dann Zusatz von Ox.).
Harnsäure (Murexidprobe)	Phosphate und Oxalate des Ca. $\text{NH}_4\text{HO}$ (überschüssig) zusetzen, dann Essigsäure (überschüssig) und filtrieren:			
	Unlöslich: Oxalate.	Löslich: Phosphate, fällbar durch $\text{NH}_4\text{HO}$ .		

Ist gleichzeitig Tripelphosphat vorhanden, so wird der Ammoniakniederschlag mit Natriumkarbonat gekocht, die Erdkarbonate werden in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak, Salmiak und Ammonkarbonat gekocht, das Filtrat mit Natriumphosphat gefällt.

Konkremente sind Stoffe von fester Beschaffenheit und nicht organisierter Struktur, welche sich infolge krankhafter Prozesse aus den Absonderungsflüssigkeiten des tierischen Organismus, oder innerhalb der betreffenden Organe selbst abscheiden. Zu diesen gehören sowohl die Harnsedimente, als auch die Blasensteine, Ablagerungen von verschiedener Farbe, Form und Gröfse, die in der Harnblase mancher Personen gefunden werden. Die Blasensteine können alle Körper enthalten, die auch im gesunden und kranken Harn vorkommen. Sie sind mehrfach geschichtet und weisen einen Kern auf, um den die Schichten abgelagert sind.

Behufs Prüfung eines Blasensteins wird derselbe mit einer feinen Säge vorsichtig halbiert; dann nimmt man den Kern heraus und versucht die einzelnen Schichten zu isolieren. Mit Teilen derselben prüft man durch Erhitzen auf Platinblech, ob dieselben organischer oder unorganischer Substanz sind. Von Körpern der letzteren Gattung verbrennen ohne Flamme: Harnsäure, harnsaurer Ammonium und Xanthin; mit bläulicher Flamme: Cystin (entwickelt auch einen stechenden, fettartigen Geruch); mit gelber Flamme: Urostealith (entwickelt auch einen balsamischen Geruch, selten); mit matt leuchtender Flamme: Proteinsubstanzen (entwickeln den bekannten Geruch nach verglimmendem Horn). — Verbrennt nur ein Teil, während ein nicht merklicher Rückstand verbleibt, so sind Urate vorhanden und man prüft auf Harnsäure, indem man eine Probe des zerriebenen Körpers in einer Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure löst, im Wasserbade eintrocknet (gelber Fleck) und nach dem Erkalten mit Ammoniak befeuchtet (Purpurfärbung; Murexidprobe). Im übrigen kann man nach folgendem, der *Real-Encyclopädie der gesamten Pharmacie* entnommenen Gange von LOEBISCH weiter verfahren.

#### A. Der Stein besteht ganz oder zum größten Teile aus organischer Substanz.

Man verdampft das Pulver mit Salpetersäure und fügt nach dem Erkalten Ammoniak hinzu.

Es entsteht eine purpurrote Färbung, die bei Zusatz von Kalilauge in violett übergeht	} die ursprüngliche Substanz mit Kalium behandelt	{ entwickelt keinen } Harnsäure.
		{ Geruch nach Ammoniak } Harnsaurer Ammon.

Es entsteht keine Färbung des Rückstandes, doch wird er nach Zusatz von Kalilauge gelbrot..... Xanthin.

Der Rückstand wird weder durch Kalilauge noch durch Ammoniak gefärbt; die ursprüngliche Probe ist löslich in Ammoniak; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten sechsseitige Kristalle ..... Cystin.

Es entwickelt sich beim Glühen der Geruch nach verbranntem Horn; die Probe ist löslich in Kalilauge und aus der Lösung durch Salpetersäure im Überschufs fällbar ..... Proteïnsubstanzen.

Die Probe erweicht in der Wärme, schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung eines aromatischen Geruches, das Pulver ist in Äther löslich ..... Urostealith.

Das Steinpulver entwickelt beim Erhitzen purpurrote Dämpfe und ein dunkelblaues, kristallinisches Sublimat: in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ..... Indigo.

B. I. Die Probe zeigt mit Salpetersäure und Ammoniak behandelt die Murexidreaktion; sie deutet auf Urate.

Der Rückstand mit Wasser behandelt:

löst sich; die Lösung reagiert alkalisch	{	Mit einem Tropfen Säure neutralisiert und mit Platinchlorid versetzt, erhält man einen gelben Niederschlag	}	Kalium.
		Die farblose Flamme des Gasbrenners wird gelb gefärbt		Natrium.
löst sich kaum; die etwaige Lösung ist wenig alkalisch; wird durch Essigsäure gelöst	{	Es entsteht nach Zusatz von oxalsaurem Ammonium ein weißer kristallinischer Niederschlag	}	Calcium.
		Es entsteht durch Ammoniakoxalat kein Niederschlag; jedoch nach Zusatz von Ammoniumchlorid, Natriumphosphat und Ammoniak wird kristallinischer Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat		Magnesium.

II. Die ursprüngliche Probe zeigt die Murexidreaktion nicht.

Man behandelt das ursprüngliche Steinpulver mit Salzsäure:

Es löst sich unter Aufbrausen	{	Kohlensaurer Kalk oder Kohlensäure Magnesia.		
Es löst sich ohne Aufbrausen; man glüht die ursprüngliche Probe und prüft darauf von neuem mit Salzsäure	}	Es erfolgt Lösung unter Aufbrausen: Oxalsaurer Kalk.	}	Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Sekundärer phosphorsaurer Kalk.
		Es erfolgt kein Aufbrausen, man glüht im Tiegel		
		Die Probe schmilzt beim Glühen nicht und besteht aus		

Endlich empfehlen wir, die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammenzustellen und dem Auftraggeber etwa in der Form des folgenden Schemas zu überreichen:

Chemisch-physiologisches Laboratorium  
der  
Stern-Apotheke in Leipzig-Schönefeld.

No. .... Harnanalyse für .....

	Physikalische und chemische Eigenschaften	Bemerkungen:
1	Farbe (Skala nach VOGEL).....	
2	Geruch .....	
3	Durchsichtigkeit und Konsistenz.....	
4	Sediment .....	
	Beschaffenheit desselben .....	
5	Spez. Gewicht (norm. 1,015—0,125)..	
6	Fixe Stoffe im Liter .....	
	a. für Erwachsene: Form. n. HAESER	
	b. für Kinder: Form. n. TRAPP ...	
7	Reaktion auf Lackmus .....	
8	Aciditätsgrad .....	
9	Albuminsubstanzen .....	
10	Peptone .....	
11	Glykose .....	
12	Harnstoff-Menge .....	
13	Aceton .....	
14	Chloride .....	
15	Phosphorsäure .....	
	a. Alkaliphosphate .....	
	b. Erdphosphate .....	
16	Schwefelsäure .....	
17	Gallensäuren .....	
18	Gallenfarbstoffe .....	
19	Blutfarbstoffe und Umwandlungsprodukte.....	
20	Andere abnorme Farbstoffe (Indikan)	
Mikroskopische Bestimmungen der Sedimente		
des $\frac{\text{sauren}}{\text{alkalischen}}$ Harns.		
21	Amorphe Massen .....	
22	Ausgebildete Kristalle .....	
23	Formelemente (organisierte Körper)..	
24	Konkremente.....	

Datum und Unterschrift:

Liquidation:

### Einrichtung des Laboratoriums.

## Anhang.

VERZEICHNISS DER NACH DEM VERFAHREN VON

DR. MED. JOHANNES WILHELM VON DER WILHELM-APOTHEKE IN LEIPZIG-SCHNEEFELD

Chemisch-pharmakologischer Laboratorium

in der Wilhelms-Apotheke zu Leipzig-Schneefeld

Verfaßt von Dr. phil. med. JOHANNES WILHELM

Verfahren	Seite
1. Darstellung von ...	1
2. Darstellung von ...	2
3. Darstellung von ...	3
4. Darstellung von ...	4
5. Darstellung von ...	5
6. Darstellung von ...	6
7. Darstellung von ...	7
8. Darstellung von ...	8
9. Darstellung von ...	9
10. Darstellung von ...	10
11. Darstellung von ...	11
12. Darstellung von ...	12
13. Darstellung von ...	13
14. Darstellung von ...	14
15. Darstellung von ...	15
16. Darstellung von ...	16
17. Darstellung von ...	17
18. Darstellung von ...	18
19. Darstellung von ...	19
20. Darstellung von ...	20
21. Darstellung von ...	21
22. Darstellung von ...	22
23. Darstellung von ...	23
24. Darstellung von ...	24
25. Darstellung von ...	25
26. Darstellung von ...	26
27. Darstellung von ...	27
28. Darstellung von ...	28
29. Darstellung von ...	29
30. Darstellung von ...	30
31. Darstellung von ...	31
32. Darstellung von ...	32
33. Darstellung von ...	33
34. Darstellung von ...	34
35. Darstellung von ...	35
36. Darstellung von ...	36
37. Darstellung von ...	37
38. Darstellung von ...	38
39. Darstellung von ...	39
40. Darstellung von ...	40
41. Darstellung von ...	41
42. Darstellung von ...	42
43. Darstellung von ...	43
44. Darstellung von ...	44
45. Darstellung von ...	45
46. Darstellung von ...	46
47. Darstellung von ...	47
48. Darstellung von ...	48
49. Darstellung von ...	49
50. Darstellung von ...	50
51. Darstellung von ...	51
52. Darstellung von ...	52
53. Darstellung von ...	53
54. Darstellung von ...	54
55. Darstellung von ...	55
56. Darstellung von ...	56
57. Darstellung von ...	57
58. Darstellung von ...	58
59. Darstellung von ...	59
60. Darstellung von ...	60
61. Darstellung von ...	61
62. Darstellung von ...	62
63. Darstellung von ...	63
64. Darstellung von ...	64
65. Darstellung von ...	65
66. Darstellung von ...	66
67. Darstellung von ...	67
68. Darstellung von ...	68
69. Darstellung von ...	69
70. Darstellung von ...	70
71. Darstellung von ...	71
72. Darstellung von ...	72
73. Darstellung von ...	73
74. Darstellung von ...	74
75. Darstellung von ...	75
76. Darstellung von ...	76
77. Darstellung von ...	77
78. Darstellung von ...	78
79. Darstellung von ...	79
80. Darstellung von ...	80
81. Darstellung von ...	81
82. Darstellung von ...	82
83. Darstellung von ...	83
84. Darstellung von ...	84
85. Darstellung von ...	85
86. Darstellung von ...	86
87. Darstellung von ...	87
88. Darstellung von ...	88
89. Darstellung von ...	89
90. Darstellung von ...	90
91. Darstellung von ...	91
92. Darstellung von ...	92
93. Darstellung von ...	93
94. Darstellung von ...	94
95. Darstellung von ...	95
96. Darstellung von ...	96
97. Darstellung von ...	97
98. Darstellung von ...	98
99. Darstellung von ...	99
100. Darstellung von ...	100

Anhang

Verfaßt von Dr. phil. med. JOHANNES WILHELM

### Einrichtung des Laboratoriums.

Die Einrichtung eines Laboratoriums für Nahrungsmittel- und hygieinische Untersuchungen ist mit übermäßigen Unkosten keineswegs verknüpft. Wir haben den Versuch gemacht, die unentbehrlichsten Gegenstände zusammenzustellen, ohne zu präntendieren, daß dieser Entwurf ein völlig umfassender sein solle. Es wird sich manches den lokalen und individuellen Verhältnissen gemäß anders einrichten lassen, insbesondere werden geschickte Analytiker sich manche Apparate selbst konstruieren oder anders einrichten können, wie denn überhaupt das Talent, mit wenig Material Großes zu leisten, gerade auf diesem Felde am meisten zur Geltung gebracht werden kann.

Wer andauernd im Laboratorium zu arbeiten hat, richte sich ein eignes Lokal dazu her; wer nur zeitweise mit Untersuchungen beschäftigt ist, kann das pharmazeutische Laboratorium recht gut dazu verwenden, vorausgesetzt, daß es, ebenso wie die wichtigsten Reagenzien und titrierten Lösungen in demselben, unter Verschluss zu bringen ist. Die Haupterfordernisse für ein wirksames Arbeiten sind Licht und Wasser. Wo in kleinern Orten Wasserleitung nicht zu haben ist, lege man sich eine solche mit Hilfe einer kleinen Druck- und Saugpumpe und einiger Meter Blei- oder starken Gummirohres selbst an; desgleichen muß für den nötigen Abfluß des Verbrauchswassers gesorgt werden.

Als Heizapparat genügt ein kleiner BEINDORFFScher Destillierapparat mit Wasserbad und Kühlvorrichtung, welcher im Winter als Zimmerofen dient und außerdem destilliertes Wasser liefert. Derselbe ist gleichzeitig zum Abdampfen, zum Kochen über freiem Feuer, zum Austrocknen (in den Infundierbüchsen), zu Glühoperationen für größere Quantitäten Material und als Sandbad- resp. Kapellenofen für große Glasretorten zu verwenden. Derartige Apparate in untadelhafter Ausführung

liefert WILH. BITTER in Bielefeld für 270 Mark. Aufser diesem größern Apparate wird man, wo kein Gas vorhanden ist, sich einige kleinere Petroleumöfen anzuschaffen haben; eine bis zwei Berzeliuslampen und einige einfache Spirituslampen komplettieren den Heizapparat. Für besondere Zwecke dürfte ein Muffelofen anzuschaffen sein. Endlich muß ein Ofen für Stickstoffverbrennungen nebst Zubehör vorhanden sein.

Kleine Wasserbäder werden aus einfachen Kupfer-, Eisenblech- oder Porzellankasserollen hergestellt, die mit einem Satz gut schließender Ringe von Kupfer oder Porzellan bedeckt sind. Als Sandbäder dienen metallene Schalen von verschiedener Größe. Als Trockenapparat können im Wasserbade hängende, mit einem Bohrloch im Deckel versehene Infundierbüchsen dienen. Für Temperaturen über  $100^{\circ}$  wendet man kupferne, mit doppelten Wänden versehene Kästen an, die durch Gas oder Spiritus erhitzt werden. Wer Gas hat und sich diesen Luxus gestatten will, kann für diese den BUNSENSCHEN Regulator zur Erhaltung konstanter Temperaturen anschaffen. Zu den Weinprüfungen sind Trockenkästen nötig, deren Doppelwände mit kochendem Wasser geheizt werden. Sie lassen sich, mit Einschnitten resp. Ringen auf der oberen Wand versehen, gleichzeitig als Wasserbäder benutzen. Als Exsikkatoren verwendet man entweder Glasplatten mit aufgeschliffenen Glocken oder weite, mit Glasstöpseln versehene Gefäße. Die vorbezeichneten Glocken können tubuliert sein, um sie mit einer Wasserluftpumpe verbinden zu können, und umschließen Gefäße, welche einerseits zur Füllung mit Schwefelsäure oder Chlorcalcium, anderseits zum Tragen der Gefäße, welche die zu trocknende Substanz enthalten, bestimmt sind. In Glasstöpselflaschen gießt man die Schwefelsäure direkt hinein, sorgt aber für einen dieselben überragenden Träger. Wasserluftpumpen zum Filtrieren und Austrocknen durch Evakuieren sind unumgänglich nötige Requisiten eines analytischen Laboratoriums. Wer einmal mit solchen gearbeitet hat, filtriert nie mehr anders. Die geringen Auslagen für dieselben werden durch Zeitersparnis reichlich gedeckt. Abzugsvorrichtungen für Dämpfe und Gase müssen vorhanden sein. Wo die Anbringung eines in den Schornstein mündenden, mit Fensterverschluss versehenen Raumes (Sandbades) nicht zu bewerkstelligen ist, muß wenigstens sonst für kräftige Ventilation gesorgt sein. Als Kühlvorrichtungen für kleinere Destillationen schaffe man einen geraden LIEBIGSCHEN Kühler und einen SALLERONSCHEM Schlangenkühler an. Ein Apparat zur Herstellung eines konstanten Niveaus, wie solcher bei vielen Operationen, z. B. bei KÖNIGSCHER Butterprüfung sehr wünschenswert, ist nach

Angabe physikalischer Lehrbücher leicht herzustellen. Ein Haupterfordernis für ein analytisches Laboratorium ist eine gute Wage. Eine Wage mit Stahlaxe, welche auf Stein spielen, die bei 150 g Belastung Fünftelmilligramme deutlich angibt, genügt für alle vorkommenden Arbeiten. Zur Schonung derselben ist es gut, noch eine zweite Wage für technische Zwecke zu halten, welche bei 150—300 g Belastung Milligramme deutlich angibt. Der Besitz einer MOHR-WESTPHALSchen Wage ist sehr angenehm. Die gröfsern Gewichtsstücke wähle man von Phosphorbronze, Messing, vergoldet, Glas oder Kristall, die kleinern von Platin oder Aluminium. Aufser der Wage ist besonders den Mefsinstrumenten besondere Sorgfalt zuzuwenden. Als Pyknometer verwende man ein mit Thermometer versehenes 50 ccm-Fläschchen. Von der richtigen Adjustierung der verschiedenen Aräometer, sowie von der richtigen Kalibrierung der Titergerätschaften überzeuge man sich durch vergleichende Versuche. Von Titergerätschaften müssen vorhanden sein: zwei 100 ccm-Büretten in Kubikzentimeter geteilt, zwei 50 ccm-Büretten in  $\frac{1}{5}$ -Kubikzentimeter geteilt, mehrere 10 ccm-Büretten in  $\frac{1}{10}$  Kubikzentimeter geteilt, eine Chamäleonbürette, eine Bürette für Silberlösung; ferner 5, 10 und 25 ccm-Saugpipetten; Mischkolben und Mischcylinder für 100, 200, 250, 500 und 1000 ccm. Mischkolben, welche mit Gummistöpseln zu verschließen sind, kann man durch sorgfältiges Abwägen richtig temperierten Wassers und durch Einfeilen von Strichen selbst herstellen. Gummischläuche, Quetschhähne, passende Verschlussvorrichtungen ergänzen das Requisit. — Von Platingeräten genügt (aufser Blech und Draht, die ja nebst Lötrohr in jedem Laboratorium vorhanden sind), ein Tiegel von 1,5 ccm oberem Durchmesser bei 3 ccm Tiefe nebst Deckel, aufserdem müssen Schalen von verschiedenen Gröfsen vorhanden sein. Gasentwickelungs- und Waschflaschen, Kolben, Retorten, Bechergläser, Trichter, Schalen, Reagensgläser, Glasstäbe finden sich in jedem pharmazeutischen Laboratorium vor; man erhält von diesen Sachen aus thüringischen Glashütten eine grofse Menge für wenig Geld.

Stative, Träger, Halter, Zangen, Drahtnetze bilden die kleineren Requisiten des Laboratoriums. Von Spezialapparaten würden anzuschaffen sein: Laktodensimeter von QUÉVENNE und Cremometer von CHEVALLIER, Laktoskop von FEHSE, Laktobutyrometer von SALLEON, Extraktionsapparat von SOXHLET, TOLLENS, SCHEIBLER, WOLFF, nach Auswahl, ein Viskosimeter, kleine Verdrängungsapparate, Scheidetrichter, Apparat zur Prüfung des Petroleums, ein Hydrotimeter, ferner Thermometer, Barometer, die zur Gasanalyse nötigen Apparate, Queck-

silberwanne, Eudiometer, Gasflaschen, ein kleines Chromsäureelement nebst Funkengeber, endlich von physikalischen Instrumenten ein Mikroskop von 50—1000-facher Vergrößerung nebst Zubehör, ein größerer Polarisationsapparat, welcher gleichzeitig als Saccharimeter zu benutzen ist, ein Taschenspektroskop von KRÜSS in Hamburg.

Endlich würden auch wohl die hauptsächlichsten Apparate für bakteriologische Untersuchungen anzuschaffen sein.

### Zur Taxfrage.

Die Aufstellung einer spezialisierten Honorartaxe für Nahrungsmitteluntersuchungen begegnet Schwierigkeiten mannigfacher Art. Um einem derartigen Entwurfe eine Basis zu geben, muß man sowohl das Einrichtungskapital, wie die laufenden Unkosten (Miete, Neuanschaffungen, Gas, Wasser, Reagenzien, Litteratur) und endlich den Wert der aufgewandten Zeit in Betracht ziehen. Durchaus fern muß die Ansicht bleiben, daß man, weil man etwa bloß müßige Zeit ausfülle, diese nicht so hoch veranschlagen dürfe; ein gesunder Mensch darf eben keine müßige Zeit haben, sondern muß jede Stunde seines Lebens gleich wert schätzen. Wir sind nach eingehenden Berechnungen zu der Annahme gelangt, daß es eine billige Taxe sei, wenn man für jede Stunde, welche man direkt mit einer Sache beschäftigt ist, inkl. der Auslagen für Reagenzien etc. 3 Mark liquidiert. Zu den direkten Arbeiten gehören u. a. Berechnungen und Gutachten; zu den nicht direkten Arbeiten würde stundenlanges Abdampfen u. dgl. gehören. Auf Grund dieser Generaltaxe lassen sich sehr bald Spezialtaxen ausarbeiten. Eine in jeder Hinsicht angemessene, gleichzeitig die gewöhnlichsten Handelsanalysen umfassende Taxe ist von dem städtischen Untersuchungsamt in Kiel ausgearbeitet und veröffentlicht worden. Wir fügen dieselbe hier bei mit der Bemerkung, daß sich jedoch vollständige Wasseranalysen, z. B. von Mineralwässern, für die dort angeführte Taxe von 25 Mark nicht ausführen lassen, und auch 2 l Material für solche nicht genügen. Brunnenadministrationen sind gewöhnt, 300—1500 Mark, auch noch mehr, für derartige Untersuchungen zu zahlen. Im Jahre 1882 ist eine amtliche Taxe für das Großherzogtum Baden erlassen worden, welche, obwohl dieselbe vielfach zu niedrig erscheinen muß, ebenfalls mit zum Abdruck gelangen möge.

## Honorar-Tarif

der städtischen Kontroll- und Auskunftstation für Nahrungsmittel, Genusmittel  
und Gebrauchsmittel aller Art  
am landwirtschaftlichen Institut der Universität zu Kiel.

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzusendendes Quantum etc.	Untersuchung:	
			Qualitativ	Quantitativ
			M.	M.
1	<b>Aschen:</b>			
	Bestimmung irgend eines Bestandteiles ...	30–60 g	.	6–8
	"    von Phosphorsäure und Kali.	30–60 g	.	10
	Vollständige Aschenanalyse .....	50 g	.	20–30
2	<b>Bier:</b>			
	Alkohol .....	1 l	.	4
	Extrakt .....	1 l	.	4
	Fremde Bitterstoffe .....	1 l	10–25	.
	Phosphorsäure .....	1 l	.	6
3	<b>Bleicherei:</b>			
	<i>Chlorkalk</i> : Gehalt an wirklichem Chlor ...	50 g	.	3
	<i>Übermangansaures Kali</i> : Reinheit .....	30 g	2	.
	<i>Braunstein</i> : Feuchtigkeit bei 120° C. ....	30 g	.	3
	<i>Manganhyperoxyd</i> -Bestimmung .....	30 g	.	6
4	<b>Branntwein:</b>			
	Fuselöl .....	1/4 l	2	.
	Mineralsäure .....	1/4 l	2	4
	Alkohol .....	1/4 l	.	4
5	<b>Brennmaterialien:</b>			
	Feuchtigkeit, Asche, verbrennliche (organische) Substanz .....	2 kg	.	4
	Schwefelgehalt in Steinkohlen und Koks ..	200 g	.	6
6	<b>Brot:</b>			
	Wassergehalt .....	100 g	.	2
	Mineralische Zusätze (Alaun, Kupfervitriol, Schwerspat etc.) .....	100 g	2	6–8
	Mutterkorn .....	100 g	2	.
7	<b>Butter:</b>			
	Güte der Butter .....	200 g	n. Vereinbarung	
	Fettgehalt .....	100 g	.	4
	Kochsalzmenge .....	100 g	.	3
	Wasser, Buttermilch in der Butter .....	100 g	.	3
	Fremde Farbstoffe .....	100 g	3	.
	"    Fette (Talg etc.) .....	100 g	10–15	.
	Aschenmenge .....	100 g	.	3
	Andre fremde Beimengungen (Kartoffel, Kartoffelmehl, Stärke, Mehl etc.) .....	200 g	2	10–15
	<i>Kunstbutter</i> .....	200 g	n. Vereinbarung	
8	<b>Chemikalien</b> .....	10–15 g	1–4	4–16
9	<b>Drogen:</b> Chinarinde, Jalappe, Opium etc. .	50 g	2–8	5–20



Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzusendendes Quantum etc.	Untersuchung:	
			Qualitativ M.	Quantitativ M.
21	<b>Gold- und Silberwaren:</b>			
	Echtheit .....	1 Stück	2-5	.
	Gehalt an Gold und Silber .....	1 "	.	8-12
22	<b>Gries:</b> Fremde Mehlsorten .....	100 g	2	.
23	<b>Gummiwaren:</b> Fremde, schädliche Stoffe...	1 Stück	3-5	.
24	<b>Hefe</b> (siehe Müllerei).			
25	<b>Honig:</b>			
	Fremde Beimengungen (mikroskopische Untersuchung).....	100 g	2	.
	Säuregehalt, Zuckerbestimmung .....	100 g	2	5
26	<b>Kaffee und Kaffeesurrogate:</b>			
	<i>Ungebrannter Kaffee:</i> künstliche Färbung .	100 g	2	.
	do.: Beimengung von Steinchen, Erde etc.	200 g	.	2-5
	<i>Gebrannter und gemahlener Kaffee:</i> Beimengung von Zichorien .....	100 g	2	.
	do.: sonstige fremde Beimengungen (mikrosk.)	100 g	2	.
	<i>Gebrannter und ungebrannter Kaffee:</i> Kaffeingehalt .....	100 g	.	15
	<i>Kaffeesurrogate</i> .....	100 g	n.Vereinbarung	
27	<b>Kakao:</b>			
	Theobromingehalt .....	25 g	.	15
	Fremde Zusätze .....	25 g	2-3	.
28	<b>Kalk:</b>			
	Bestimmung des reinen Kalks im Ätzkalk, Düngerkalk .....	250 g	.	3
	Bestimmung des kohlen-sauren Kalks in Mergel, Kreide etc. ....	250 g	.	3
	Bestimmung eines der in Salzsäure löslichen übrigen Bestandteile .....	250 g	.	5
	Bestimmung eines der in Salzsäure unlöslichen Bestandteile .....	250 g	.	5-8
29	<b>Kartoffeln:</b> Stärkegehalt .....	1 kg	.	3
30	<b>Käse:</b>			
	Ob zu viel Lab angewandt .....	200 g	.	.
	Fremde Bestandteile .....	200 g	3-5	.
	Auf Bleigehalt .....	200 g	2	.
	Vollständige Analyse .....	500 g	.	15
31	<b>Kleiderstoffe und andre Gewebe</b> (siehe Gespinste und Gewebe):			
	Arsengehalt .....	1 Stück	2	.
	Wollen- oder Baumwollenfäden .....	1 "	2	.
	Farbenechtheit (Wäsche, Sonnenlicht).....	1 "	3	.
32	<b>Kochsalz:</b> Fremde Bestandteile .....	100 g	2-4	.
33	<b>Konditorwaren:</b>			
	Giftige Farben .....	1-10 Stück	2-4	.
	Sonstige Untersuchungen .....	.	n.Vereinbarung	

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzusendendes Quantum etc.	Untersuchung:		Nr.
			Qualitativ	Quantitativ	
			M.	M.	
34	<b>Legierungen:</b>				39
	<i>Kupfer und Zink</i> (Messing).....	50 g	.	10	
	„ „ <i>Zinn</i> (Bronze, Glockenmetall, Kanonenmetall).....	50 g	.	10	
	<i>Kupfer, Zink u. Nickel</i> (Neusilber, Argentan).....	25 g	.	15	40
	<i>Britanniametall</i> .....	25 g	.	20	
	<i>Silber und Kupfer</i> (Silbermünzen).....	1 Stück	.	10	
	<i>Antimon und Blei</i> .....	20 g	.	10	41
	Bestimmung von Kupfer, Zinn, Nickel und Silber.....	.	.	6	
	Bestimmung von Zink und Blei.....	.	.	4	42
	„ „ Zinn und Blei.....	.	.	4	43
35	<b>Leinen:</b> Ob nur Leinenfäden.....	1 Stück	2	.	
36	<b>Mehl</b> (siehe auch Müllerei):				
	Feuchtigkeitsgehalt.....	100 g	.	2	
	Erdige (mineralische) Beimengungen.....	100 g	2	4	44
	Fremde Mehlsorten (mikroskopisch).....	100 g	2	.	
	Mutterkorn.....	100 g	3	.	45
	Kleiegehalt (annähernd genau).....	100 g	.	4	
	Klebergehalt (Backfähigkeit).....	100 g	.	4	
37	<b>Milch:</b>				
	Ob abgerahmt oder zu dünn (spezifisches Gewicht und Fettgehalt mit dem Lakto- butyrometer).....	1 l	.	2	46
	Trockensubstanz (Wassergehalt).....	1 l	.	3	
	Spezifisches Gewicht u. Fettgehalt (mittels chemischer Analyse).....	1 l	.	3	47
	Käsestoff und Milchzucker.....	1 l	.	7	
	Aschegehalt.....	1 l	.	3	
	Spezifisches Gewicht, Trockensubstanz und Fettgehalt.....	1 l	.	5	
	Fremde Zusätze.....	1 l	3	5—15	
	<i>Buttermilch:</i> Wassergehalt.....	1 l	.	3	
	Vollständige Milchuntersuchung.....	2 l	.	15—20	
	<i>Rahm:</i> Trockensubstanz.....	1/5 l	.	4	48
	„ Fremde Zusätze.....	1/5 l	2—10	.	49
38	<b>Müllerei und Bäckerei</b> (siehe auch Mehl):				
	<i>Kleberbestimmung</i> (auch Dehnbarkeit des Klebers).....	200 g	.	4	50
	<i>Öle</i> von Getreide, Rotklee, Raps etc. ....	300 g	3	.	51
	<i>Getreide und Mehlsorten.</i> Einzelne Bestandteile, Feuchtigkeit, Stärke, Zucker, Dextrin, Zellstoff (Kleie), Asche.....	500 g	.	3—6	
	<i>Keimfähigkeit</i> der Braugerste.....	300 g	.	3	52
	<i>Hefe:</i> Wasserbestimmung.....	200 g	.	2	
	„ Stärkezusatz.....	200 g	2	6	53
	„ Sonstige fremde Beimengungen.....	200 g	3	.	
39	<b>Papier:</b>				
	Giftige Farben.....	1/4 Bogen	2	.	

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzu- sendendes Quantum etc.	Untersuchung:	
			Quali- tativ M.	Quan- titativ M.
39	<b>Papier:</b>			
	Holzstoff- oder Strohzusatz .....	1/2 Bogen	3	.
	Mineralische (erdige) Zusätze .....	1 "	.	3
	Aschegehalt .....	1 "	.	3-5
40	<b>Petroleum:</b> Temperaturgrad der Entzündung (Reinheit) .....	100 g	.	1
41	<b>Pulver</b> (Schiefspulver), Kohle-, Schwefel- und Salpetergehalt .....	20 g	.	10
42	<b>Schmalz:</b> Reinheit, fremde Fette etc. ....	200 g	5-20	.
43	<b>Schmierfett für Wagen, Maschinen:</b>			
	Feuchtigkeit, Asche (Sand), Fett, Paraffin- öle und Harz .....	200 g	.	15
	Freie Säure .....	200 g	3	.
44	<b>Schnupftabak:</b> Bleigehalt .....	20 g	2	5
45	<b>Schokolade:</b>			
	Theobromingehalt .....	1 Tafel	.	15
	Fett .....	1 "	.	4
	Zucker .....	1 "	.	5
	Fremde Zusätze .....	2 "	2-3	.
46	<b>Schwefelkiese:</b>			
	Schwefelbestimmung .....	200 g	.	6
	Kupferbestimmung .....	200 g	.	6
47	<b>Seifenfabrikation:</b>			
	Seife: Fettgehalt .....	1 Stück	.	3
	" Alkali .....	1 "	.	3
	" Wassergehalt .....	1 "	.	2
	Soda, Pottasche (alkalische Bestandteile) ..	100 g	.	3
	Öle auf fremde Beimengungen .....	100 g	5-15	.
	" " freie Säuren .....	100 g	3	.
48	<b>Spielsachen:</b> Giftige Farben .....	1 Stück	2-4	.
49	<b>Stärke:</b> Auf verschiedene Stärkesorten (mi- kroskopisch) .....	100 g	3	.
50	<b>Tapeten</b> (wie Papier).			
51	<b>Thee:</b>			
	Fremde Blätter .....	50 g	3	.
	Künstliche Färbung .....	50 g	3	.
	Theingehalt .....	50 g	.	15
52	<b>Wachs:</b> Fremde Zusätze (Paraffin, Pflanzen- wachs, Kolophonium etc.) .....	200 g	3	10-20
53	<b>Wasser:</b>			
	Güte als Trinkwasser (organische Substan- zen), Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor und Schwefelsäure .....	2 l	5	12

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzusendendes Quantum etc.	Untersuchung:	
			Qualitativ	Quantitativ
			M.	M.
53	<b>Wasser:</b> Gesamthärte und bleibende Härte ..... Verwendbarkeit zu technischen Zwecken .. Analyse nach dem Chlorbaryum-Verfahren (zur Verhinderung der Kesselsteinbildung) Vollständige Wasseranalyse .....	21 21 21 21	. 10—20 . .	3 . 10 25
54	<b>Wein:</b> Güte des Weines (ob schädliche Stoffe) ... Echtheit der Farbstoffe .....	1 Flasche 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " 1 " 1 "	4 2 . . . . . .	. . 4 4 3 5 2 5 4
	Alkohol .....	1 "	.	4
	Extrakt .....	1 "	.	4
	Gerbstoff .....	1 "	.	3
	Glycerinzusatz .....	1 "	.	5
	Säure .....	1 "	.	2
	Zucker .....	1 "	.	5
	Asche .....	1 "	.	4
55	<b>Wurst:</b> Mehl und andre pflanzliche Zusätze (mikroskopisch) .....	1 Stück	2	.
	Farbstoffe (Anilin etc.) .....	1 "	3	.
56	<b>Zement</b> (siehe Kalk).			
57	<b>Zucker:</b> Zuckerbestimmung durch Polarisation .... " " Fehlingsche Lösung .....	50 g 50 g	. .	3 5
	Fremde Beimengungen .....	100 g	2—5	4—10

Für  
ist d

Nr.

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

Für die amtlichen Untersuchungsanstalten im Großherzogtum Baden ist durch Verordnung vom 28. Februar 1882 die nachstehende Taxe festgesetzt worden:

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzusendendes Quantum etc.	Untersuchung:	
			Qualitativ	Quantitativ
			M.	M.
1	<b>Bier:</b>			
	Bestimmung von Alkohol, Extrakt, Säure, Asche, Phosphorsäure .....	1 l	.	6
	Bestimmung auf fremde Bitterstoffe .....	5 l	.	20
2	<b>Brot:</b> Bestimmung des Wassergehaltes, Prüfung auf mineralische Beimengungen, mikroskopische Untersuchung .....	250 g	.	4
3	<b>Butter:</b>			
	Bestimmung des Wasser- resp. Fettgehaltes, qualitative Prüfung auf fremde Fette ...	50 g	.	2
	Bestimmung der Menge der fremden Fette	50 g	.	6
4	<b>Butterschmalz:</b> Prüfung auf fremde Fette, Bestimmung von deren Menge .....	50 g	.	6
5	<b>Essig:</b> Prüfung auf Gehalt und auf giftige Beimengungen .....	¼ l	.	5
6	<b>Fruchtsäfte:</b> Prüfung auf künstliche Färbung und giftige Beimengungen .....	¼ l	.	5
7	<b>Gebrauchsgegenstände</b> (Tapeten, Kleiderstoffe, Spielwaren) und Genussmittel .....	1 Stück	.	5
	Qualitative Prüfung auf Farbe oder Metalle	.	.	5
	Quantitative Bestimmung des schädlichen Stoffes .....	.	.	10
8	<b>Gewürze:</b>			
	Mikroskopische Prüfung, Bestimmung von Asche und Sand .....	50 g	.	3
	Bestimmung des Extraktgehaltes .....	50 g	.	3
9	<b>Hefe:</b> Bestimmung des Wassergehaltes, Prüfung auf Zusatz von Stärke oder Mineralsubstanzen, Prüfung auf Güte .....	50 g	.	4
10	<b>Honig:</b> Prüfung auf Reinheit .....	50 g	.	4
11	<b>Kaffee:</b>			
	Rohe Bohnen, Prüfung auf künstliche Färbung .....	100 g	.	3
	Gebraunt, Prüfung auf Färbung und Zusatz von fremden Stoffen oder gebrauchtem Kaffee .....	100 g	.	5
12	<b>Kaffe surrogate:</b> Prüfung auf Reinheit, mikroskopische Untersuchung, Bestimmung des Gehaltes an Asche und Sand .....	1 Paket	.	3

Nr.	Gegenstand der Untersuchung	Einzusendendes Quantum etc.	Untersuchung:	
			Qualitativ M.	Quantitativ M.
13	<b>Käse:</b> Prüfung auf fremde Beimengungen ..	50 g	.	3
14	<b>Liköre, Branntwein, Konditorwaren:</b> Prüfung auf giftige Bestandteile .....	1/4 l	.	5
15	<b>Mehl:</b> Bestimmung des Wassergehaltes, der wasserbindenden Kraft, des Gehaltes an Kleber und Asche, mikroskopische Prüfung	250 g	.	5
16	<b>Milch:</b> Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Rahm- resp. Fettgehaltes, der Trockensubstanz .....	1/2 l	.	3
17	<b>Obstwein:</b> Prüfung auf Reinheit .....	1 Flasche	.	8
18	<b>Rahm:</b> Prüfung auf fremde Beimengungen ..	1/8 l	.	2
19	<b>Schmalz:</b> Prüfung auf gute Beschaffenheit, Bestimmung des Wassergehaltes .....	100 g	.	4
20	<b>Schokolade:</b> Prüfung auf Mehl u. mineralische Zusätze Vollständige Analyse .....	50 g 100 g	. .	3 10
21	<b>Senf:</b> Prüfung auf Reinheit .....	50 g	.	3
22	<b>Speiseöl:</b> Prüfung auf gute Beschaffenheit ..	100 g	.	4
23	<b>Stärke:</b> Mikroskopische Prüfung, Bestimmung des Gehalts an Wasser und Asche .....	50 g	.	3
24	<b>Thee:</b> Prüfung auf Färbung, fremde Zusätze und gebrauchten Thee .....	50 g	.	5
25	<b>Wasser:</b> Prüfung auf Brauchbarkeit als Trinkwasser (Gesamtrückstand, Oxydierbarkeit, Salpetersäure, Ammoniak, Härte), mikroskopische Prüfung .....	1 Flasche	.	6
	Vollständige Analyse .....	6 l	.	20
26	<b>Wein:</b> Prüfung von Traubenwein auf Reinheit (Alkohol, Extrakt, Asche, Säure, Färbung, freie Weinsäure, gebundene Schwefelsäure) .....	1 Flasche	.	8
	Bestimmung des Glycerins, Prüfung auf Stärke Zucker .....	1 „	.	5
27	<b>Wurst:</b> Prüfung auf einen Gehalt an Stärke	1 Stück	.	1
28	<b>Zucker:</b> Prüfung auf Reinheit .....	100 g	.	3

etc. v  
rats uTapet  
der BGegen  
üblich  
öffnetwelch  
öffent  
kauft  
Unter  
ist de  
rückz  
lichen§§ 10,  
Räum  
halter  
Verka  
Zeit ldem  
Freihbezeic  
Bestir  
I  
nissedes l  
welch

## Gesetz,

betreffend

den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und  
Gebrauchsgegenständen.

Wir WILHELM, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preußen  
etc. verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundes-  
rats und des Reichstags, was folgt:

### § 1.

Der Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln, sowie mit Spielwaren,  
Tapeten, Farben, Efs, Trink- und Kochgeschirr und mit Petroleum unterliegt  
der Beaufsichtigung nach Maßgabe dieses Gesetzes.

### § 2.

Die Beamten der Polizei sind befugt, in die Räumlichkeiten, in welchen  
Gegenstände der in § 1 bezeichneten Art feilgehalten werden, während der  
üblichen Geschäftsstunden, oder während die Räumlichkeiten dem Verkehr ge-  
öffnet sind, einzutreten.

Sie sind befugt, von den Gegenständen der in § 1 bezeichneten Art,  
welche in den angegebenen Räumlichkeiten sich befinden, oder welche an  
öffentlichen Orten, auf Märkten, Plätzen, Strafsen oder im Umherziehen ver-  
kauft oder feilgehalten werden, nach ihrer Wahl Proben zum Zwecke der  
Untersuchung gegen Empfangsbescheinigung zu entnehmen. Auf Verlangen  
ist dem Besitzer ein Teil der Probe amtlich verschlossen oder versiegelt zu-  
rückzulassen. Für die entnommene Probe ist Entschädigung in Höhe des üb-  
lichen Kaufpreises zu leisten.

### § 3.

Die Beamten der Polizei sind befugt, bei Personen, welche auf Grund der  
§§ 10, 11, 12, 13 dieses Gesetzes zu einer Freiheitsstrafe verurteilt sind, in den  
Räumlichkeiten, in welchen Gegenstände der in § 1 bezeichneten Art feilge-  
halten werden, oder welche zur Aufbewahrung oder Herstellung solcher zum  
Verkaufe bestimmten Gegenstände dienen, während der in § 2 angegebenen  
Zeit Revision vorzunehmen.

Die Befugnis beginnt mit der Rechtskraft des Urteils und erlischt mit  
dem Ablauf von drei Jahren von dem Tage an gerechnet, an welchem die  
Freiheitsstrafe verbüßt, verjährt oder erlassen ist.

### § 4.

Die Zuständigkeit der Behörden und Beamten zu den in §§ 2 und 3 be-  
zeichneten Maßnahmen richtet sich nach den einschlägigen landesrechtlichen  
Bestimmungen.

Landesrechtliche Bestimmungen, welche der Polizei weitergehende Befug-  
nisse als die in §§ 2 und 3 bezeichneten geben, bleiben unberührt.

### § 5.

Für das Reich können durch Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung  
des Bundesrats zum Schutze der Gesundheit Vorschriften erlassen werden,  
welche verbieten:

1. bestimmte Arten der Herstellung, Aufbewahrung und Verpackung von  
Nahrungs- und Genussmitteln, die zum Verkaufe bestimmt sind;

2. das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungs- und Genußmitteln von einer bestimmten Beschaffenheit oder unter einer der wirklichen Beschaffenheit nicht entsprechenden Bezeichnung;
3. das Verkaufen und Feilhalten von Tieren, welche an bestimmten Krankheiten leiden, zum Zwecke des Schlachtens, sowie das Verkaufen und Feilhalten des Fleisches von Tieren, welche mit bestimmten Krankheiten behaftet waren;
4. die Verwendung bestimmter Stoffe und Farben zur Herstellung von Bekleidungsgegenständen, Spielwaren, Tapeten, Efs-, Trink- und Kochgeschirr, sowie das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Gegenständen, welche diesem Verbote zuwider hergestellt sind;
5. das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum von einer bestimmten Beschaffenheit.

## § 6.

Für das Reich kann durch Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung des Bundesrats das gewerbsmäßige Herstellen, Verkaufen und Feilhalten von Gegenständen, welche zur Fälschung von Nahrungsmitteln bestimmt sind, verboten oder beschränkt werden.

## § 7.

Die auf Grund der §§ 5 und 6 erlassenen Kaiserlichen Verordnungen sind dem Reichstag, sofern er versammelt ist, sofort, andernfalls bei dessen nächstem Zusammentreten vorzulegen. Dieselben sind außer Kraft zu setzen, soweit der Reichstag dieses verlangt.

## § 8.

Wer den auf Grund der §§ 5 und 6 erlassenen Verordnungen zuwiderhandelt, wird mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft bestraft.

Landesrechtliche Vorschriften dürfen eine höhere Strafe nicht androhen.

## § 9.

Wer den Vorschriften der §§ 2 bis 4 zuwider den Eintritt in die Räumlichkeiten, die Entnahme einer Probe oder die Revision verweigert, wird mit Geldstrafe von fünfzig bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft bestraft.

## § 10.

Mit Gefängnis bis zu sechs Monaten und mit Geldstrafe bis zu eintausend fünf hundred Mark oder mit einer dieser Strafen wird bestraft:

1. wer zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungs- oder Genußmittel nachmacht oder verfälscht;
2. wer wissentlich Nahrungs- oder Genußmittel, welche verdorben oder nachgemacht oder verfälscht sind, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft oder unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilhält.

## § 11.

Ist die im § 10 Nr. 2 bezeichnete Handlung aus Fahrlässigkeit begangen worden, so tritt Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder Haft ein.

## § 12.

Mit Gefängnis, neben welchem auf Verlust der bürgerlichen Ehrenrechte erkannt werden kann, wird bestraft:

1. wer vorsätzlich Gegenstände, welche bestimmt sind, andern als Nahrungs- oder Genußmittel zu dienen, derart herstellt, daß der Genuß derselben die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, in gleichen wer wissentlich Gegenstände, deren Genuß die menschliche Gesundheit zu beschädigen geeignet ist, als Nahrungs- oder Genußmittel verkauft, feilhält oder sonst in Verkehr bringt;

2. wer vorsätzlich Bekleidungsgegenstände, Spielwaren, Tapeten, Efs-, Trink- oder Kochgeschirr oder Petroleum derart herstellt, dafs der bestimmungsmäfsige oder vorauszusehende Gebrauch dieser Gegenstände die menschliche Gesundheit zu schädigen geeignet ist, ingleichen wer wissentlich solche Gegenstände verkauft, feilhält oder sonst in Verkehr bringt.

Der Versuch ist strafbar.

Ist durch die Handlung eine schwere Körperverletzung oder der Tod eines Menschen verursacht worden, so tritt Zuchthausstrafe bis zu fünf Jahren ein.

§ 13.

War in den Fällen des § 12 der Genufs oder Gebrauch des Gegenstandes die menschliche Gesundheit zu zerstören geeignet, und war diese Eigenschaft dem Thäter bekannt, so tritt Zuchthausstrafe bis zu zehn Jahren, und wenn durch die Handlung der Tod eines Menschen verursacht worden ist, Zuchthausstrafe nicht unter zehn Jahren oder lebenslängliche Zuchthausstrafe ein.

Neben der Strafe kann auf Zulässigkeit von Polizeiaufsicht erkannt werden.

§ 14.

Ist eine der in den §§ 12 und 13 bezeichneten Handlungen aus Fahrlässigkeit begangen worden, so ist auf Geldstrafe bis zu eintausend Mark oder Gefängnisstrafe bis zu sechs Monaten und, wenn durch die Handlung ein Schaden an der Gesundheit eines Menschen verursacht worden ist, auf Gefängnisstrafe von einem Monat bis zu drei Jahren zu erkennen.

§ 15.

In den Fällen der §§ 12 bis 14 ist neben der Strafe auf Einziehung der Gegenstände zu erkennen, welche den bezeichneten Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft, feilgehalten oder sonst in Verkehr gebracht sind, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht; in den Fällen der §§ 8, 10, 11 kann auf die Einziehung erkannt werden.

Ist in den Fällen der §§ 12 bis 14 die Verfolgung oder die Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 16.

In dem Urteil oder dem Strafbefehl kann angeordnet werden, dafs die Verurteilung auf Kosten des Schuldigen öffentlich bekannt zu machen sei.

Auf Antrag des freigesprochenen Angeschuldigten hat das Gericht die öffentliche Bekanntmachung der Freisprechung anzuordnen; die Staatskasse trägt die Kosten, insofern dieselben nicht dem Anzeigenden auferlegt worden sind.

In der Anordnung ist die Art der Bekanntmachung zu bestimmen.

§ 17.

Besteht für den Ort der That eine öffentliche Anstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln, so fallen die auf Grund dieses Gesetzes auferlegten Geldstrafen, soweit dieselben dem Staate zustehen, der Kasse zu, welche die Kosten der Unterhaltung der Anstalt trägt.

Urkundlich etc.

Gegeben den 15. Mai 1879.

Gesetz, betr. die Abänderung des Gesetzes über den Verkehr mit  
Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen  
vom 14. Mai 1879.

Wir WILHELM, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preußen  
etc. verordnen im Namen des Reichs, nach erfolgter Zustimmung des Bundes-  
rats und des Reichstags, was folgt:

Der § 16 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Ge-  
nufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzblatt  
S. 145) erhält folgenden Zusatz:

Sofern infolge polizeilicher Untersuchung von Gegenständen der im § 1  
bezeichneten Art eine rechtskräftige strafrechtliche Verurteilung eintritt,  
fallen dem Verurteilten die durch die polizeiliche Untersuchung erwach-  
senen Kosten zur Last. Dieselben sind zugleich mit den Kosten des ge-  
richtlichen Verfahrens festzusetzen und einzuziehen.

Gegeben Berlin, den 29. Juni 1887.

WILHELM.  
VON BÖTTICHER.

## Sachregister.

- Abelscher Petroleumprüfer 308.  
Abfallschokolade 260.  
Abflusswasser 415.  
Acidität des Bieres 121.  
— des Harns 449.  
Aërobie und anaërobie Formen 356.  
Agar-Agargelatine 365.  
Apfelsäure im Wein 175.  
Aktinomyces 8.  
Aktinomykose 9.  
Äther, Ermittlung in Speisen 425.  
Äther. Öle, Ermittlung in gerichtl. Fällen 425.  
Aleurometer 93.  
Alkohol im Bier, Bestimmung 137.  
— im Wein 200.  
— — Bestimmung 164.  
— Ermittlung in gerichtl. Fällen 425.  
Alaun im Brot 112.  
Albumin, Bestimmung in der Milch 52.  
Albuminoidammoniak 409.  
Alkaloide im Bier 139. 140.  
— im Mehl 104.  
— Ermittlung in gerichtl. Fällen 427.  
— — — nach Dragendorf 432.  
— Tabelle zur Erkennung ders. 429.  
Allihns Reduktionsrohr 174.  
Aloë im Branntwein 221.  
Ameisensäure im Rum 220.  
Ammoniak in der Luft, Bestimmung 395.  
— im Wasser, Bestimmung 408. 411.  
Analyse, große u. kleine, des Weines 199.  
Analysen, Beispiel, von Weinen 209.  
Anhaltspunkte für die Beurteilung der Weine 197.  
Anilinrot in Wurst 13.  
Anleitung für die Untersuchung von Farben und Textilstoffen auf Arsen und Zinn 339.  
Antimon, Ermittlung in gerichtlichen Fällen 436.  
Anstrichfarben 331.  
Antwerpener Schlachthaustalg 29.  
Apparat von D'Arsonval 370.  
— zur Bestimmung der Kohlensäure von Lunge 389.  
— — — von Kohlenoxyd im Blute von Wolff 444.  
— — — flüchtiger Säuren im Wein 173.  
— zum Gerinnen des Bluteserums 366. 368.  
— zur Bestimmung der Stärke im Kakao 256.  
— — Ermittlung d. Leuchtwertes 315.  
— zur Stickstoffbestimmung von Jese- rich 16.  
— — nach Kjeldahl 19.  
— zur Untersuchung der Luft von Hesse 375.  
— für Weinanalysen von Landmann 173.  
— zum Zählen der Bakterienkulturen von Wolfhügel 379.  
Apparate zur Prüfung der Milch 34, 35, 36, 37, 40, 43.  
— — — des Petroleums 306, 308.  
— kleinere, zur Bakterienprüfung 373, 379.  
Aräometer, gesetzl. Bestimmung betr. die 59.  
Arrak 216.  
Arsen, gesetzl. Bestimmungen 329, 336, 339.  
— Ermittlung 333, 237.  
— — in gerichtl. Fällen 434.  
Ascococcus 360.  
Aschenbestandteile des Bieres 133.  
— des Brotes 111.

- Aschenbestandteile des Kaffees 242.  
 — des Kakao 254.  
 — des Mehles 101.  
 — der Milch 56.  
 — der Schokolade 261.  
 — des Thees 245.  
 — des Weins 205.  
 Attenuation 138.  
 Aufbewahren und Einsenden von Wein  
 behufs Untersuchung durch den Sach-  
 verständigen 158.  
 — von Nahrungs- und Genußmitteln  
 330.  
 Aufbewahrungsart der Untersuchungs-  
 objekte XXI.  
 Aufträge XXIV.  
  
 Barthaare des Getreidekorns 79.  
 Bacillen 351.  
 — 700mal vergrößert 353.  
 Bacillus 360.  
 Backsteinthee 246.  
 Backwaren 109.  
 Bakterium 360.  
 Bakterien 349, 351.  
 — 700 mal vergrößert 353.  
 — pathogene, in Wasser 383.  
 — Isolierung derselben 384.  
 Bakteriologisches 349.  
 Bandwurm 10.  
 Baryt, Ermittlung in gerichtl. Fällen  
 434, 437.  
 Baumrinden 246.  
 Baumwolle 320.  
 Baumwollensamenöl 77.  
 Bedrucken von Gespinsten u. Geweben  
 330.  
 Beggiatoa 360.  
 Beizen der Farben 330.  
 Bekleidungsgegenstände 330.  
 Bernsteinsäure im Wein 175.  
 Bier 118.  
 — saures 122.  
 Biere, durchschnittliche Zusammen-  
 setzung 148.  
 — Gutachten über 149.  
 — ober- und untergäringe 119.  
 Bilderbogen und -bücher 330.  
 Bilirubin 457.  
 Bisulfit im Bier 139.  
 Bitterstoffe, fremde, im Bier 139.  
 Biuretreaktion 454.  
 Blausäure, Ermittlung 425.  
 Blei, Ermittlung in gerichtl. Fällen  
 437.  
 Blätter und Blumen, künstliche 330.  
 Blumentopfmitter 330.  
  
 Blasensteine 461.  
 Blut, Bestimmung von Kohlenoxyd im  
 444.  
 Blutcyliner im Harn 458.  
 Blutflecke, Erkennung für gerichtliche  
 Zwecke 440.  
 Blutkörperchen im Harn 459.  
 Blutserum, Apparate zum Sterilisieren  
 und Gerinnen desselben 366, 368.  
 Boden, Prüfung auf Bakterien 383.  
 — Prüfung auf Leuchtgas 418.  
 Bodenanalyse 417.  
 Bodenluft, Prüfung 419.  
 Bodenwasser 419.  
 Bombay-Macis 275.  
 Bonbons 227.  
 Borsäure in der Milch 57.  
 — im Bier 139.  
 Brand im Mehl 104.  
 Branntwein 214.  
 Braune Schicht des Getreidekorns 79.  
 Brot 109.  
 Brutöfen 369, 370, 372.  
 Buchdruckereifarben 330.  
 Buchweizenfrucht 88.  
 Buchweizenmehl 88.  
 Burstynsche Säuregrade 24.  
 Butter 64.  
 — Prüfung auf fremde Fette nach  
 Hehner-Angell, E. Reichert, J. Kött-  
 torfer und Meissl 67, von Wolny 71.  
 — mikroskopische Prüfung 65.  
 — Bestimmung der Ranzidität 68.  
 — Gehalt an flüchtigen Säuren 67.  
 — Gehalt an festen, nicht flüchtigen  
 Säuren 67, 71.  
 — Prüfung auf konservierende Zu-  
 sätze und Farben 65.  
 Butterfett 64.  
 Butteröl 68.  
  
 Cantharidin, Ermittlung 429.  
 Casein, Bestimmung in der Milch 52.  
 Cayennepfeffer 274.  
 Cellulose, Bestimmung 257.  
 Cerealien 79.  
 Chaptalisieren 156.  
 Chlor im Wasser, Bestimmung 403.  
 Chlor, in der Weinasche 193, 205.  
 Chloroform, Ermittlung in gerichtl.  
 Fällen 425, 438.  
 Chrom, Ermittlung in gerichtl. Fällen  
 437.  
 Christbaumanstriche 330.  
 Cladothrix 360.  
 Cladothrixform 351.  
 Clathrocystis 360.

- Coccidien 8.  
 Colchicin, Ermittlung 429.  
 Cornflower 87.  
 Cosmetica 330.  
 Cremometer von Chévallier 330.  
 Crenothrix 360.  
 Curarin, Ermittlung 429.  
 Cystin im Harn 460.  
 — in Harnsteinen 462.
- Dattelkerne 272.  
 Deckenanstriche 331.  
 Desinfektionsverfahren 358.  
 Dextrin im Bier 130.  
 — im Kakao 259.  
 — in der Milch 58.  
 — im Wein 192.  
 Diastatische Fermente 358.  
 Digitalin, Ermittlung 429.  
 Dinitrokresol 276.  
 — in Mehlpräparaten 108.  
 Diskretion XXIV.  
 Dunst 80.
- Echinococcus poymorphus 9.  
 Echinokokken 9.  
 Eichelkaffee 238.  
 Eichenlohe, Gewebeelemente derselben 266.  
 Eieröl 29.  
 Eisenoxyd im Wein 195, 207.  
 Eiterkörperchen im Harn 459.  
 Eiweiß im Harn 453.  
 — im Rahm 63.  
 Eiweißstoffe im Bier 120, 131.  
 — in der Milch 53.  
 Elaidinprobe 77.  
 Emailen 330.  
 Emballagen für Zuckerwaren 206.  
 Embryo 80.  
 Endocarpium 79.  
 Endospermium 80.  
 Englers Apparat z. Petroleumprüfung 306.  
 Englisch Gewürz 269.  
 Entozoën im Harn 460.  
 Epicarpium 79.  
 Epidermis 79.  
 Epispermium 79.  
 Epithelien im Harn 449.  
 Erden, alkalische, im Wasser 402.  
 Erdmandel 237.  
 Erstarrungspunkt der Fette 23.  
 Essenzen 214.  
 Essig 222.  
 Essigessenz 222.  
 Essigsprit 222.
- Essigsäure im Bier 122.  
 Extrakt im Bier 128.  
 — im Wein 168, 202.  
 Extraktgehalt des Weines 201.  
 Extraktionsapparat von Soxhlet 46.  
 — von Scheibler 280.  
 — von Wolff 281.  
 — von Thorn 253.  
 — von Tollens 253.
- Façonrum 218.  
 Façonwein 156.  
 Fadenform 351.  
 Fäulnisprozefs 290.  
 Farben und gefärbte Gegenstände 329.  
 — giftige, Reichsverordnung betreffend die Benutzung derselben zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln 329.  
 — Untersuchung auf Arsen und Zinn 339.  
 Farbmalz 131.  
 Farbstoff in der Butter 66.  
 Farbstoffe im Bier 139.  
 — in Konfituren 114.  
 — im Wein 177, 202.  
 Feigenkaffee 238.  
 Fensteranstriche 331.  
 Fette, Prüfung derselben 22.  
 Fett im Kaffee 242.  
 — im Kakao, Bestimmung 253.  
 — Bestimmung in der Milch 40.  
 — in der Milch, Bestimmung nach Marchand und Salleron 42.  
 — — nach R. Frühling u. J. Schulz 41.  
 — — Bestimmung nach Liebermann und Wolff 43.  
 — — nach Skalweit 42.  
 — — Bestimmung nach Soxhlet 43.  
 — — durch Berechnung 50.  
 — Schmelzpunktbestimmung 23.  
 — in der Schokolade, Bestimmung und Prüfung 261.  
 — im Thee 245.  
 Fette, Prüfung derselben 22.  
 — tierische 26.  
 Feuchte Kammer 379.  
 Feuchtigkeit der Luft 385.  
 Finnen 9.  
 Fixierungsmittel für Farben 330.  
 Fleisch 3.  
 Fleisch-Erbswurst 14.  
 Fleischextrakt 20.  
 Fleischkonserven 11.  
 Fleischkuchen, Fleischnmehl, Fleisch-zwieback 20.  
 Fleischpeptone 21.

- Fleischpulver 15.  
 Fleischschau 4.  
 Franzbranntwein 216.  
 Froschlaich 352.  
 Früchte, künstliche 330.  
 Fruchthülle des Getreidekorns 79.  
 Fruchtsäfte 224, 228.  
 Fuchsin in Wurst 13.  
 Fuselöl im Branntwein 214.  
 Fußbodenanstrich 331.  
 Futtermehl 86.
- Galgant 275.  
 Gallenfarbstoffe im Harn 457.  
 Gallensäure im Harn 457.  
 Gallisieren 156.  
 Gänsefett 28.  
 Gärungsformen 357.  
 Gaswasser 411.  
 Gebrauchsgegenstände 329.  
 Gefäße für Nahrungsmittel 330.  
 Geheimmittel XX.  
 Gelatine im Rahm 63.  
 Genußmittel 330.  
 Gerbsäure im Thee 245.  
 Gerbstoff im Wein 177, 180, 202.  
 Gericht und Chemiker XV.  
 Gerichtliche Chemie 421.  
 Gerstenkaffee 238.  
 Gerstenkleie 86.  
 Gerstenkorn, Schnitte durch dasselbe 85.  
 Gerstenmehl 85.  
 Geschirre 344.  
 Gesetz betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln und Verbrauchsgegenständen 477.  
 — betr. den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter 68.  
 — betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Verbrauchsgegenständen 329.  
 Gespinste 330.  
 — und Gewebe, Untersuchung auf Arsen und Zinn 339.  
 Gespinnstfasern 320.  
 Getreidekorn, Anatomie desselben 79.  
 Gewebe 330.  
 Gewürze 263.  
 — chemische Untersuchung 280.  
 Gewürznelken 268.  
 Gifte, Ermittlung derselben 423.  
 — metallische 433.  
 Giftige Gase in der Luft 395.  
 Gipsen des Weines 157.
- Glasuren 330.  
 Gliadin 83.  
 Glutenfibrin 83.  
 Glutenkasein 83.  
 Glycerin im Bier, Bestimmung 131.  
 — im Wein 170, 202.  
 Glykose im Harn 454.  
 Glykosidspaltende Fermente 358.  
 Gose 122.  
 Gmelinsche Reaktion 457.  
 Graupen 85.  
 Gregarinen 8.  
 Gregarinose 8.  
 Grenzzahlen für Trinkwasser 399.  
 Gries 85.  
 Grubengas in der Luft, Bestimmung 395.  
 Grundwasser 419.  
 Gruppenreagenzien auf Alkaloide 428.  
 Grütze 85.  
 Gummi im Bier 129.  
 — in Milch 58.  
 — im Wein 192.  
 Gummigutti im Branntwein 222.  
 Gummispielwaren 330, 346.
- Haarfärbemittel 330.  
 Haaröle und -wässer 330.  
 Haferkorn 86.  
 Hafermehl 86.  
 Härte des Wassers 402.  
 Harn und Harnkonkretionen 445.  
 — Zusammensetzung normalen 447.  
 — spez. Gewicht 448.  
 — Bestandteile des normalen 451.  
 — — — pathologischen 451.  
 — Verhalten gegen Reagenzien 450.  
 Harnanalyse, Schema für 464.  
 Harncylinder 459.  
 Harnfarbstoffe 457.  
 Harngries 450.  
 Harnkonkretamente 461.  
 Harnpilze 460.  
 Harnsäure im Harn 456, 460.  
 Harnsedimente 459.  
 Harnstein 450.  
 Harnstoff im Harn 455.  
 Harztrübung des Bieres 120.  
 Hausmittel aller Art 330.  
 Hefe 115.  
 — Bestimmung des Wirkungswertes 116.  
 Hefepilz 120.  
 Hehnersche Zahl 24.  
 Himbeersaft 228.  
 Hirschtalg 29.  
 Holz 267.

- Holzfaser im Kakao 257.  
 Holzzungel 8.  
 Honig 224, 229.  
 Honigtau 233.  
 Honorar-Tarife 469.  
 Hopfen, Prüfung 150.  
 — Surrogate 139.  
 Hopfenharz im Bier, Bestimmung 133.  
 Houdardscher Multiplikator 170.  
 Hüblsche Jodzahl 25.  
 Hüttenrauch 396.  
 Hygienische Untersuchungen 347.  
  
 Jamaikapfeffer 269.  
 Indigo in Harnsteinen 462.  
 Indikan 458.  
 Ingwer 278.  
 Instruktion über das Erheben, Aufbewahren und Einsenden von Wein behufs Untersuchung durch die Sachverständigen 158.  
 Invertin 205.  
 Jodzahl 25.  
 Johannisbrot 239.  
  
 Käse 73.  
 — Urin über, Erkennung 74.  
 Käsegift 74.  
 Käsestoff in der Butter 64.  
 Kaffee 234.  
 — Extraktbestimmung 240.  
 Kaffein, Bestimmung 242.  
 Kaiserauszug 80.  
 Kakao 246.  
 — entölter 257.  
 — holländischer, leicht löslicher 258.  
 Kakaobutter 261.  
 Kakaoschalen 251, 258.  
 Kakaothee 249.  
 Kali in der Weinasche, Bestimmung 194.  
 Kaligehalt des Weines 207.  
 Kapsafran 277.  
 Karbolsäure, Ermittlung in gerichtl. Fällen 439.  
 Kardamom 277.  
 Karoben 239.  
 Kartoffelmehl 100.  
 Kartoffelschnaps 214.  
 Kasein 52.  
 Kehrmehl 101.  
 Keim des Getreidekorns 80.  
 Keimbülle 79.  
 Kerzen 330.  
 Kesselspeisewasser 416.  
 Kiefernborke, Gewebelemente derselben 266.  
  
 Kindermehl 105.  
 — Analysen von 107.  
 Kirschbranntwein 220.  
 Klärungsmittel für Wein 157.  
 Kleber 79.  
 — im Weizen 83.  
 — im Bier 120.  
 Kleberschicht 79.  
 Kleie im Brot 111.  
 Kleie im Mehl 101.  
 Knüttelzellen 79.  
 Köttstorfersche Zahl 25.  
 Kognak 216, 220.  
 Kohlehydrate, Bestimmung in Kindermehlen 107.  
 Kohlenoxydgas in der Luft, Bestimmung 392.  
 Kohlenoxydvergiftung 444.  
 Kohlensäure im Bier 122.  
 — im Wein 196.  
 — in der Luft, Bestimmung 389.  
 Kokken 351.  
 Koloquintenharz im Branntwein 221.  
 Kommissionsvorschläge für die Weinuntersuchung 159.  
 Konditorwaren 113.  
 Konserven 11.  
 Konservierungsmittel in der Milch 56.  
 — im Bier 138.  
 — im Wein 157.  
 Kornschnaps 214.  
 Korrektionsstabelle für Milch 32.  
 Kost in öffentlichen Anstalten 285.  
 Kostrationsberechnung 288.  
 Kovent 119.  
 Kraftgries 85.  
 Krebspest 10.  
 Krebsmasse im Harn 460.  
 Kuchen 113.  
 Kunst-Arrak, Kognak und Rum 217.  
 Kunstbutter 68, 72.  
 Kunsthonig 233.  
 Kunstkäse 74.  
 Kunstmehl 105.  
 Kunstrahm 64.  
 Kunstschokolade 228.  
 Kunstalg 29.  
 Kunstweine 157.  
 Kunstwolle 321.  
 Kupfer im Kakao 260.  
 — Ermittlung in gerichtl. Fällen 437.  
 Kurkuma 275.  
  
 Laboratorium, Ausstattung desselben 465.  
 Lärchenschwammharz im Branntwein 222.  
 Laktobutyrometer 43.

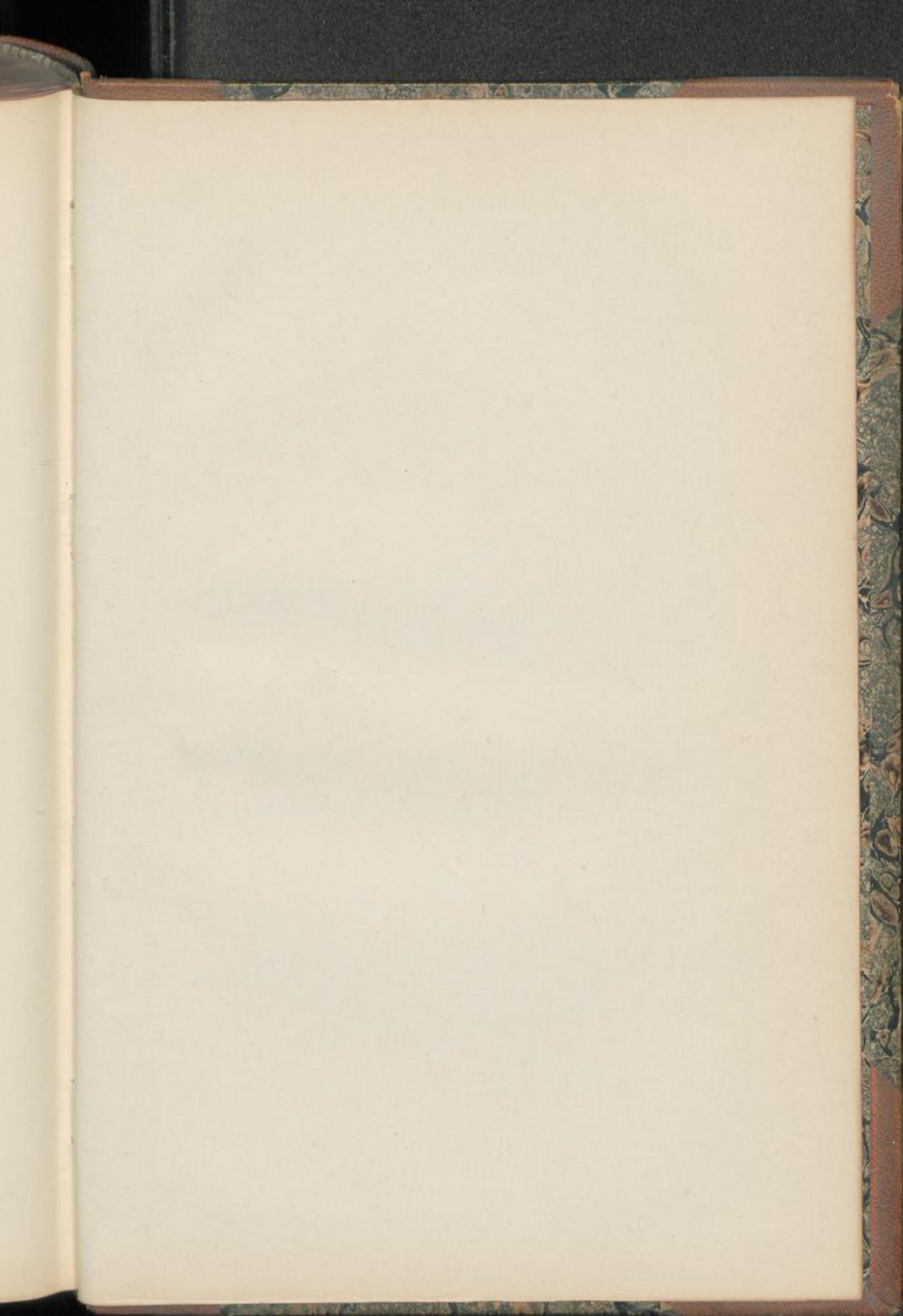
- Laktodensimeter von Müller und Qué-  
 venne 34.  
 Laktoskop von Fehser 36.  
 Lampenschirme 331.  
 Laubholz 267.  
 Leder 325.  
 Leguminose 105.  
 Leguminosen im Kaffee 239.  
 Leguminosenmehl 100.  
 Leimfarben 330.  
 Leinen 320.  
 Leinkuchen 271.  
 Leptothrix 360.  
 Leptothrixform 351.  
 Leuchtgas in der Luft 395.  
 — im Wasser 409.  
 Leuchtwertbestimmung 316.  
 Leucin im Harn 461.  
 Lichtmanschetten und -schirme 331.  
 Lichtstärkeprüfung 315.  
 Lie-tea 246.  
 Liköre 222.  
 Likörweine 204.  
 Luft 385.  
 — Analyse derselben 386.  
 — Apparat von Hesse zur Unter-  
 suchung derselben 374.  
 — Methode zur Prüfung derselben  
 auf entwicklungsfähige Mikroorga-  
 nismen 375.  
 — mikroskop. Prüfung 396.  
 Luftdruck 385.  
 Lufttemperatur 385.  
 Lungen Apparat zur Bestimmung der  
 Kohlensäure 391.  
 Lupulin 139.  
  
 Magnesia, Bestimmung in der Wein-  
 asche 194.  
 — Gehalt des Weines 207.  
 Maiskorn, Schnitte durch dasselbe 87.  
 Maismehl 87.  
 Maizena 87, 105.  
 Makaroni 108.  
 Makrokokken 351.  
 Malaga 203.  
 Malzkaffee 238.  
 Mandelkleie 266.  
 Mannit im Wein 208.  
 Marchands Laktobutyrometer 43.  
 Margarine 68.  
 Marktkontrolle der Milch 30, 38.  
 Marktmilch 39.  
 Masken 330.  
 Matta 273.  
 Mehl 79.  
 — aus gekeimtem Getreide 102.  
 Mehl, Güte 93.  
 — im Kakao 260.  
 — mikroskopische Prüfung 94.  
 — Mineralstoffe im, Ermittelung 104.  
 — giftige Alkaloide im 105.  
 — Mutterkorn im 103.  
 — Probebacken 94.  
 — Prüfung nach Robine 94.  
 — Triebfähigkeit 94.  
 — von Unkrautsamen 102.  
 — Ermittelung und quantitative Be-  
 stimmung in Wurst 12.  
 — Verkleisterung 98.  
 — Zusammensetzung desselben 101.  
 Mehlpräparate 105.  
 Mehlschokolade 260.  
 Menescher Ausbruch 205.  
 Metalle im Essig 224.  
 Metallsalze im Brot 108.  
 — im Wein 207.  
 Methoden 27.  
 — analytische, von der Kommission  
 zur Prüfung des Weines empfohlen  
 159.  
 Micrococcus 360.  
 Mieschersche Schläuche 8.  
 Mikrokokken 351.  
 Milch 30.  
 — entrahmte und entwässerte, quan-  
 titative Bestimmung durch Berech-  
 nung 51.  
 — Korrektionsstabelle 32.  
 — Marktkontrolle 30.  
 — geronnene 52.  
 — kondensierte 61.  
 — mikroskopische Prüfung 50.  
 — volle und abgerahmte 31.  
 — Preufs. Ministerialverfügung, den  
 Verkehr mit derselben betreffend 58.  
 Milchprüfer von Mittelstrafs 37.  
 Milchregulativ für Leipzig 38.  
 Milchsäure im Bier 122.  
 Mineralbestandteile des Weines 205.  
 Möbel und Möbelstoffe 331.  
 Möhren im Kaffee 239.  
 Möhrensaft im Honig 231.  
 Mogdadkaffee 239.  
 Mohnkuchen 266.  
 Monaden 351, 360.  
 Mondamin 87.  
 Morphin, Ermittelung 429.  
 Mundwasser 330.  
 Mungo 321.  
 Muskatblüte 275.  
 Muskatnuß 275.  
 Mutterkorn im Brot 113.  
 — im Mehl 103.  
 Myconostoc 360.

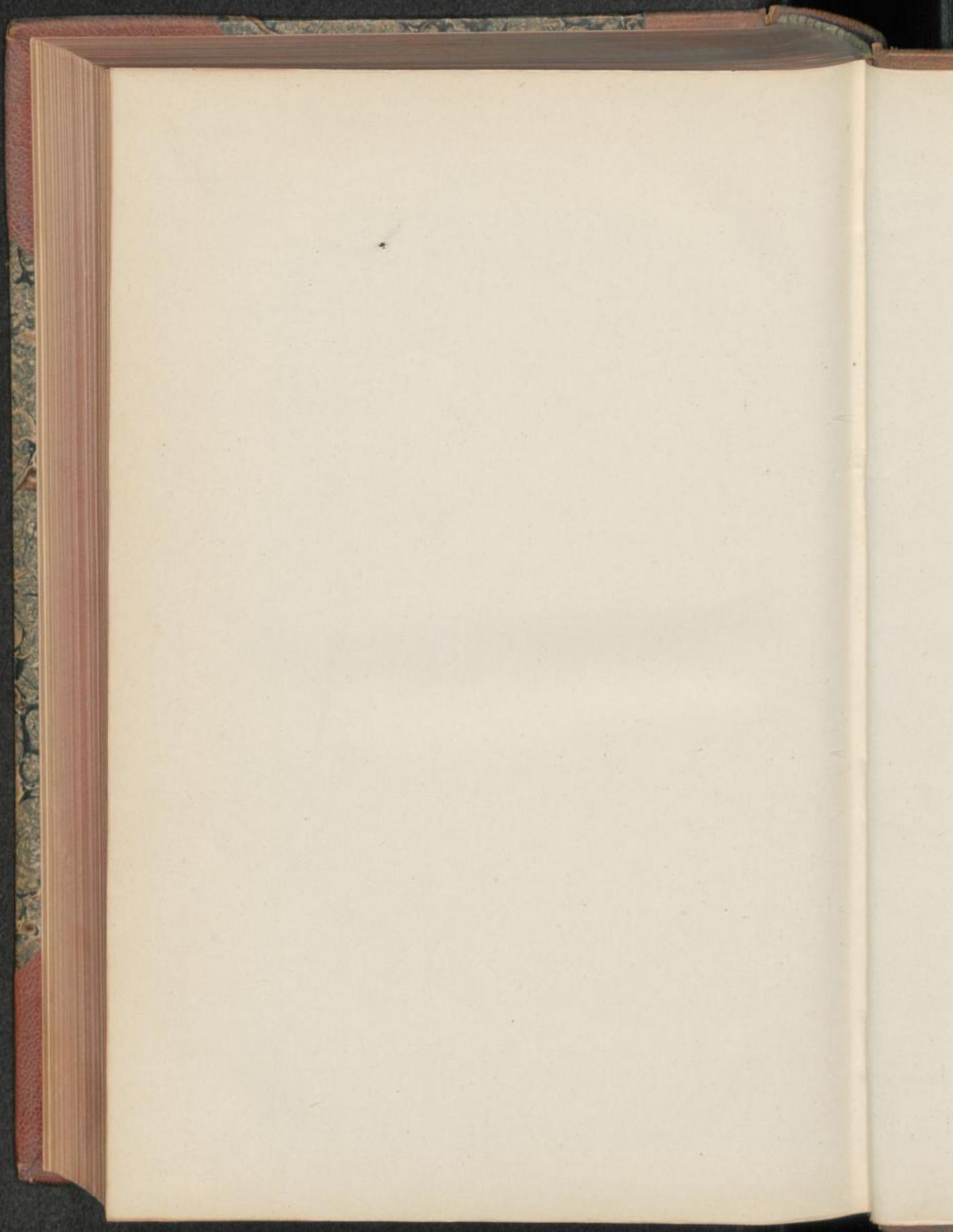
- Nadelholz 267.  
 Nährböden für Pilzkulturen 364.  
 Nährflüssigkeiten und -böden 355.  
 Nährgeldwertberechnung 284, 297.  
 Nährstoffverhältnis in Kindermehlen 108.  
 Nahrungsmittel, Färbung und Aufbewahrung 330.  
 — Zusammensetzung animalischer u. vegetabilischer 285.  
 Nahrungsmittelchemiker dem Gerichte, der Polizei und dem Publikum gegenüber XV.  
 — Qualifikation zum XI.  
 — persönliche Sicherheit desselben XVIII.  
 Narcein, Ermittlung 429.  
 Negrokaffee 239.  
 Nelkenpfeffer 269.  
 Nelkenstiele 269.  
 Neue Würze 269.  
 Niederschläge, atmosphärische 385.  
 Nitrate im Wein 207.  
 Nudeln 108.  
 Nukleïn 301.  
 Nufsschalen 273.  
  
 Oberhaut des Getreidekornes 79.  
 Oblaten 331.  
 Obstwein 213.  
 — im Wein 208.  
 Öl, Baumwollensamen- (Cotton) 76.  
 — Erdnufs- 17.  
 — Oliven- 75.  
 — Provencer- 75.  
 — Rizinus- 79.  
 — Rüb- 75.  
 — Sesam- 75.  
 Öle, fette, Prüfung derselben 75.  
 Oidium aurantiacum 110.  
 Oleo-Margarine 69.  
 Oleomargarinkäse 74.  
 Olivenkerne 273.  
 Olivenöl 75.  
 Organische Substanz im Wasser 401.  
 Ortho-Sulfaminbenzoësäure i. Wein 192.  
 Oxalate im Harn 460.  
 Oxalsäure, Ermittlung in gerichtl. Fällen 439.  
 Ozonometrie 385.  
  
 Palmkuchen 272.  
 Papier 327.  
 Paprika 274.  
 Paradieskörner 273.  
 Paranufs 272.  
 Parasiten 349.  
  
 Pasteten 14.  
 Pasteurisieren 156.  
 Patent-Fleischpulver 15.  
 Pelzwaren 331.  
 Penicilium glaucum 110.  
 Peptone im Bier 131.  
 — im Harn 453.  
 Peptonisierende Fermente 358.  
 Pericarpium 79.  
 Petiotisieren 156.  
 Petroleum 303.  
 Pfeffer 270.  
 Phosphor, Ermittlung 424.  
 Phosphorsäure im Bier, Bestimmung 134.  
 — in der Weinasche, Bestimmung 194.  
 Phosphorsäuregehalt des Weines 206.  
 Physiologische Fragen, Beantwortung derselben XXI.  
 Pferdefleisch 4.  
 Pikrinsäure in Mehlpräparaten 108.  
 Pikrotoxin, Ermittlung 429.  
 Piment 269.  
 Piperin, quantitative Ermittlung 274.  
 Piquettwein 209.  
 Polarisation des Butterfettes 68.  
 — des Weins 189.  
 Polarisationsapparat von Wasserlein 55.  
 Polizei und Chemiker XV.  
 Pomaden 330.  
 Poudre de Riz 88.  
 Psorospermien 8.  
 Ptomaine 430.  
 Publikum und Chemiker XV.  
  
 Qualifikation zum Chemiker XI.  
 Quark im Rahm 63.  
 Quecksilber, Ermittlung in gerichtl. Fällen 457.  
 Querszellen 79.  
  
 Rahm 63.  
 Rainey'sche Körperchen 8.  
 Rapskuchen 272.  
 Reichertsche Zahl 24.  
 Reduktionsrohr von Allihn 187.  
 Reinkulturen 364.  
 — von Spaltpilzen, Züchtung derselben 384.  
 Reisfuttermehl 87.  
 Reiskorn 87.  
 Reismehl 87.  
 Relation beim Bier 122.  
 Rhabarber im Branntwein 222.  
 — in Likören 222.  
 Rhabdomonas 360.  
 Rhinantocyan 112.

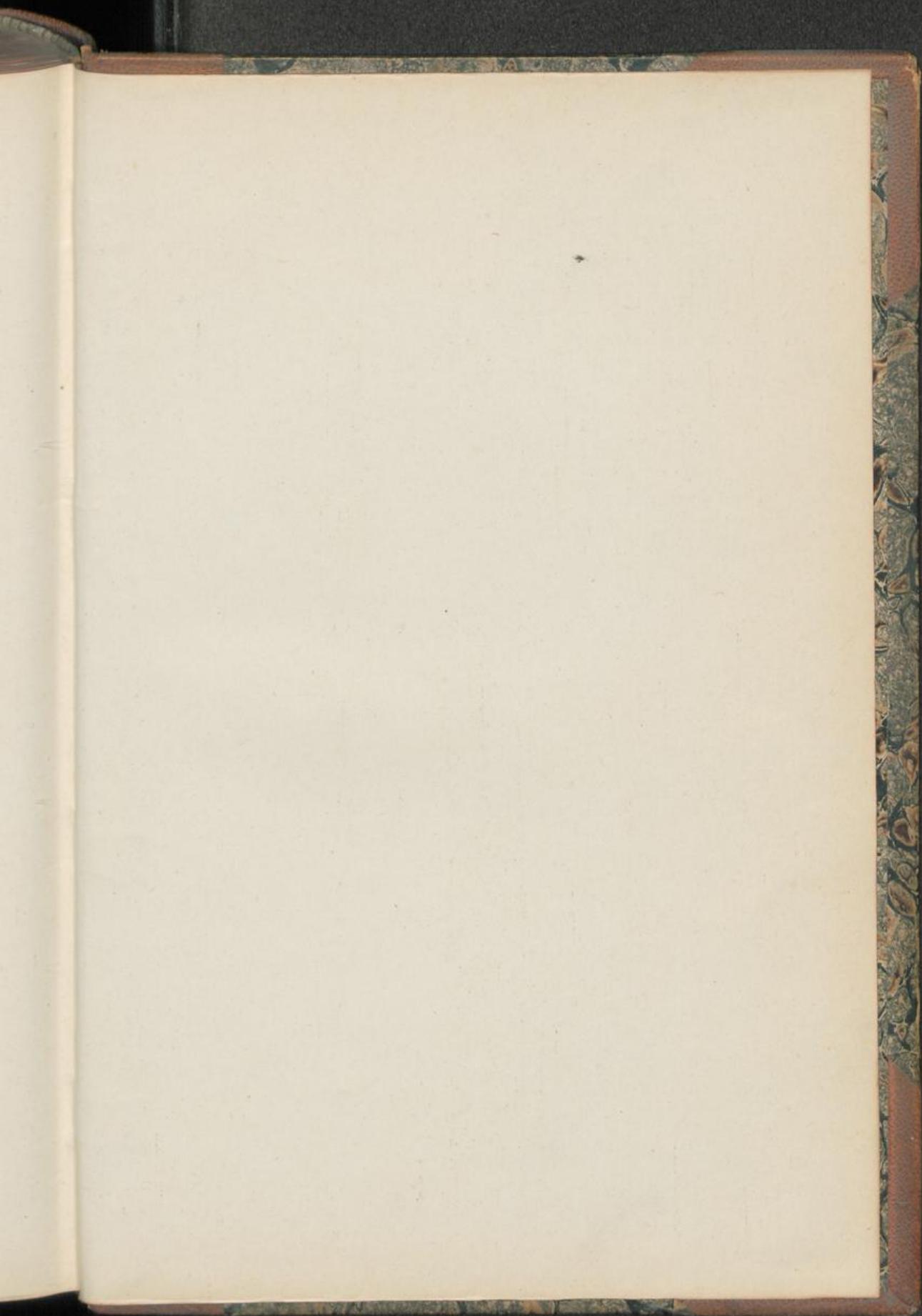
- Rhodan im Wasser 411.  
 Ringelblume 277.  
 Roggenkleie 84.  
 Roggenkorn, Schnitte durch dasselbe 84.  
 Roggenmehl 84.  
 Rohrzucker 224.  
 Rollädenanstriche 331.  
 Rüböl 77.  
 Rum 216.  
 Runkelrüben im Kaffee 239.  
 Ruster Ausbruch 205.
- Saccakaffee 240.  
 Saccharimeter 55.  
 Saccharin 192.  
 Saccharomyces cerevisiae 120.  
 Säuren, fremde, im Essig 223.  
 — des Weines 201.  
 — freie und flüchtige 172.  
 — flüchtige, Apparat zur Bestimmung derselben 173.  
 Safflorblüte 277.  
 Safran 276.  
 Safransurrogat 277.  
 Sahne 63.  
 Salicylsäure im Bier 134.  
 — in Milch 57.  
 — im Wein 177, 207.  
 Salpetersäure in der Milch 56.  
 — im Wasser 404.  
 — im Wein 207.  
 Salpetersäure-Diphenylaminreaktion 56.  
 Salpetrige Säure im Wasser, Bestimmung 407.  
 Sameneiweiß des Getreidekorns 80.  
 Samenhülle des Getreidekorns 79.  
 Sandelholz 269, 277.  
 Saprolegiaceen 10.  
 Saprophyten 349.  
 Sarcine 360.  
 Sauerstoff, Bestimmung in der Luft 386.  
 Scheelisieren 156.  
 Schema für Harnanalysen 464.  
 Schinken 11.  
 Schlauchzellenschicht 79.  
 Schleim im Harn 459.  
 Schmelzbutter 68.  
 Schmalzöl 28.  
 Schminken 330.  
 Schokolade 260.  
 — aus Abfällen 260.  
 Schokoladenmehl 260.  
 Schraubenform 351.  
 Schreibmaterialien 330.  
 Schriftenprüfung 329.  
 Schwefelsäure im Wasser, Bestimmung 403.
- Schwefelsäure in der Weinasche, Bestimmung 193.  
 Schwefelsäuregehalt des Weines 206.  
 Schwefelwasserstoff in der Luft 395.  
 — im Wasser 409.  
 Schweflige Säure in der Luft 396.  
 — — im Wein, Bestimmung 195, 207.  
 Schweinefett 27.  
 Schweizerhonig 230.  
 Seide 321.  
 Seife 317.  
 Senfmehl 272.  
 Sennesblätterharz im Branntwein 222.  
 Sesamöl 77.  
 Shoddy 321.  
 Silber, Ermittlung in gerichtl. Fällen 457.  
 Sirup, brauner 227.  
 Sliwowiec 220.  
 Soda in der Milch 57.  
 Solarstearin 28.  
 Soxhlets Apparat zur Milchfettbestimmung 46.  
 — Dampfdruckkessel 255.  
 — Extraktionsapparat 40.  
 Spaltpilze 349.  
 — mikroskop. Untersuchung 361.  
 Speisentabelle 290.  
 Specköl 28.  
 Spermatozoën im Harn 460.  
 Spielwaren 330.  
 — Färbung 362.  
 Sphaerotilus 360.  
 Spirillen 351.  
 Spirillum 360.  
 Spirituosen 214.  
 Spirochaete 360.  
 Spirochaeten 351.  
 Spiromonas 360.  
 Sporenbildung 354.  
 Stäbchenform 351.  
 Stärke im Kakao 255.  
 — in der Schokolade 260.  
 — und Mehl in der Butter 65.  
 — Ermittlung und quantitative Bestimmung in Wurst 12.  
 Stärkemehl, Erkennung in Milch 57.  
 Stärkemehlarten, mikroskopische Bilder 89.  
 — Tabelle zur Bestimmung der 92.  
 Stallprobe 61.  
 Stammwürze 138.  
 Stanniol 206.  
 Staphylokokken 351.  
 Stärkertrübung des Bieres 120.  
 Stärkezucker im Bier 136.  
 Steindruckfarben 330.  
 Steinnufs 272.

- Sterilisierungsapparate 364, 366, 368.  
 Stickstoffbestimmung, Apparat von Jeserich 16.  
 — nach Kjeldahl 18.  
 — in der Luft 387.  
 — des Weinextraktes 192.  
 Stickstoffgehalt des Weines 203.  
 — verschiedener Nahrungsmittel 299, 302.  
 Stickstoffkörper, verdauliche 299, 302.  
 Stickstoffsubstanz des Kakao 255.  
 Stoffe zu Vorhängen etc. 330.  
 Strahlenpilz 8.  
 Streptokokken 351.  
 Sudankaffee 240.  
 Striptothrix 360.  
 Sullivanscher Divisor 129.  
 Sultankaffee 240.  
 Surrogate im Bier 130, 136, 139.  
 Süßholzextrakt im Bier 130.  
 Syrop capillaire 230.  
  
 Tabelle zur Ermittlung des Alkohols im Bier von Fownes 137.  
 — zur Ermittlung des Alkoholgehaltes im Wein von O. Hehner 165.  
 — zur Ermittlung des Extraktgehaltes des Bieres von Schultze 123.  
 — zur Berechnung des Extraktgehaltes im Wein von H. Hager 169.  
 — zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Bier 147.  
 — über den Gehalt an Extrakt, äth. Öl und Aschenbestandteilen der Gewürze 283.  
 — für Milch 32.  
 — zur Milchfettbestimmung nach Soxhlet 49.  
 — zur Ermittlung des Traubenzuckers nach Allihn 188.  
 — über die Zusammensetzung der gebräuchlichsten Nahrungsmittel 285.  
 Taenia Echinococcus 9.  
 Taenia serrata 9.  
 Tafelzelle aus der Spelze des Gerstenkornes 85.  
 Talg 28.  
 Tapeten 330.  
 Tarlatan 325.  
 Taxfrage, zur 468.  
 Tegmen 79.  
 Teppiche 330.  
 Testa 79.  
 Textilstoffe 319.  
 Thee 242.  
 — Extraktbestimmung 244.  
 — havariertes 246.  
 — kroatischer 246.  
  
 Theegrus 246.  
 Thein, Bestimmung 245.  
 Theobromin, Bestimmung 245.  
 — qual. Nachweis 262.  
 Thermostaten 372, 373.  
 Thonerde im Wein 207.  
 Thürenanstriche 331.  
 Tinkturen 214.  
 Tresterweine 209.  
 Tokayer 203.  
 Trichinen 7.  
 Trichomonaden im Harn 460.  
 Trinkwasser, Grundsätze zur Beurteilung desselben 399, 413, 414.  
 Trockenrückstand des Wassers 401.  
 Trockensubstanz der Milch 39.  
 Tuberkelbacillen 363, 383.  
 Tuscharben für Kinder 330.  
 Tyrosin im Harn 460.  
  
 Umhüllungen für Cosmetics 330.  
 — — Nahrungsmittel etc. 330.  
 Unkrautsamen im Mehl 102.  
 Untersuchungsobjekte, Aufbewahrungsort XXI.  
 Urate im Harn 460.  
 Urobilin, Urophain, Uroxanthin, Uroglaucon, Urorhodin, Uroerythrin 457.  
 Urostealith in Harnsteinen 462.  
  
 Vanille 279.  
 Vanillin, quant. Ermittlung 279.  
 Vegetationskästen 369, 370, 372.  
 Verdunstung der Erdfeuchtigkeit 385.  
 Vergärungsgrad 139.  
 Verpackung der Nahrungs- u. Genussmittel 330.  
 Verseifungszahl 25.  
 Verwesung tierischer Substanzen im Boden 418.  
 Vibrio 360.  
 Vibrionen 351.  
 Viskosimeter 120.  
 Vollmundigkeit des Bieres 121.  
 Vorhänge 330.  
  
 Wandanstriche 331.  
 Wärmeströmung 385.  
 Wandputz 330.  
 Wasser 396.  
 — in der Luft, Bestimmung 396.  
 — in der Milch, qualitative Bestimmung durch Berechnung 51.  
 — mikroskopische Prüfung 412.  
 — Prüfung auf entwicklungsfähige Organismen 379.

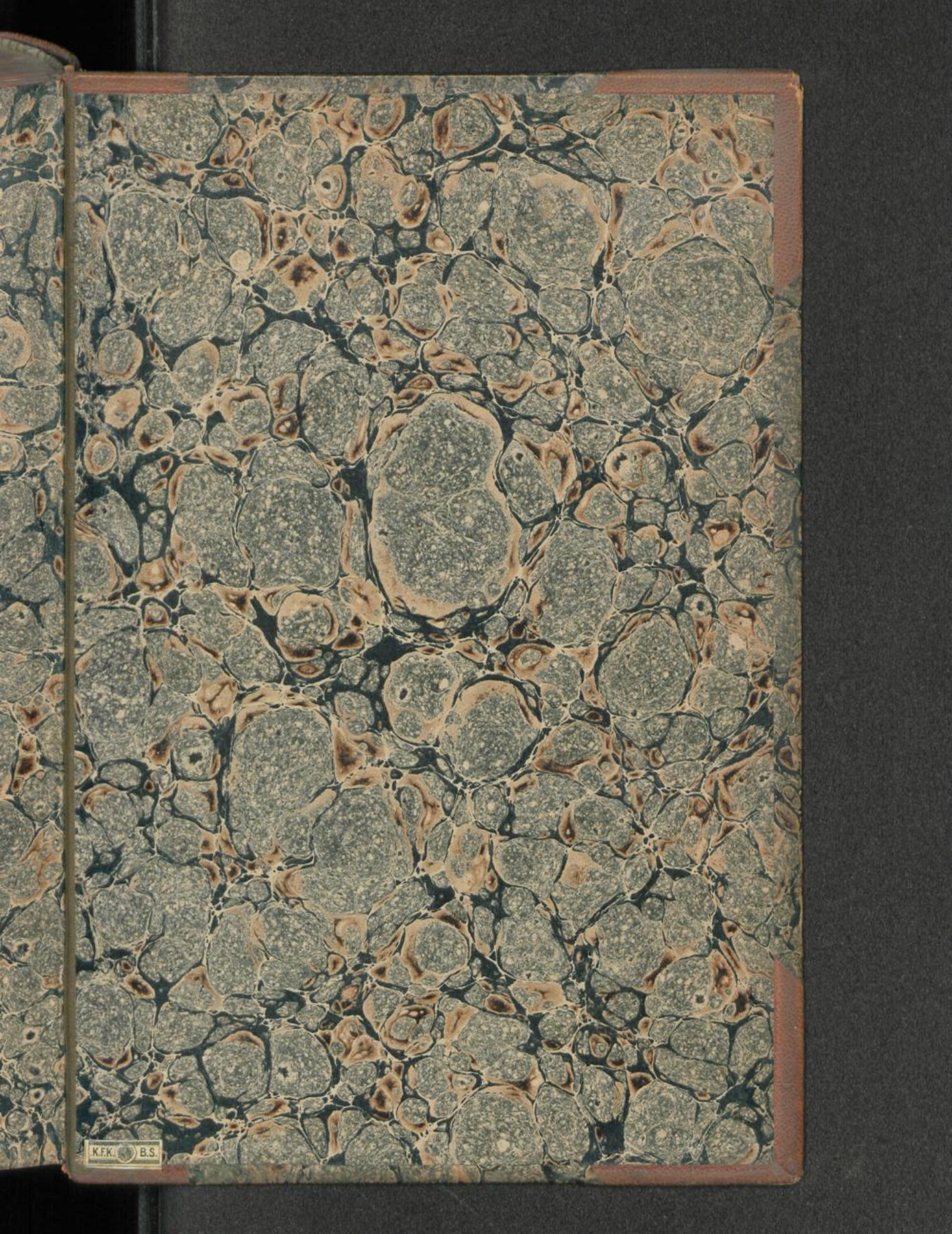
- Wasser, Prüfung auf Typhusbacillen 371.  
 Wasserfarben 331.  
 Wasserläufe, verunreinigte 415.  
 Wein 151.  
   — Anhaltspunkte zur Beurteilung desselben 197.  
   — Analysen 212.  
   — Beispiele von Analysen 209.  
   — Begriffeststellung 152.  
   — Bestandteile 153.  
   — Bitterwerden 208.  
   — Bocksergeruch 208.  
   — Braunwerden desselben 203.  
   — Chaptalisieren desselben 156.  
   — Färben desselben 157.  
   — Gallisieren 155.  
   — Gipsen desselben 157.  
   — Kahinigwerden 208.  
   — Klärungsmittel 157.  
   — Krankheiten desselben 208.  
   — Langwerden 208.  
   — Petiotisieren desselben 156.  
   — Pasteurisieren desselben 156.  
   — Scheelisieren desselben 156.  
   — Schwarzwerden 208.  
   — Zählerwerden 208.  
 Weinessig 222.  
 Weinsäure, freie 174.  
 Weinstein, Bestimmung 195.  
   — im Wein 202, 205.  
 Weisbier 122.  
 Weizenkleie 83.  
 Weizenkorn, Schnitte durch dasselbe 81, 82.  
 Weizenmehl 80.  
 Wilde Macis 275.  
 Winddorn 8.  
 Windrichtung 385.  
 Windstärke 385.  
 Wolle 321.  
 Wolffscher Apparat zur Bestimmung von Kohlenoxyd im Blute 441.  
 Wunderblut 110.  
 Wurst 12.  
 Xanthin in Harnsteinen 462.  
 Zählapparat für Pilzkolonien 379.  
 Zahnmittel 330.  
 Zichorie 237.  
 Ziegelthee 246.  
 Zigarrenkistenholz 268.  
 Zimt 264.  
 Zinn, Ermittlung in Farben und Gespinsten 339.  
   — — in gerichtl. Fällen 436.  
 Zitronensäure im Wein 176, 202.  
 Zoogloea 352.  
 Zucker und Zuckerwaren 224.  
   — Bestimmung im Bier 129.  
   — nach Allihn 187.  
   — im Harn 454.  
   — Bestimmung in der Milch 54.  
   — — durch Polarisation 191.  
   — im Kaffee 241.  
   — im Kakao 259.  
   — Rohr- 225.  
   — Rohr-, im Honig 230.  
   — in der Schokolade 263.  
   — im Wein 185.  
   — Stärke 226.  
   — Stärke-, im Honig 231.  
 Zuckersäure, Ermittlung bei Vergiftungen 439.  
 Zuckergehalt des Weines 203.  
 Zuglädananstriche 331.  
 Zwetschenbranntwein 220.











K.F.K. B.S.

