

1. Die in den Vereinbarungen angegebenen Methoden zur Stärkebestimmung liefern verschiedene Werthe und sind daher scharf auseinanderzuhalten. Bei Veröffentlichung von Stärkebestimmungen ist stets das Verfahren mitzutheilen.

2. Die erwähnten Differenzen sind bedingt durch die bei der Aufschliessung der Stärke in Lösung gehenden Pentosane.

3. Nach Abzug der Pentosane von den nach verschiedenen Methoden erhaltenen Rohstärkewerthen ergeben sich verhältnissmässig wenig differirende corrigirte Werthe.

4. Wenn es sich darum handelt, einen dem wahren Stärkegehalt möglichst angenäherten Werth zu erzielen, so dürfte es sich empfehlen, die Aufschliessung und Invertirung der Stärke in einer Operation durch Behandlung des Rohmaterials nach Sachsse vorzunehmen und die in der Lösung ermittelte Pentosanmenge entsprechend in Abzug zu bringen.

(Gährungs-chem. Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule in München.)

Über den gegenwärtigen Stand der Margarinefrage.

Von

A. Partheil¹⁾.

Margarine ist jede butterähnliche Zubereitung, deren Fett nicht ausschliesslich der Milch entstammt. Der Verkehr mit Margarine wird geregelt durch das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 und durch das Margarinegesetz vom 19. Juni 1897, welches an die Stelle des Gesetzes betr. den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter vom 12. Juli 1887 getreten ist, sowie durch die zugehörigen Ausführungsbestimmungen. Sehen wir ab von der Forderung der getrennten Verkaufsräume für Butter und Margarine, so ist wohl die sogenannte „latente Färbung“ der Margarine als Kernpunkt der Margarinefrage zu bezeichnen.

Das Gesetz ermächtigt den Bundesrath, einen Zusatz zur Margarine zu bestimmen, welcher als allgemeines Kennzeichnungsmittel dienen soll, d. h. welcher es jedem gestatten soll, sich durch eine einfache Reaction zu überzeugen, ob die fragliche Probe Butter oder Margarine ist.

Der Gedanke der latenten Färbung der Margarine, um dieselbe von Butter leicht unterscheidbar zu machen, röhrt von Soxhlet

her, welcher zu diesem Zwecke bereits vor einer Reihe von Jahren das Phenolphthalein vorschlug. Von anderer Seite wurden Salpeter, Eisenchlorid, Stärke empfohlen. Der Bundesrath hat, H. Bremer's Anregung Folge gebend, zur Kennzeichnung der Margarine einen Zusatz von 10 Proc. Sesamöl vorgeschrieben, eine Verordnung, welche seit dem 1. October 1897 in Kraft ist.

Wegen des Sesamölgehaltes muss die jetzt im deutschen Handel befindliche Margarine die Baudouin'sche Reaction liefern. Schüttelt man das wasserfreie, filtrirte Margarinefett mit alkoholischer Furfurollösung und rauchender Salzsäure, so färbt sich letztere roth. Um die Erkennbarkeit von Mischbutter zu gewährleisten, sind die Margarinefabrikanten verpflichtet, nur Sesamöl zu verwenden, welches noch in einprozentiger Verdünnung mit indifferentem Öl die Baudouin'sche Reaction intensiv liefert. An sich, das muss man zugeben, hat der Gedanke, Sesamöl als Kennzeichnungsmittel zu verwenden, etwas ungemein Bestechendes, vor allem, weil Sesamöl schon längst bei der Fabrikation der Margarine Verwendung findet, also kein „Fremdkörper“ hineingebracht wird. Ferner ist die Baudouin'sche Reaction völlig ausreichend scharf und zum Theil wenigstens stammt das Sesamöl aus unseren Colonien.

Trotzdem wandte sich der Verein deutscher Margarinefabrikanten mit einer Petition gegen den obligatorischen Zusatz von 10 Proc. Sesamöl an den Herrn Reichskanzler mit der Begründung, dass dadurch die Qualität der Margarine verschlechtert werden würde, dass im Sommer die Consistenz des Productes zu weich werden würde und endlich, dass voraussichtlich gar nicht so viel Sesamöl zu beschaffen sein würde, als zur Durchführung der bundesrathlichen Vorschrift nöthig sein würde. Auch gelegentlich der von der Chemiker-Zeitung kürzlich veranstalteten Enquête kommen noch einzelne Fabrikanten auf diese drei Einwürfe zurück; die Mehrzahl derselben aber scheint sich mit der Thatsache abgefunden zu haben, will von einer abermaligen Änderung nichts wissen, sondern verlangt vor allem, in stabilen Verhältnissen zu bleiben. Interessant sind die bei der gleichen Gelegenheit bekannt gewordenen Ansichten einiger Nahrungsmittelchemiker. Einer der Herren hält die latente Färbung der Margarine für überflüssig, sagt aber leider nicht, wie er in Mischbutter einen Gehalt an 5 bis 10 Proc. Margarine nachweist, oder wie er es feststellt, dass zur Herstellung einer Speise Margarine statt Butter verwendet wurde. Noch weiter über

¹⁾ Vortrag, gehalten im Rhein. Bezirksverein Deutscher Chemiker, Bonn, 15. Mai 1898.

das praktische Ziel schiesst ein anderer hinaus, der jede latente, wie offene Färbung verhindern möchte. Ungefärbte Margarine ist doch nicht butterähnlich. Ein dritter kann sich für den Zusatz eines künstlich hergestellten farbstoffbildenden Körpers nicht sonderlich begeistern. Vorschläge, das Sesamöl durch ein anderes Kennzeichnungsmittel zu ersetzen, finden sich zwei. Von einer Seite wird Resorcin, von anderer Dimethylamidoazobenzol empfohlen.

Schon H. Schrott-Fischtl bemerkte, dass die Kennzeichnung der Margarine mit Sesamöl dem § 6 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 nicht entspricht, insofern, als es nicht als „allgemeines“ Kennzeichnungsmittel bezeichnet werden kann. Die Baudouin'sche Reaction ist zu difficil, um in der Hand des Laien zu brauchbaren Ergebnissen zu führen, sie setzt das Vorhandensein von Apparaten und von Fertigkeiten voraus, die nur dem Fachmann zu Gebote zu stehen pflegen; sie kann nur mit dem filtrirten, trockenen Margarinefett, nicht mit der Margarine selbst angestellt werden. Er erwähnt ferner, dass unreines Furfurol zu Täuschungen führen kann und dass die Sesamölreaction mit der des Dimethylamidoazobenzols collidire. Es ist auffallend, dass der Autor diesen Azokörper immer noch für das „vielangewendete Buttergelb“ hält, ein Irrthum, der vom Vortragenden schon wiederholt berichtigt worden ist. Wer jemals den Versuch gemacht hat, ein Fett mit dem sog. Buttergelb butterähnlich zu färben, muss wahrgenommen haben, dass das Dimethylamidoazobenzol dazu vollkommen untauglich ist, da es entschieden grün färbt. Freilich ist es zu dem gedachten Zwecke seinerzeit in Vorschlag gebracht worden; was man heute als Butterfarbe verwendet, ist aber — wie bei der Discussion dieses Vortrages Herr Dr. Duisberg mittheilte — ein Hydroxyl enthaltender, mit-hin alkalilöslicher Azokörper.

Gegen die Verwendung des Sesamöles zur Kennzeichnung der Margarine könnte man noch anführen die Unsicherheit der Baudouin'schen Reaction. Soltsien beobachtete z. B., dass Furfurol und Salzsäure sich schon allein röthen können. Andererseits sah Siegfeld, dass Butter, welche frei von Sesamöl war und von nicht mit Sesamkuchen gefütterten Kühen herrührte, bisweilen schwache Rothfärbung bei der Baudouin'schen Reaction lieferte. Ist aber die Baudouin'sche Reaction nur dann sicher, wie die landw. Versuchsstation Hildesheim behauptet, wenn genau die vom Bundesrat vorgeschriebene Furfurolmenge zugesetzt und die richtige Dauer des Erhitzens innegehalten

wird, so ist das Sesamöl erst recht nicht brauchbar zur Kennzeichnung der Margarine. Wissen wir doch weder, welcher Stoff in dem Sesamöl der die Reaction liefernde ist, noch kennen wir den Gehalt des Öles an diesem unbekannten Stoff. Thatsächlich findet also mit dem Sesamöl doch der Zusatz eines latenten Farbstoffes statt, nur dass wir ihn nicht kennen und nicht wissen, wieviel zugesetzt wird. Um die Unsicherheit der Baudouin'schen Reaction zu beheben, schlägt Soltsien vor, die Salzsäure durch Zinnchlorür zu ersetzen.

Der Umstand endlich, dass man durch Verfüttern von Sesamkuchen an Kühe Milch erzielen kann, deren Butter die Sesamreaction liefert, hätte meines Erachtens hinreichen müssen, den Bundesrat davon abzuhalten, das Sesamöl als Kennzeichnungsmittel für die Margarine vorzuschreiben. Spampani und Daddi hatten bereits 1896 durch Versuche an der Ziege die Möglichkeit des Überganges des farbstoffbildenden Sesamölbestandtheiles aus dem Futter in die Milch des Thieres bewiesen. Dass bei der Kuh die Verhältnisse ebenso liegen, wurde von Scheibe festgestellt. Das preussische Landwirtschaftsministerium hat daher in dankenswertester Weise die Versuchsstation Hameln mit der Prüfung der Frage beauftragt, ob auch bei Verfütterung von Sesamkuchen an einen Stapel Kühe Milch erzeugt werden könne, deren Butterfett mit Furfurol und Salzsäure Rothfärbung liefert. Diese Versuche führten zu dem kürzlich von Siegfeld berichteten Ergebniss, dass die Verfütterung von Seamskuchen an Kühe nicht nothwendig zu solcher Butter führen muss, dass aber die Möglichkeit als einwandfrei erwiesen anzusehen ist, dass auf Grund der Baudouin'schen Reaction Naturbutter der Mischung mit Margarine verdächtig erscheinen kann.

Mithin wird, schliesst Siegfeld vollkommen richtig, der reelle Butterproducent oder Händler in den Verdacht der Fälschung kommen können, während andererseits der wirkliche Fälscher die Unsicherheit der Reaction als Ausrede benutzen wird; der Richter aber wird die Ausrede gelten lassen und ein freisprechendes Urteil fällen.

Der Einwurf, dass man in Poppelsdorf bei analogen Fütterungsversuchen zu negativen Resultaten gelangte, dass auch die in Hildesheim im Auftrage des Gesundheitsamtes unternommenen Untersuchungen zu negativem Ergebniss führten, beweist den Veröffentlichungen Siegfeld's gegenüber nichts. Gibt es doch im Handel auch Sesamkuchen, welcher den latenten Farb-

stoff nicht enthält. Zwei derartige Proben sind mir von der Bonner landwirtschaftlichen Centralversuchsstation übermittelt worden, deren Chloroformextract die Baudouin'sche Reaction nicht lieferte. Es wäre nun wohl leicht, den Übergang des fraglichen Sesambestandtheiles in die Milch auszuschliessen, indem man den Landwirthen das Verfüttern von Sesamkuchen untersagt. Indessen würde dadurch einerseits die der Baudouin'schen Reaction anhaftende Unsicherheit nicht völlig beseitigt, andererseits würde durch eine solche Maassnahme ein Product unserer Colonien schwer geschädigt werden, und mit welchem Recht?

Der gegenwärtige Stand der Margarinefrage ist nach dem vorstehend Erörterten folglich der, dass im Interesse der Landwirtschaft sowohl wie der Butterhändler und der Rechtspflege die Beseitigung der bundesrathlichen Vorschrift, der Margarine behufs Kennzeichnung Sesamöl einzusetzen, erstrebt werden muss. Es steht zu hoffen, dass man mit der Abänderung nicht erst warten wird, bis Fälle von Verurtheilungen reeller Butterproducenten auf Grund der Baudouin'schen Reaction erfolgt sind oder die anderen, von Siegfeld vorausgesagten Fälle in die Erscheinung getreten sind. Das preussische Landwirtschafts - Ministerium dürfte dem wohl kaum unthätig zusehen.

Dem Bundesrath, bez. dem Reichsgesundheitsamte, fällt mithin jetzt die Aufgabe zu, sich nach einem anderen, besseren Kennzeichnungsmittel für die Margarine umzusehen. Man könnte da zunächst daran denken, auf das Phenolphthalein zurückzugreifen. Die Durchführung dieses Vorschlages würde aber mit dem jetzigen Margarinegesetz nicht vereinbar sein. Fraglos wird durch einen Zusatz von Phenolphthalein die Qualität der Margarine erheblich verschlechtert. Die einfache Kostprobe lässt das freilich nicht erkennen. Aber gerade der Umstand, dass das Phenolphthalein mit Alkalien sich röthet, involviert die Qualitätsverschlechterung. Wer möchte wohl mit Wohlbehagen eine Brotschnitte essen, die mit Margarine gestrichen und durch Belag mit altem Käse rothfleckig geworden ist? Wer ein Gericht Hülsenfrüchte, die in mit Natriumbicarbonat versetztes Wasser gekocht und mit solcher Margarine geschmälzt und dadurch geröthet sind? Ganz davon zu schweigen, dass mit Phenolphthalein gekennzeichnete Margarine in mit Soda gereinigten Fässern, ja sogar spontan bei der Aufbewahrung sich röthen kann. Endlich haben ja gerade die im Reichsgesundheitsamt angestellten Versuche gezeigt, wie wenig brauchbar Phenolphthalein

zu dem vorliegenden Zweck ist; lässt sich doch das Phenolphthalein mit Alkalilösung auswaschen und es hinterbleibt dabei ein für Genusszwecke brauchbares Fett.

Alle Kennzeichnungsmittel, bei denen die Farbreaction durch Alkali ausgelöst wird, sind unbrauchbar.

Weit besser als Phenolphthalein eignen sich gewisse in Öl lösliche Azofarbstoffe zur latenten Färbung der Margarine, welche mit Mineralsäuren eine Rothfärbung liefern. Zur Kennzeichnung der Margarine ist das Azobenzol selbst geeignet, ferner dessen Homologe, am Benzolkern amidosubstituirte Derivate des Azobenzols und deren Homologe, endlich die in der Amidogruppe alkylirten Abkömmlinge dieser Reihe. Nicht geeignet sind die entsprechenden Sulfosäurederivate und die Hydroxylderivate, weil sie alkalilöslich sind, sowie halogensubstituirte Azofarbstoffe, weil sie nicht physiologisch indifferent sind. Ich habe daher vor etwa zwei Jahren einen Repräsentanten der oben erwähnten Gruppen von Azokörpern, das in der Massanalyse als Indicator verwendete Dimethylamidoazobenzol, in einer Menge von 1 g auf 100 k fertiger Margarine als Kennzeichnungsmittel für die Margarine empfohlen; jedes andere Glied obiger Reihen könnte mit demselben Erfolge angewendet werden.

Das Dimethylamidoazobenzol erwies sich denn auch zu dem gedachten Zwecke so brauchbar, dass die Reichsregierung, welche bisher dem Gedanken der latenten Färbung der Margarine grundsätzlich ablehnend gegenübergestanden hatte, nunmehr für die Einführung derselben eintrat. Das Dimethylamidoazobenzol ist ein „allgemeines“ Kennzeichnungsmittel. Jeder Laie kann die Unterscheidungsreaction leicht hervorrufen. Sie tritt beim Verführen einer bohnengrossen Menge Margarine mit einigen Tropfen Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure als Rosafärbung in die Erscheinung. Diese Säuren sind als Putzwasser wohl in jedem Haushalt anzutreffen. Die Reaction tritt ausschliesslich mit Mineralsäuren ein, welche zu Speisezwecken keinerlei Verwendung finden. Essigsäure, Oxalsäure, sowie Fettsäuren, die etwa beim Ranzigwerden von Fetten auftreten können, vermögen die Röthung nicht hervorzurufen. Daher kann auch keine spontane Röthung eintreten. Eine solche Farbenveränderung würde vielmehr die Gegenwart von freien Mineralsäuren beweisen, d. h. dass z. B. mit solchen behandeltes, mithin für den menschlichen Genuss ungeeignetes Fett zur Herstellung der Margarine angewendet ist.

Die Reaction ist so empfindlich, dass der Chemiker im Stande ist, Mischbutter, welche nur 1 Proc. gekennzeichneter Margarine enthält, als solche zu charakterisiren.

Der Azofarbstoff lässt sich auch in Gebäck, in gekochten und gebratenen Speisen, selbst nach jahrelanger Aufbewahrung, leicht nachweisen. Dadurch ist man in die Lage versetzt, festzustellen, ob bei der Bereitung der Speisen Butter oder Margarine verwendet wurde.

Die mit Azofarbstoff gekennzeichnete Margarine ist völlig unschädlich für die menschliche Gesundheit.

Mit nicht zu verdünnten Mineralsäuren lässt sich der Azofarbstoff allerdings, wenn auch schwierig, der Margarine wieder entziehen. Dabei verbleibt aber ein als Nahrungsmittel nicht mehr verwendbares Fett.

Sachlich begründete Einwände gegen die Einführung des Dimethylamidoazobenzols als allgemeines Kennzeichnungsmittel sind bisher nicht bekannt geworden. Wenn Baumert sagt, dass es nicht verwendbar sei, weil auch Butter damit gefärbt würde, so ist das zunächst ein Irrthum. Ich habe vorhin schon gezeigt, dass man mit den in Rede stehenden Azofarbstoffen überhaupt nicht butterähnlich färben kann. Andere Azokörper werden wohl zur Zeit dazu benutzt, aber kein Butterproducent ist gezwungen, Azofarben zu verwenden. Würde die Kennzeichnung der Margarine durch Azofarben vorgeschrieben, so würde man zur Butterfärbung eben zu anderen Farben greifen. Der reelle Butterproducent und Händler kann sich gegen eine Verwechslung seiner Butter mit azokörperhaltiger Margarine leicht schützen, indem er das Färben mit Azofarbstoffen unterlässt. Gegen die aus der Unzulänglichkeit der Baudouin'schen Reaction entspringenden Unzuträglichkeiten ist er völlig schutzlos. Th. Weyl ist der Ansicht, dass der etwaigen Einführung des Dimethylamidoazobenzols als latentes Farbmittel für die Margarine eine Änderung des Nahrungsmittelgesetzes vorangehen müsse. Auch diese Ansicht ist irrthümlich. Hat doch Weyl selbst schon vor Jahren die Unschädlichkeit dieses Körpers nachgewiesen, die Munk bestätigt hat.

Es erübrigt nun noch, den Einwand der Margarinefabrikanten zu beleuchten, dass Dimethylamidoazobenzol Margarine grün färbt. Das ist zweifellos richtig und deshalb sind ja eben die in Rede stehenden Azokörper keine Butterfarben. Indessen ist es leicht, die Grünfärbung wieder zu verdecken, indem man rothe Farbstoffe zusetzt, die jetzt schon bei der Fabrikation

der Margarine Anwendung finden. Das ist bei den früheren Verhandlungen von den Interessenten selbst zugegeben.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, das Vorgetragene in folgende drei Sätze zusammenzufassen:

1. Die Forderung der getrennten Verkaufsräume ist überflüssig, sobald der Bundesrat von seiner Befugniss Gebrauch macht und ein allgemeines Kennzeichnungsmittel für die Margarine vorschreibt, welches es Jedermann ermöglicht, Margarine von Butter zu unterscheiden.
2. Der jetzt vorgeschriebene Sesamölzusatz ist kein allgemeines Kennzeichnungsmittel, wohl aber geeignet, die Interessen der Butter producirenden Landwirtschaft schwer zu schädigen; er muss daher baldmöglichst abgeschafft werden.
3. Allen berechtigten Anforderungen an ein brauchbares Kennzeichnungsmittel für die Margarine entsprechen gewisse Azofarbstoffe, wie beispielsweise das Dimethylamidoazobenzol.

Elektrochemie.

Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen. F. Oettel (Z. Elektr. 1898, 1) hat bei seinen Versuchen ähnliche Resultate wie F. Förster und H. Bischoff erhalten. Auch er betrachtet als Ursache der geringen Reductionsverluste den auf der Kathode erzeugten Kalkniederschlag, welcher dabei die Rolle einer Membran spielt. Mit Lösungen von 130 bis 150 g Ca Cl₂ im Liter, welche zur Fällung von Kalkhydrat mit Magnesia digerirt waren, wurden bei 75°, einer Elektrodenstromdichte von 900 A./qm, einer Spannung von 3,8 bis 4,0 V. 80 Proc. Stromausbeute erzielt. Da sonst freie unterchlorige Säure entwich, wurde Kalkmilch zugesetzt. Der Versuch, diesen Vorgang zur Kaliumchloraterzeugung zu verwenden, indem durch Zusatz von Chlorkalium schwerlösliches Kaliumchlorat ausgeschieden und Chlorcalcium regenerirt wurde, misslang, weil die chlorhaltige Chlorcalciumlauge sich bei der Elektrolyse ganz anders verhielt, Wasserstoff und freies Chlor entweichen liess und Kalk an der Anode in dicken Krusten ablagerte. Beim Erkalten elektrolyserter Chlorcalciumlösungen werden zuweilen lange Nadeln eines Calciumoxychlorids erhalten, welches möglicherweise eine wichtige Rolle bei der Elektrolyse