

Einleitung.

Die Verfälschung der Nahrungsmittel mit minderwerthigen, sogar zum Theil verdorbenen oder gar gesundheitschädlichen Stoffen, die, wie man sich leicht erklären kann, immer nur in gewinnsüchtiger Absicht, in betrügerischer Weise so raffinirt den Nahrungsmitteln zugefügt werden, daß der Ahnungslose dies selten oder niemals bemerkt, hat wohl von jeher eine große Rolle gespielt, ist aber in der Neuzeit mehr denn je an den Tag gelegt worden. Das ist zum großen Theil der sich immer mehr und mehr entwickelnden Chemie, speciell der analytischen Chemie zu verdanken, der es vorbehalten bleiben wird, derartiges aufzudecken. — So wie die landwirthschaftlichen Produkte, die Butter, das Schmalz, die Milch, das Mehl, die Gewürze u. s. w. gewonnen werden, so werden sie den Consumirenden leider nicht immer geboten, sondern bis dahin werden noch mancherlei Zusätze und Verfälschungen gemacht, die hier auch erörtert werden sollen.

Betrachten wir zunächst einmal

1. Die Butter,

die Kuhbutter, jenes sehr wichtige Nahrungsmittel, welches eine mächtige Rolle im Handel spielt und in gewaltigen Quantitäten hergestellt und consumirt wird, und ihre Concurrentin, die

Margarine oder Kunstbutter.

Die Margarine repräsentirt einen ebenso wichtigen Nahrungsstoff wie die Naturbutter und wird auch in großen Quantitäten auf den Markt gebracht. Die Bedeutung dieses letzteren, jetzt in tadelloser Reinheit dargestellten Fettes, läßt sich nicht verkennen und die Qualität, in der die Kunstbutter oder Margarine heut zu Tage in den Handel kommt, ist derartig, daß es dem Feinschmecker alle Ehre machen würde, wenn er im Stande wäre, Margarine von Naturbutter durch den Geschmack zu unterscheiden. Ebenso wenig wie die Margarine durch den Geschmack zu unterscheiden ist, ist sie es durch den Geruch und das äußere Ansehen. Sie ist daher ein sehr schönes Surrogat für Naturbutter.

Es ist jedenfalls nicht ohne Interesse, auf die Geschichte der Margarine zu blicken, und da wissen wir, daß Napoleon III. eigentlich die Initiative zur Darstellung dieses Produktes gegeben hat. Im Jahre 1869 wurde dem Chemiker Mège-Moussis vom französischen Kaiser der Auftrag erteilt, eine Butter zu bereiten, die wohlschmeckend, nahrhaft, unschädlich, dauerhaft, aber billiger sei als die natürliche Butter. Das Resultat dieses Auftrages ist die Entstehung des neuen Industriezweiges der Margarinefabrikation geworden. Um hierauf einen ganz kurzen Blick zu werfen, so dient als Rohmaterial bei der Margarinefabrikation das Fett von ganz frisch geschlachteten Rindern, welches den Fabriken sauber zugeführt wird und hier durch Waschen von allem Anhängsel, Blut, Schleim u. s. w., befreit wird. Darauf wird es zerkleinert und nun im Wasser auf 45° C. erhitzt, wodurch es sich von den Gewebetheilen trennt, und in besondere Gefäße gefüllt, auf 25° C. abgekühlt. Bei dieser Temperatur erstarren die schwerer schmelzbaren Theile des Fettes: Stearin und Palmitin, während die leichter schmelzbaren Bestandtheile, eine Lösung dieser Stoffe, in Olein, flüssig bleiben. In Preßtücher gepackt, wird durch hydraulischen Druck eine Trennung bewirkt: das sogenannte Margarin, welches etwa 50 Proc. des Gesamtfettes beträgt, fließt ab, während die feste Masse zurück bleibt.

Seines flüssige Margarin wird nun weiter auf Kunstbutter verarbeitet, während die festen Bestandtheile zur Stearinsäurefabrikation resp. Kerzenfabrikation verwendet werden.

Nachdem das flüssige Margarin mit frischer Milch (entsprechend 10 Theilen Rahm, entsprechend 100 Theilen Milch auf 100 Theile der nicht der Milch entstammenden Fette) in eine Buttermaschine gebracht ist, wird diese Gemenge so lange darin verarbeitet, bis eine Masse entstanden ist, die in ihrer Beschaffenheit ganz den beim Buttern aus Sahne ausgeschiedenen Butterflügelchen gleichkommt. Diese wird zuguterletzt wie gewöhnliche Naturbutter durch Waschen, Kneten und Salzen weiter verarbeitet.

Dies ist ein kurzer Abriß der Margarinefabrikation, durch welche heut zu Tage dieses an sich elegante Produkt gewonnen wird.

Eine Mischung der Margarine mit Naturbutter giebt ein Produkt, welches dem Uneingeweihten als Naturbutter erscheint.

§ 10 Nr. 1 des Reichsgesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. 4. 1879 ahndet solche Mischerei streng und betrachtet sie als eine Verfälschung der Naturbutter. Man hat von jeher danach gestrebt, die Margarine in der Butter aufzufinden, denn zweifelsohne wird gewiß diese Mischung von Margarine mit Naturbutter oft genug vorgenommen worden sein und noch vorgenommen werden, aber lange vergebens.

Das specifische Gewicht, die Schmelzprobe, der Schmelzpunkt, der Erstarrungspunkt führen zu gar keinem Resultat, sobald Gemische genannter Art vorliegen.

Sehner's Methode der Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren wurde seiner Zeit preisgekrönt; indessen ist sie doch weit übertroffen worden durch die Methode von Reichert, die von Meißl verbessert wurde, die Wollny etwas modificirte und die darin besteht, die Menge der

flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen. Nachstehend genau definierte Methode ist darum gut geeignet, Margarine von Butter zu unterscheiden und den Margarinezusatz in der Naturbutter zu erkennen, weil die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der Butter ganz erheblich differirt von der in der Margarine.

Untersuchung der Butter auf Verfälschung.

100 g der qu. Butter werden in der Porzellanschale geschmolzen und durch Watte filtrirt. Von dem Filtrat werden mit der Saugpipette von ca. 10 ccm Inhalt 5 g der qu. Butter in einem vorher tarirten Kolben abgewogen, davon 2—3 ccm Kalilauge (50,0 Kal. caustic. hydric. dep., 50,0 Aqua dest.) hinzugehan und mit 10 ccm Alcohol absolut. nachgespült. Im Wasserbade läßt man dies nun verseifen, löst die verseifte Masse in 100 ccm Aqua dest. (im Wasserbade) und setzt schließlich drei erbsengroße Stücke Lapis pumicis und 40 ccm Acid. sulfuric. dilut. (25 ccm concentrirte englische Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l verdünnt) hinzu.

Nun wird destillirt, bis 110 ccm übergegangen sind; das Destillat wird in eine Porzellanschale gethan, dazu $\frac{1}{2}$ —1 ccm Phenolphthaleinlösung gegeben und schließlich mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge titirt.

Werden bis zur Rothfärbung des Destillates mehr als 24 ccm gebraucht, dann ist die Butter rein (also ungemischt), werden 20—24 ccm gebraucht, dann ist die qu. Butter verdächtig und sind andere Methoden zur Entscheidung nöthig. Werden unter 20 ccm verbraucht, dann ist die Butter objektiv allemal gefälscht, und berechnet sich der Zusatz nach den üblichen Formeln

$$\text{Buttergehalt: } B = 3,875 \times [N - 3],$$

N = Verbrauchte Anzahl der ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Lauge für 5 g Butter.

Zum Beispiel verbraucht waren

15,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Lauge bis zur Rothfärbung.

Berechnung:

$$B = 3,875 \times (15,5 - 3) = \\ 3,875 \times 12,5 = 48,4.$$

B = 48,4 d. h. die vorliegende Butter bestand aus:

48,4 Proc. Naturbutter und
51,6 „ Margarine.

Prüfung der Butter auf Verderbenheit.

5 g der geschmolzenen und filtrirten Butter werden in einem tarirten Bechergläse genau abgewogen in 20 ccm Aether gelöst und mit 10 ccm Alcohol absol. verdünnt und mit $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge unter Anwendung des Phenolphthaleins als Indicator titirt.

Beispiel: 5 g Butter gebrauchen 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge (Anm. 1 S. 10).

Berechnung: $5 : 20 = 100 : x$
 $2000 : 5 = 400,$

d. h. 100 g der qu. Butter würden 400 cem der $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge zur Neutralisation gebrauchen.

400 cem $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge entsprechen 40 cem Normallauge.

1 cem Normal-Natronlauge auf 100 g Butter bezogen bezeichnet 1° Säure.

Vorliegende Butter hätte demnach 40° Säure.

Beurtheilung: Eine Butter, welche 8° Säure hat, steht an der äußersten Grenze eines brauchbaren Fettes (d. h. dies bezieht sich auf alle Fette und Oele, soweit sie Genußzwecken dienen).

Die vorliegende Butter wäre demnach als total verdorben zu bezeichnen.

Die Untersuchung der Butter auf ihre Bestandtheile Fett, Wasser, Salz faßt man zweckmäßig zusammen in eine einzige Untersuchung und beginnt mit der Bestimmung des Wassers.

In einer tarirten Nickelschale wägt man eine kleinere Menge Butter ab, trocknet sie bis zum constanten Gewicht und erhält auf diese Weise eine Differenz, die, durch wiederholtes Wägen festgestellt, das entwichene Wasser anzeigt.

Zum Beispiel:

$$\begin{array}{r} N + S + G + \text{Butter} \dots = 35,7570 \\ \text{Nickelschale} + \text{Sand} + \text{Glasstab} = 31,5950 \\ \hline \text{Gewicht der Butter} = 4,1620. \end{array}$$

Nach dem Trocknen im Trockenschranke bei 110° C. wiegt die Nickelschale mit Sand und Butter und Glasstab, aber ohne Wasser: 35,13000 g.

$$\begin{array}{r} \text{Folglich: } 35,7570 \\ - 35,1300 \\ \hline 0,6270 = \text{Gewicht des Wassers.} \end{array}$$

4,1620 g Butter haben beim Trocknen verloren 0,627 g Wasser: der Ansatz lautet folglich auf 100 Theile bezogen

$$4,162 : 0,627 = 100 : x.$$

x zeigt die Procente Wasser an.

In vorliegendem Falle enthält die Butter 13,0 Proc. Wasser.

Der getrocknete Inhalt der Nickelschale wird mittelst eines kleinen Spatels vorsichtig und verlustlos in eine Papierfiltrirhülse aus fettfreiem Papier gebracht und zwar so, daß die letzten Theilchen aus der Nickelschale in den Extractionsapparat (s. hinten Figur I), in welchem sich doch bereits die Hülse befindet, mittelst Aether sulfuric. gespült werden, und extrahirt mit Aether (man füllt den Kolben a aber höchstens $\frac{3}{4}$ mit Aether an).

Zum Beispiel:

$$\begin{array}{r} \text{Fettkolben} + \text{Butterfett} = 50,3400 \\ \text{Dara: Fettkolben} \quad = 46,8510 \\ \hline 3,4890. \end{array}$$

4,162 g Butter enthalten demnach 3,4890 g Fett, der Ansatz lautet:

$$\begin{array}{l} 4,162 : 3,489 = 100 : x \\ x = 84,0. \end{array}$$

Die Butter enthält demnach 84 Proc. Fett.

Die extrahirte nun fettfreie Hülse (mit Sand) wird in einen Erlensmeyerkolben gebracht, mit ca. 100 ccm Aqua dest. gekocht und in einem Meßkolben von 200 ccm filtrirt und ausgewaschen mit siedend heißem Wasser bis zur Marke.

Davon werden mittelst Pipette 50 ccm herausgenommen und in einer Porzellanschale, welche mit destillirtem Wasser ausgewaschen ist, mit $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung titirt.

(Wirkung der Silberlösung: Beispielsweise sollen 10 ccm Silberlösung 0,05863 g Na. Cl (Kochsalz) anzeigen (Ann. 2).)

Diese 50 ccm wurden mit einigen Tropfen Kaliumchromat. purissimum (Indicator) versetzt und verbrauchten bis zur Rothfärbung 2,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung (die ganzen 200 ccm gebrauchen demnach das Vierfache):

$$\begin{array}{l} 10 : 0,05863 = 9,2 : x \\ x = \frac{9,2 \times 0,05863}{10} = 0,053912. \end{array}$$

4,162 g Butter enthalten demnach 0,05391 g (Na. Cl) Kochsalz, folglich lautet der Ansatz auf 100 Theile bezogen:

$$\begin{array}{l} 4,162 : 0,053912 = 100 : x \\ x = \frac{0,053912 \times 100}{4,162} \end{array}$$

Die Butter enthält demnach 1,3 Proc. Salz. Als Mittel von 300 Analysen lesen wir im König (l. c.):

Wasser	Fett	Casein Milchzucker Milchsäure	Salze
13,59	84,39	1,14	0,66.

Der Salzgehalt der Butter ist — je nachdem Zusatz von Kochsalz bis zu 5 Proc. und mehr gehen kann — sehr verschieden.

Diese Butter enthält also

Fett:	84,0 Proc.	
Wasser:	13,0 "	
Salz:	1,3 "	
	98,3 Proc.	100,0
		— 98,3
		= 1,7 Proc.

Dieser Rest ist nun nothwendiger Weise Casein, Milchzucker und Milchsäure.

Ann. 1. Herstellung der Normalschwefelsäure und Normallauge (nach den Angaben des Prof. Dr. J. König).

Als Normalsäure pflegt allgemein Normalschwefelsäure angewendet zu werden, welche pro 1 l 40 g SO_3 (Schwefelsäure-Anhydrid) oder 49 g H_2SO_4 (Schwefelsäure) enthält. Man stellt zunächst annähernd richtige Lösungen her, indem man 52–53 g reine Schwefelsäure (Acid. sulfuric. pur.) mit Aqua dest. zu 1 l verdünnt.

Zur möglichst genauen Einstellung der Säureflüssigkeit bestimmt man ihren Gehalt an H_2SO_4 resp. SO_3 durch Füllen mit Baryumchloridlösung*; nun füllt man eine Quetschhahnbürette mit der betreffenden Säurelösung, eine zweite mit einer Natronlauge, welche annähernd die Normalmenge von 31 g Na_2O pro 1 l enthält,

Säure:		Lauge:	
H_2SO_4	Atomgewicht	NaHO	Atomgewicht
$\text{H}_2 = 2$		$\text{Na} = 23$	
$\text{S} = 32$		$\text{H} = 1$	
$\text{O}_4 = 64$	** 2werthig	$\text{O} = 16$	1werthig
98	: 2 = 49	40	

läßt dann 20 cem der Säure in ein etwa 100 cem Wasser enthaltendes Becherglas ablaufen, färbt mit Congosarbstoff und setzt dann von der Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben roth erscheint. Man liest den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab und erfährt so, in welcher Beziehung Lauge zur Säure steht.

Beispielsweise sollen 10,6 cem Normallauge 10 cem Normalsäure entsprechen. Aus dieser Normalnatronlauge läßt sich durch entsprechende Verdünnung die $\frac{1}{10}$ Normallauge herstellen.

Ann. 2. $\frac{1}{10}$ Normal Silberlösung.

- a. 8,5 g salpetersaures Silberoxyd (trockenes) werden mit destillirtem Wasser auf $\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit gebracht.
- b. Stellung dieser Lösung auf Na . Cl (Kochsalz).
Natrium chlorat. puriss. (1. geprüft auf Glaubersalzgehalt mittelst Chlorbaryumlösung,
2. geprüft auf alkalische Erden mittelst oxalsaurer Ammonlösung und Ammoniak,
3. geprüft auf Magnesiaalze mittelst phosphorsauren Natronlösung.

Treten bei diesen Prüfungsmethoden Trübungen ein, so ist qu. Kochsalz eben nicht chemisch rein.)

* Bestimmung der Schwefelsäure (SO_3). 20 cem Normal-Schwefelsäure werden mit dem 10fachen Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt, mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht und mit Chlorbaryum gefällt.

In heißem Wasser absetzen lassen, bis die überstehende Flüssigkeit klar ist, dann filtriren, trocknen, glühen und wägen (siehe S. 37):

Platintiegel + BaSO_4 (schwefelsaures Baryt)	= 12,148
Platintiegel	= 9,7700
	Rest = 2,348

entsprechend derjenigen Menge Schwefelsäure-Anhydrid, welche in 20 cem der angewandten Normalschwefelsäure enthalten ist.

Um diesen „schwefelsauren Baryt“ auf Schwefelsäure-Anhydrid zu berechnen, heißt der Ansatz

$$\begin{aligned} (233 : 80 &= 2,348 : x) \\ \text{BaSO}_4 : \text{SO}_3 &= 2,348 : x \\ 187,584 : 233 &= 0,805. \end{aligned}$$

0,805 g SO_3 sind enthalten in 20 cem Normal H_2SO_4 (der untersuchten), mithin im Liter $0,805 \times 500 = 40,21$.

** Weil H_2SO_4 2werthig und NaHO 1werthig ist, verdünnt man die Schwefelsäure aufs Doppelte.

wird gegläht im Platintiegel. Nach dem Erkalten in einer trockenen Reibeichale zerrieben und in ein kleines trockenes Gläschen ca. 3,0 g gethan.

Man wägt nun das Gläschen ganz genau und schüttet aus demselben in ein Becherglas verlustlos ca. 0,1—0,2 g heraus.

Zum Beispiel: Gewicht des Gläschens mit Na. Cl = 22,8390.

Nachdem etwas herausgeschüttelt ist = 22,7100,

Differenz = 0,1290.

Letztere 0,1290 g Na. Cl werden in ca. 50 cem Aqua dest. gelöst, mit ca. $\frac{1}{2}$ cem Kal. monochromat. versetzt, und, aus der in $\frac{1}{10}$ cem getheilten 50 cem Bürette, so lange mit der $\frac{1}{10}$ cem Normal Silberlösung, die sich in dieser Bürette befindet, versetzt, zuletzt (vorsichtig) tropfenweise, bis die anfangs gelbe Farbe in schwach roth übergeht.

Zum Beispiel: Gebraucht werden zu obiger Menge Kochsalzlösung (0,129) 22 cem $\frac{1}{10}$ Normal Silberlösung.

Berechnung: $22 : 0,129 = 10 : x$,

d. h. 22 cem $\frac{1}{10}$ Normal Silberlösung genügen zu 0,129 Na. Cl, um alles darin enthaltene Chlor zu binden.

Dann sind 10 cem $\frac{1}{10}$ Normal Silberlösung nöthig, um welche Menge (x) Cl. Na zu binden?

$$x = 0,05863, \text{ d. h.}$$

10 cem der hergestellten $\frac{1}{10}$ Normal Silberlösung zeigen in irgend einem Wasser 0,05863 g Na. Cl an.

2. Die Kuhmilch.

Professor Dr. F. König: „Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“ giebt eine Zusammenstellung der Kuhmilch nach 793 Analysen, und sind die Grenzen der einzelnen Zahlen folgende:

	spec. Gewicht	Wasser	Casein	Albumin	Fett	Milchzucker	Salze
Minimum:	1,0264	80,32	1,79	0,25	1,67	2,11	0,35
Maximum:	1,0370	90,69	6,29	1,44	6,47	6,12	1,21
Mittel:	1,0316	87,17	3,02	0,53	3,69	4,88	0,71

Die polizeilichen Vorschriften beschränken diese Zahlen nach den örtlichen Verhältnissen und gelten für Magdeburg:

Magermilch: Fett 0,15
spec. Gewicht 1,032—1,037
Trockensubstanz 8,0 Proc.

Halbmilch: Fett 1,8
spec. Gewicht 1,030—1,036
Trockensubstanz 10,5 Proc.

Vollmilch: Fett 2,7
spec. Gewicht 1,029—1,034
Trockensubstanz 11,5 Proc.

Bei Beurtheilung ist hierauf selbstredend Rücksicht zu nehmen und geben darum die Grenzwerte normaler Kuhmilch von Dr. Fleischmann die wesentlichsten Stützpunkte zur Feststellung der Thatsache, ob eine Milch gefälscht oder normal ist.