

gewichten des  $P_4S_3$  und des Schwefels und entsprechend innerhalb der Versuchsfehler genau den in Spalte 3 zusammengestellten, unter der Annahme berechneten, daß  $P_4S_3$  und Schwefel nebeneinander unverbunden in der Lösung vorhanden sind. Die Zahlen beweisen, daß sich das mittlere Molekulargewicht mit der Schwefelmenge langsam vergrößert und daß somit auch die Entstehung eines richtigen Phosphor penta sulfids,  $P_2S_5$ , (Molekulargewicht 222) als ausgeschlossen gelten muß.

Oben erwähnten wir, daß wir die Herstellung und Verarbeitung der „ $P_4S_{10}$ “-Lösungen bei Luftabköhlung vornahmen. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, weil  $P_4S_3$  in Lösung außerordentlich leicht Sauerstoff aufnimmt, eine bisher unbekannte Tatsache, auf welche wir bei späterer Gelegenheit ausführlich zurückkommen werden. Während reines trockenes  $P_4S_3$  sich auch nach monatelangem Liegen an freier Luft nicht verändert<sup>8)</sup>, trüben sich seine Lösungen, sobald sie mit Sauerstoff oder Luft in Berührung kommen, und scheiden eine in den Lösungsmitteln des  $P_4S_3$  unlösliche weiße Substanz (Bruttoformel: etwa  $P_4S_3O_4$ ) ab. Die vollständige Oxydation des  $P_4S_3$  erfordert sehr lange Zeit. Das unlösliche Oxydationsprodukt bildet sich auch beim Eindampfen von  $P_4S_3$ -Lösungen an der Luft. Daher löst sich so dargestelltes  $P_4S_3$  niemals wieder klar auf. Will man also ganz reines  $P_4S_3$  herstellen, so muß der Sauerstoff vollständig ausgeschlossen werden, bis das Präparat trocken ist. Mit Schwefel versetzte Lösungen von  $P_4S_3$  oxydieren sich schwerer als die reinen Lösungen. In letzteren (Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff;  $P_4S_3$ -Gehalt: 5%) erzeugte Sauerstoff fast augenblicklich einen Niederschlag, in einer Lösung, welche auf ein Mol  $P_4S_3$  ein Grammatom Schwefel enthielt, erst nach dreiviertel Stunden, in einer Lösung mit 4 Grammatomen Schwefel erst nach mehreren Stunden, während in einer mit 7 Grammatomen Schwefel versetzten Lösung (Bruttozusammensetzung des Gelösten:  $P_4S_{10}$ ) auch nach 48 Stunden noch nichts ausfiel. Diese Beobachtungen deuten wohl darauf hin, daß die Oxydation mit einer durch die Schwefelkonzentration zu beeinflussenden Spaltung des  $P_4S_3$  zusammenhängt. Sehr konzentrierte „ $P_4S_{10}$ “-Lösungen, wie sie z. B. beim Eintrocknen entstehen, oxydieren sich übrigens ebenfalls. Auch der Verdampfungs rückstand nimmt, solange er noch schmierig ist, Sauerstoff auf und büßt dabei seine Schwefelkohlenstofflöslichkeit teilweise ein.

Den bisher beschriebenen Versuchen mit dem von uns selbst nach den Angaben der Patentschrift dargestellten „ $P_4S_{10}$ “ schlossen wir noch einige weitere mit einem uns von der Firma Stahl & Nölke liebenswürdigerweise überlassenen Präparat an und konnten daran im wesentlichen alle vorher gemachten Beobachtungen bestätigen.

Das Präparat enthielt 24,6% P und 73,8% S, während sich für  $P_4S_{10}$  27,9% P und 72,1% S be-

rechnen<sup>9)</sup>. Es sinterte bei etwa 45°, blieb aber auch bei höherer Temperatur ganz trüb. Beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff hinterließ es etwa 7% Unlösliches (Gehalt an P: 33,5%, an S: 44,8%), größtenteils offenbar das Oxydationsprodukt des  $P_4S_3$ , daneben etwas kohlige und kieselige Bestandteile. Wurde die Schwefelkohlenstofflösung an der Luft zur Trockne eingedampft, so trat eine teilweise Oxydation des Rückstandes ein, von dem sich hernach etwa 8% nicht mehr in Schwefelkohlenstoff lösten. Dagegen blieb das unter Luftabköhlung eingetrocknete Produkt vollkommen schwefelkohlenstofflöslich. Seine Analyse ergab im Mittel: 22,7% P und 77,3% S. Zwei Molekulargewichtsbestimmungen lieferten die Werte 257 und 258. Beim langsamen Eindunsten der Schwefelkohlenstofflösung von 5 g des Präparates schieden sich einzelne größere, ganz wie Schwefel ausschende Krystalle (I) und 0,4 g eines feinen Krystallmehles (II) aus. Schmelzkonstanten und Zusammensetzung waren bei I: 95—115—116°, ca. 4% P; bei II: 49—95—111°, 8,5% P, 91,3% S. Aus der Mutterlauge fielen unreinere flache Schwefelkrystalle (Schm.-Konst.: 70—95—105°) aus. Bei der Fällung der Schwefelkohlenstofflösung mit Benzol waren deutlich neben gut ausgebildeten Schwefelpyramiden prismatische Nadeln von  $P_4S_3$  zu erkennen. Gegen Natronlauge verhielt sich das Präparat genau wie das von uns dargestellte.

Das Ergebnis der von uns vorgenommenen Prüfung ist also dahin zusammenzufassen, daß das in der deutschen Patentschrift Nr. 239162 als „ $P_4S_{10}$ “ beschriebene Präparat kein  $P_4S_{10}$ , sondern im wesentlichen ein Gemisch von  $P_4S_3$  mit Schwefel ist<sup>10)</sup>, welches sich — als Eutektikum — beim Schmelzen annähernd wie eine einheitliche Substanz verhält und wegen der gleichartigen Löslichkeitsverhältnisse seiner Bestandteile schwierig zu zerlegen ist. Es handelt sich hier um einen ähnlichen Irrtum, wie er früher bei der Beurteilung des sog. Phosphordisulfides ( $P_3S_6$ ) begangen wurde<sup>11)</sup>. [A. 143.]

## Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1911.

Von J. Röhle.

(Eingeg. 1./7. 1912.)

Derjenige, der sich für Nahrungsmittelchemie und Nahrungsmitteluntersuchung und -kontrolle interessiert oder in irgendeiner Weise tätig daran beteiligt ist, muß sich, will er dauernd auf dem Laufenden bleiben, die Geschehnisse auf einem weiten Gebiete gegenwärtig halten. Seine Aufmerk-

<sup>8)</sup> Der Unterschied erklärt sich wohl dadurch, daß bei der Herstellung rohes  $P_4S_3$  benutzt wurde und daß die von uns aufgefundene Oxydation des  $P_4S_3$  Verluste an letzterem verursacht hat.

<sup>10)</sup> Ob etwa nebenher in kleiner Menge Phosphorsulfide von anderer Zusammensetzung als „ $P_4S_{10}$ “ darin enthalten sind, muß dahingestellt bleiben. Irgendeine Stütze für eine solche Annahme haben wir nicht gefunden.

<sup>11)</sup> Vgl. Stock, Ber. 42, 2062 (1909).

<sup>\*)</sup> Es weist nur vom Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre abhängende Gewichts schwankungen von einigen Zehnteln Prozent auf.

samkeit muß sich erstrecken auf die wissenschaftliche Nahrungsmittelchemie, die die Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel im weitesten Sinne einschließlich Ausarbeitung neuer und Vertiefung vorhandener Untersuchungsverfahren umfaßt und die Veränderungen erforscht, denen jene als mehr oder minder leicht verderbliche Stoffe unterliegen. Auf den hierbei gewonnenen Erkenntnissen baut sich die Nahrungsmitteluntersuchung auf, und an sie schließt sich die Nahrungsmittelkontrolle als praktischer Ausfluß der Arbeiten auf den beiden vorgenannten Gebieten an.

Die wissenschaftliche Nahrungsmittelchemie ist schon seit geraumer Zeit herausgewachsen aus dem Kreise rein chemischer Betrachtung, sie hat ihr Arbeitsgebiet ausgedehnt in die Grenzgebiete der reinen Chemie. So benutzt sie Verfahren der physikalischen Chemie, z. B. bei Untersuchung des Weines, der Biochemie, z. B. das biologische Eiweißdifferenzierungsverfahren (Präcipitinreaktion) bei Untersuchungen über die Unterscheidung von Fleisch verschiedener Herkunft, von Milch, Honig u. a.; ferner werden herangezogen enzymatische Studien bei Untersuchungen über die Zusammensetzung von Milch und deren Veränderung, von Honig u. a., und weiterhin werden physiologisch-chemische, gärungsschemische und bakteriologische Erfahrungen bei Untersuchung der verschiedensten Nahrungs- und Genußmittel benutzt.

Nicht minder groß ist das Gebiet, das die eigentliche Nahrungsmitteluntersuchung umfaßt, die auch die Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel feststellen will, aber zu dem ausgesprochenen Zwecke, etwaige Abweichungen von der auf gesetzlichem oder einem sonstigen Wege festgelegten normalen Beschaffenheit nachzuweisen und die Eignung zum Genusse zu erforschen. Als unerlässliche Grundlage für die auf die Ergebnisse der Nahrungsmitteluntersuchung gestützte Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln dient eine genaue Kenntnis der einschlägigen gesetzlichen Bestimmungen, Verordnungen und der Rechtsprechung, sowie der ganzen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelkontrolle um Geltung ringenden Bestrebungen. Nicht minder notwendig ist hierfür völliges Vertrautsein mit den verschiedenen Herstellungsarten der Nahrungs- und Genußmittel, der Verfahren zur Überführung der Nahrungs- und Genußmittel in einen Dauerzustand, soweit dies wegen rascher Verderblichkeit notwendig ist, und der Zubereitung zum Genusse.

Ein Bericht über neue Arbeiten und Erscheinungen auf dem im vorstehenden kurz umrissenen Gebiete, der wie der vorliegende einen Überblick über dieses geben soll, kann natürlich nur die wichtigsten Arbeiten und Erscheinungen berücksichtigen und darf sich nicht in Einzelheiten verlieren, soll anders nicht die Übersichtlichkeit verloren gehen, und sollen nicht die auf jedem Sondergebiete zutage tretenden grundlegenden Richtlinien und Bestrebungen verwischt werden. Unter Berücksichtigung dieses ist der nun folgende Bericht verfaßt worden.

Was zunächst die Nahrungsmittelkontrolle angeht, so werden die hier von seiten der diese ausübenden Nahrungsmittelchemiker und

gewerblicher Kreise vertretenen Anschauungen wirkungsvoll zusammengefaßt und begründet in einem Vortrage A b e l s<sup>1)</sup>) auf der 35. Versammlung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege in Elberfeld am 14.—17./9. 1910. Danach wird als erforderlich bezeichnet 1. die Untersuchung aus dem Auslande eingeführter Nahrungs- und Genußmittel und deren Rohstoffe an der Grenze; — 2. die Beaufsichtigung des Nahrungsmittelverkehrs im Inlande, nicht nur durch Kontrolle der verkaufsfertigen Handelsware, sondern auch durch Kontrolle der Gewinnung, Herstellung, Zubereitung und Aufbewahrung; — 3. die Zulassung gewisser Betriebe (z. B. Molkereien) von behördlicher Genehmigung abhängig zu machen. — 4. Bestimmungen von maßgebender Stelle aus (Bundesrat mit Lebensmittelbeirat) über normale Beschaffenheit und Bezeichnung, über einheitliche Untersuchungsverfahren usw. mit bindender Kraft für die Gerichte. — 5. Belehrend und aufklärend nicht nur auf die Hersteller, sondern auch auf die Verbraucher von Nahrungs- und Genußmitteln zu wirken und das Aufdecken von Verstößen nicht als alleinigen Zweck der Beaufsichtigung zu betrachten.

Die Forderung zu 1. ist im Deutschen Reiche auf Grund des Gesetzes, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3./6. 1900 für Fleisch im Sinne dieses Gesetzes und nach dem Weingesetz vom 17./4. 1909 auch für Wein erfüllt; die Forderung zu 2. ist auf Grund des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, vom 15./6. 1897 für Margarine und auf Grund des Weingesetzes vom 17./4. 1909 für Wein erfüllt. Die Forderung zu 4. bezweckt, den infolge verschiedenster Umstände wechselnden Bedürfnissen des Handels und Verkehrs rasch nachfolgende für jedermann verbindliche Bestimmungen über das, was als erlaubt und zulässig anzusehen ist, erlassen zu können, wie dies z. B. in den Vereinigten Staaten von Nordamerika und in der Schweiz mit Erfolg gehandhabt wird.

An der Festsetzung von Begriffsbestimmungen für Nahrungs- und Genußmittel, also von Bestimmungen über die normale Beschaffenheit solcher, die Art der Bezeichnung und die Kennzeichnung von Abweichungen von der normalen Beschaffenheit, sowie an Arbeiten über die Vereinheitlichung der Untersuchungsverfahren und Neugestaltung der „Vereinbarungen“ hat sich, wie alljährlich, so auch im Berichtsjahre die „Freie Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker“, wo angängig, im Vereine mit den jeweils in Frage kommenden Verbänden der Hersteller von Nahrungs- und Genußmitteln beteiligt. Die auf der 10. Hauptversammlung der „Freien Vereinigung“ in Dresden am 26. und 27./5. 1911 in diesem Sinne gepflogenen Verhandlungen<sup>2)</sup> betreffen die alkoholischen Getränke, Wurstwaren, Essig und Milch- und Rahmschokolade. Zu ersteren spricht Rosemann über ihre hygienische Bedeutung; danach ist der Alkohol ein wirksames, daher zwar gefährliches aber auch, richtig angewandt, wertvolles Genußmittel. v. Buchka behandelt die Alkoholstärke

<sup>1)</sup> Im Auszuge wiedergegeben in Z. öff. Chem. 16, 305 (1910).

<sup>2)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 22, 1ff (1911).

der Trinkbranntweine; der beobachtete Rückgang des Alkoholgehaltes ist weder aus wirtschaftlichen, noch hygienischen Gründen zu billigen, zumal er im Einzelfalle meist ohne jede Kennzeichnung erfolgt und allgemein die Gefahr der Verwendung von Brantweinsärfen (Fuselöl) näherrückt, wenngleich die Verwendung solcher jetzt nach § 107 des Brantweinsteuergesetzes vom 15./7. 1909<sup>3)</sup> verboten ist. Die weiterhin als zweckmäßig empfohlene Verständigung über die als handelsüblich zu bezeichnende Alkoholstärke der einzelnen Trinkbranntweine wird durch den Vortrag Juckenacks über die Beurteilung der Trinkbranntweine angebahnt; es werden neben Begriffsbestimmungen auch die Anforderungen aufgestellt, die an die im Handel und Verkehr wichtigen Trinkbranntweine zu stellen sind. Zu Wurstwaren wird nach der Berichterstattung von Reinsch auf der genannten Versammlung beschlossen, daß Zusatz von Stärke in e h l und solches enthaltenden Rohstoffen zu Würsten grundsätzlich unzulässig ist; wo ein solcher Zusatz ortsüblich ist, soll er bis zu 2% gegen Kennzeichnung geduldet werden; Zusatz eiweißhaltiger Bindemittel ist unzulässig. Schumacher berichtet über Vorschläge zur Bezeichnung und Beurteilung des Essigs; die aufgestellten Leitsätze enthalten Begriffsbestimmungen und Grundsätze für die Beurteilung; sie werden einer vorläufigen Beratung unterzogen. Baier berichtet über Vorschläge zur Bezeichnung und Beurteilung von Milch- und Rahmschokolade; es wird beschlossen, daß Milch- und Magermilchschokolade mindestens 12,5% Milch- bzw. Magermilchrohmasse, Rahmschokolade mindestens 10% Rahmrohmasse bzw. 5,5% Milchfett enthalten, und der Gehalt an Kakaomasse demjenigen der Schokolade entsprechen müsse.

Bemerkenswert ist noch wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung eine der Dresdener Versammlung vorgelegte Resolution über die Überwachung des Verkehrs mit Milch. Danach soll in Übereinstimmung mit Ostertag<sup>4)</sup> und Abel<sup>5)</sup> die Milchgewinnung dem Tierarzte obliegen, die Überwachung der Milch auf ihrem Wege vom Stall zum Verbraucher, der Vertrieb, dem Nahrungsmittelchemiker und dem Arzte die Beurteilung etwaiger gesundheitsschädlicher Wirkungen der Milch als menschliches Nahrungsmittel.

Als Beitrag zur Vereinheitlichung der Untersuchungsverfahren ist zu betrachten die vom Kaiserlichen Gesundheitsamte herausgegebene Sammlung von Arbeiten der letzten Jahre aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte<sup>6)</sup>.

Auch von Seiten der Nahrungsmittelhersteller und -händler wird den auf dem hier behandelten Gebiete sich geltend machenden Bestrebungen

<sup>3)</sup> Gesetze u. Verordnungen (Beilage der Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.) **2**, 1 (1910); vgl. auch Entwurf zu Ausführungsbestimmungen zu § 107 Absatz I vom 21./5. 1912. Z. öff. Chem. **18**, 197 (1912) (Angaben der als Särfen anzuschenden Stoffe).

<sup>4)</sup> Z. f. Fleisch- u. Milchhygiene **21**, 106 (1911).  
<sup>5)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **21**, 462 (1911).

<sup>6)</sup> Experimentelle und kritische Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen. 1. Bd. Julius Springer, Berlin, 1911.

reges Interesse entgegengesetzt und solches auch in Taten umgesetzt, wie das bereits vor einigen Jahren in deren Auftrage herausgegebene „Deutsche Nahrungsmittelbuch“ und die ständigen Arbeiten zur Verbesserung und Fortführung der in ihm niedergelegten Festsetzungen und Erörterungen darunter, sowie eine sonstige rege Tätigkeit in Wort und Schrift zur Ausbildung der Nahrungsmittelkontrolle oder zur Verteidigung vermeintlich bedrohter Interessen.

In Österreich ist im Berichtsjahre der 1. Band des schon seit langem seiner Verwirklichung entgegenschiedenden Codex Alimentarius Austriae<sup>7)</sup> erschienen. Er umfaßt für die behandelten Nahrungs- und Genussmittel in erschöpfer Weise — soweit dies auf diesem Gebiete möglich ist — die Begriffsbestimmungen, die Kennzeichnung, die Beschaffenheit normaler und anormaler Waren, die Probeentnahme, Untersuchung, Beurteilung, Regelung des Verkehrs und die Verwertung beanstandeter Ware. Er ist aus wiederholten Beratungen zwischen den mit der Ausarbeitung betrauten Sachverständigen und den Verbänden der Hersteller und Händler hervorgegangen. (Vgl. Erlaß des Ministeriums des Innern<sup>8)</sup>.)

#### 1. Allgemeine analytische Verfahren.

Über die schwierige Frage der Unterscheidung künstlicher und natürlicher Fruchtäther haben Werder<sup>9)</sup> und Landolt<sup>10)</sup> gearbeitet; nach letzterem ist das hierfür im „Schweizerischen Nahrungsmittelbuche“ angegebene Verfahren unzulänglich, und es wird eine Verbesserung angestrebt durch Bestimmung der höheren Alkohole nach Rösse und v. Fellenberg<sup>11)</sup>, sowie der an Säuren gebundenen Alkohole nach Duclaux<sup>12)</sup>. Yoder<sup>13)</sup> gibt ein polarimetrisches Verfahren an zur Bestimmung von Äpfelsäure für sich und Äpfelsäure und Weinsäure nebeneinander in Naturstoffen unter Verwendung der die Drehung steigernden Wirkung von Uranverbindungen und ein darauf begründetes Verfahren zur Trennung von Äpfelsäure von Ahorn- und Rohrzuckererzeugnissen. Greifenhagen, J. König und Scholl<sup>14)</sup> beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlenhydrate durch Oxydation mittels Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung, wobei diese quantitativ zu Oxalsäure und Kohlensäure verbrennen. Dieselben<sup>15)</sup> haben die polarimetrischen Verfahren von Lintner und von Ewers zur Bestimmung von Stärke nachgeprüft und als brauchbar erkannt,

<sup>7)</sup> K. K. Hof- und Staatsdruckerei, Wien 1911.

<sup>8)</sup> Österr. Sanitätswesen **23**, 221; Veröffentl. K. Ges.-Amtes **35**, 718; Gesetze u. Verordnungen **3**, 532.

<sup>9)</sup> Schweiz. Wochenschrift **49**, 385; Chem. Zentralbl. 1911, II, 726.

<sup>10)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 677; diese Z. **24**, 1608.

<sup>11)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. I, 311; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1254.

<sup>12)</sup> Traité de microbiologie, Paris, 1900. 3. Band.

<sup>13)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **3**, 563 u. Z. Unters. Nahr.- u. Genüßm. **22**, 329; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1555; diese Z. **23**, 331.

<sup>14)</sup> Biochem. Z. **35**, 169.

<sup>15)</sup> Biochem. Z. **35**, 194.

z. B. zur Bestimmung von Zusätzen von Mehl oder Stärke zu Kakao und Zimt. Ein anderes Verfahren<sup>16)</sup> der genannten Vff. beweckt die Bestimmung des Leims, die durch kombinierte Fällung mit Zinksulfat und Quecksilberchlorid bzw. Quecksilberjodid und Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Niederschläge annähernd quantitativ zu erbringen ist. Neuberg und Saneyoshi<sup>17)</sup> führen den Nachweis kleiner Mengen von Disacchariden in tierischen Flüssigkeiten und Pflanzensaft durch Abscheidung der Zucker als Osa-zone, sowie Neuberg und Ishida<sup>18)</sup> die Bestimmung der Zuckerarten in Naturstoffen bei Gegenwart tiefer Eiweißpaltprodukte durch kombinierte Fällung mit Mercuriacetat und Phosphorwolframsäure, wodurch aus der untersuchten Flüssigkeit ohne Zuckerverlust jede optische Aktivität stickstoffhaltiger Körper entfernt wird. Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Milchzuckers in Milch und Harn geben Autenrieth und Funk<sup>19)</sup> an. Das Verfahren von Wechsler<sup>20)</sup> zur Bestimmung der Saccharose durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure und Wägung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste ist nur brauchbar bei Abwesenheit anderer organischer Substanzen, die also, wenn vorhanden, erst auszufallen sind; das Verfahren ist zunächst zur Anwendung auf Zuckerfabrikserzeugnisse ausgearbeitet worden. Hingewiesen sei auch auf die von Wallier<sup>21)</sup> besprochene Untersuchung von Zucker und Zuckermischungen (Schokolade, Bonbons, Konfituren, Melasse usw.). Micko<sup>22)</sup> hat seine Untersuchungen über die Errinnungspunkte von Eiweißkörpern fortgeführt und zur Identifizierung von Eier-, Serum- und Milchalbin und von Serumglobulin verwendet.

Wenn die vorstehend genannten Verfahren zum Teil auch nichts Fertiges bieten und wohl auch nicht bieten sollen, so geben sie doch wertvolle Anregung zur Nachprüfung und Weiterarbeit. Ganz besondere Bedeutung scheint den Verfahren von Neuberg und Mitarbeitern, sowie dem Verfahren von Yoder und dem Verfahren zur Bestimmung des Leimes nach Greifenhagen, König und Scholl beigemessen werden zu müssen wegen ihrer vielfachen Anwendungsmöglichkeit.

## 2. Fleisch, Fleischwaren, diätetische Nährmittel.

Der Zusatz mehlhaltiger Stoffe (Semmel) zu Wurst (Leberwurst) der in manchen Gegenden üblich ist, hat schon in zahlreichen Fällen Ursache zu gerichtlichen Auseinandersetzungen gegeben, die hauptsächlich die Höhe eines solchen Zusatzes und die Verpflichtung zur Kennzeichnung betrafen. Diese Höhe überschreitet oft das im Hinblick auf

die Art des Erzeugnisses als (Fleisch-) Wurst zulässige Maß, außerdem war infolge des hohen Wasserbindungsvermögens der Zusätze der Wassergehalt oft übermäßig hoch; eine Kennzeichnung wurde endlich unter Berufung auf die Ortsüblichkeit vielfach nicht für nötig gehalten und unterlassen oder geschah in unzureichendem Maße durch an den Wänden des Verkaufsraumes angebrachte Schilder mit entsprechenden Aufschriften. Hier schafft für Preußen ein Erlaß des Ministers des Innern, betr. Feilhalten mehlhaltiger Wurst, vom 29./6. 1911<sup>23)</sup>, gestützt auf ein Urteil des Oberverwaltungsgerichtes Wandel. Nach diesem Urteil sind solche Zusätze bis zu 2% als zulässig zu erachten, doch muß mehlhaltige Leberwurst ausdrücklich gekennzeichnet werden („Semmelleberwurst“), auch wenn Plakate vorhanden sind. Zusatz eiweißhaltiger Stoffe (Wurstbindemittel) wird als unzulässig bezeichnet.

Bitter<sup>24)</sup> empfiehlt Fischwurst, die aus größeren Seefischen und fein zerhacktem Speck bereitet wird und bei einem Gehalte von 66,64% Wasser, 21,9% Eiweiß und 9,33% Fett besitzt; Ulrich<sup>25)</sup> gibt Beiträge zur Kenntnis des Fischfleisches und der Veränderungen, die es bei der Zubereitung zum Genusse erleidet. Wright<sup>26)</sup> weist nach, daß, wenn bei Herstellung von Fleischextrakten die Fleischauszüge in offener Schale eingedampft werden, erhebliche Mengen peptonähnlicher Körper und Polypeptide entstehen, daß beim Eindampfen im luftverdünn-tem Raume dagegen die stickstoffhaltigen Bestandteile keine wesentlichen Änderungen erleiden. Bauer und Barschall<sup>27)</sup> berichten über die Abscheidung von Aminosäuren aus Fleischextrakt. Die Bestimmung von Kreatin und Kreatinin, sowie von Aminosäuren in verschiedenen Handelspräparaten ergab Unterschiede, die Schlüsse auf die Herkunft und Herstellungsweise zulassen. Die Bernsteinäsäure kommt im Fleischextrakt fertig gebildet vor, wahrscheinlich aus Asparaginsäure; sie ist kein sicheres Kennzeichen der Fäulnis. Vogtherr<sup>28)</sup> bespricht die Untersuchung von Hämoglobinpräparaten und die Anforderungen, die an diese zu stellen sind. Erwähnt seien an dieser Stelle noch die Versuche, die gewaltigen Mengen Hefen, die allein im Deutschen Reiche alljährlich entstehen (Bierbrauerei, Spiritusbrennerei) und zum großen Teil verloren gehen, nutzbringend zu verwerten. Dies geschieht u. a. durch geeignete Aufbereitung (Entbitterung) und Zubereitung zu einem menschlichen Nahrungsmittel. Über diesbezügliche Versuche berichten Völtz und Bauer<sup>29)</sup> mit dem Ergebnis, daß entbitterte Trockenhefe sich als ein wertvolles Nahrungsmittel mit hoher Verdaulichkeit erwiesen hat. Dasselbe gilt, wie danach vorauszusehen, auch für

<sup>16)</sup> Biochem. Z. 35, 217.

<sup>17)</sup> Biochem. Z. 36, 44.

<sup>18)</sup> Z. Ver. D. Zucker-Ind. 1911, 1113 u. Biochem. Z. 37, 142.

<sup>19)</sup> Münch. med. Wochenschr. 58, Nr. 32.

<sup>20)</sup> Österr.-ung. Z. f. Zuckerind. u. Landw. 40, 683; Chem. Zentralbl. 1912, I, 163.

<sup>21)</sup> Rev. Chim. pure et appl. 14, 317; Chem. Zentralbl. 1912, I, 164.

<sup>22)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 21, 646; diese Z. 24, 1491.

<sup>23)</sup> Veröffentl. d. K. Gesundheitsamtes 1911, 886

<sup>24)</sup> Hygien. Rundschau 21, 181.

<sup>25)</sup> Ar. d. Pharmacie 249, 68.

<sup>26)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 30, 1197; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1955.

<sup>27)</sup> Experim. u. krit. Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen 1, 1; Chem. Zentralbl. 1911, II, 1367.

<sup>28)</sup> Z. öff. Chem. 17, 41; diese Z. 24, 658.

<sup>29)</sup> Biochem. Z. 30, 457; Wochenschr. f. Brauerei 28, 85; diese Z. 24, 1097.

die Verwendung als Futtermittel, worüber Völtz<sup>30</sup>, sowie v. Czadek<sup>31</sup>) berichten.

### 3. Milch und Käse.

Die Kontrolle des Verkehrs mit Milch ist als eine der wichtigsten Seiten der gesamten Nahrungsmittelüberwachung anzusehen. Soll sie die Früchte zeitigen, die im Hinblick auf die ungemein große hygienische Wichtigkeit der Versorgung des Volkes mit in jeder Weise einwandfreier Milch und die aufgewendete Mühe und die Kosten der Kontrolle wohl zu erwarten sind, muß unbedingt allgemein der Beginn der Überwachung bei der Gewinnung liegen, und das Ende bei der Abgabe an die Konsumenten, und es sollten noch darüber hinaus die letzteren über die hygienische Behandlung und Verwendung von Milch aufgeklärt werden, da nur zu oft die beste Milch durch den Verbraucher selbst verdorben wird. Solcher Ausdehnung der Beaufsichtigung ist durch wissenschaftliche Arbeiten auch im Berichtsjahre in erheblichem Maße vorgearbeitet worden. So haben Mai und Rothendorf<sup>32</sup>) gezeigt, daß die Lichtbrechung des Chlorcalciumserums der Milch einer Kühe keinen anderen Schwankungen unterliegt, als auch die Mischmilch, und daß somit dieser Wert den geringsten natürlichen Schwankungen unterliegt und somit den sichersten Wertmesser für die Beurteilung eines Wasserzusatzes zu Milch abgibt, stets allerdings im Vergleich mit Stallproben. Seel<sup>33</sup>) hat vergleichende Untersuchungen der Milch bei Euterentzündungen der Kühe angestellt und gewinnt Anhaltspunkte zur Erkennung solcher Milch. Tangler und Zatschek<sup>34</sup>) haben den Einfluß verschiedener wässriger Futtermittel auf Menge und Zusammensetzung der Milch erforscht und, im Anschluß daran, Zatschek<sup>35</sup>) den Einfluß der Futtermittel auf die Zusammensetzung des Milchfettes.

Während die vorstehend genannten Arbeiten Aufschlüsse geben über die Richtung, in der die verschiedenen bei der Bildung der Milch im Euter Einfluß nehmenden Einwirkungen sich betätigen und somit Grundlagen schaffen für eine Erweiterung und damit zusammenhängende größere Sicherung der Beurteilung der Milch, betreffen die folgenden Arbeiten im allgemeinen die Beurteilung der Milch selbst. Sie gehen dabei von der schon seit geraumer Zeit gewonnenen Erkenntnis aus, daß sich die Beurteilung der Milch nicht im entferntesten mehr auf Bestimmung des Fettgehaltes und einiger anderer Werte allein begründen läßt, sondern daß nicht nur ergänzend, sondern mindestens als von gleicher Wichtigkeit hinzutreten haben die Prüfung auf Frische und auf die hygienische Beschaffenheit der Milch, also die biologische Untersuchung. Erwähnt seien die folgenden Arbeiten: Philippe<sup>36</sup>) berichtet über seine kritische Über-

prüfung der biologischen Untersuchungsverfahren der Milch, die die inneren, durch chemische Analyse nicht faßbaren Eigenschaften erkennen lassen; danach ist die Leukocytenprobe ein wertvolles Mittel zur Erkennung von Milchfehlern (Eutererkrankungen) und die Bestimmung der Katalasezahl das sicherste Mittel dafür; die M-Reduktaseprobe ist ein sicheres Mittel zur Erkennung des Frischezustandes von Milch, die Entfärbung der formalinfreien Methylenblaulösung geschieht dabei durch bakterielle Einwirkungen. In gleicher Richtung bewegen sich die Arbeiten von Kunze<sup>37</sup>) und Barthel<sup>38</sup>) mit im allgemeinen denselben Ergebnissen. Rullmann<sup>39</sup>) hat die Schardinger'sche Reaktion der Milch eingehend unter den verschiedensten Versuchsbedingungen geprüft und als sehr brauchbar zur Erkennung des Frischezustandes von Milch und zur Unterscheidung von Rohmilch und gekochter Milch gefunden. Jäggig und Thomann<sup>40</sup>) haben insbesondere die Bestimmung der Katalase an verschiedenen Milchen durchgeführt und gefunden, daß der Gehalt an Katalase im Verhältnis zum Alter der Milch und zu der bei der Gewinnung angewandten Reinlichkeit steht. Kooper<sup>41</sup>) zeigt, daß der originäre Teil der Katalase der Kuhmilch bei weitem der kleinste ist, der bacilläre (entsprechend der vorstehend erwähnten Arbeit) der überwiegende.

Eine erhebliche Zahl von Arbeiten hat sich mit der Erkenntnis des Wesens der Milchperoxydase befaßt, die Reaktionen auslöst, welche erkennen lassen, ob Rohmilch oder erhitzte Milch vorliegt. Genannt seien Hesse und Kooper<sup>42</sup>), nach denen wahrscheinlich nur die alkalisch reagierenden Stoffe der Milch mit dem Rothendorfschen Reagens<sup>43</sup>) die bekannte Reaktion hervorrufen und kein Enzym (Peroxydase), sowie Grimmier<sup>44</sup>), nach dem die oxydierende Wirkung der rohen Milch nicht durch anorganische Katalysatoren oder durch alkalische Reaktion der Milch bedingt werden kann; vielmehr ist die Peroxydase als ein intracelluläres Enzym anzusprechen, und es ist zu vermuten, daß sie eine Funktion eines dem Milchalbumin sehr nahestehenden, bisher unbekannten Körpers ist. Im Anschluß hieran sei hingewiesen auf die Arbeit Kühns<sup>45</sup>), der den Einfluß von Konservierungsmitteln auf die Gummireaktion roher und abgekochter Milch geprüft hat. Es sei erklärend hierzu bemerkt, daß in Zeiten des Vorliegens von Maul- und Klauenseuche aus verseuchten Gehöften zur Vermeidung von Gesundheitsschädigungen Milch nur in abgekochtem Zustande abgegeben werden darf, und daß es somit

<sup>30</sup>) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **2**, 1; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1447.

<sup>31</sup>) Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **30**, I; Chem. Zentralbl. 1911, II, 51.

<sup>32</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **21**, 513; diese Z. **24**, 1284.

<sup>33</sup>) Biochem. Z. **32**, 446.

<sup>34</sup>) Schweiz. Wochenschrift. **49**, 129; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1325.

<sup>35</sup>) Milchwirtsch. Zentralbl. **7**, 264.

<sup>36</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **21**, 385; diese Z. **24**, 1096.

<sup>37</sup>) Milchwirtschaftl. Zentralbl. **6**, 468.

<sup>38</sup>) Milchwirtschaftl. Zentralbl. **7**, 395.

<sup>39</sup>) Z. f. Fleisch- u. Milchhygiene **22**, 115.

<sup>30</sup>) Z. f. Spiritus-Ind. **33**, 588 (1910); diese Z. **24**, 1577.

<sup>31</sup>) Z. f. landw. Vers.-Wes. Österr. **14**, 214; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1317.

<sup>32</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **21**, 23; diese Z. **24**, 370.

<sup>33</sup>) Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **21**, 129; diese Z. **24**, 561.

<sup>34</sup>) Landw. Vers.-Stat. **24**, 183; diese Z. **24**, 711.

<sup>35</sup>) Landw. Vers.-Stat. **24**, 250.

sehr zeitgemäß war, zu prüfen, ob Konservierungsmittel eine Beeinflussung dieser Reaktion, sei es im positiven oder negativen Sinne, bedingen können. Es ergab sich, daß Kaliumdichromat rohe Milch vorzutäuschen vermag, wenn abgekochte Milch vorliegt, und daß Wasserstoffsuperoxyd umgekehrt abgekochte Milch vortäuschen kann, wenn rohe Milch vorliegt.

Untersuchungen über den Frischezustand von Milch haben ferner noch angestellt Fendler und Borkel<sup>46)</sup> unter Benutzung der Alkoholprobe und des Säuregrades, sowie Morres<sup>47)</sup> mittels derselben Kriterien, sowie der Alizarolprobe<sup>48)</sup>, die einen Anhalt nicht nur über den Grad, sondern auch über die Art der Milchzersetzung gibt.

Wenn auch manche der vorstehend mitgeteilten Forschungsergebnisse noch nicht genügend sichergestellt sind, so gewähren sie doch in ihrer Gesamtheit einen Einblick über die Richtung, in der sich zurzeit die wissenschaftliche Arbeit zur Erforschung der Eigenschaften der Milch und zur Nutzbarmachung derselben für eine auf hygienischer Grundlage beruhende Beurteilung der Milch bewegt.

Wiegnér<sup>49)</sup> hat sich mit kolloidchemischen Studien an der Milch beschäftigt und gelangt zu dem Schluße, daß die Serumverfahren (Bestimmung der Lichtbrechung und der Dichte des Milchserums) wertvoll zum Nachweise etwaiger Wässerung sein werden, weil die fett- und caseinfreie Trockenmasse des Serums den Gesetzen für echte Lösungen unterliegt, und diese hochdispersen Bestandteile nur sehr geringe Gehaltschwankungen erleiden. Ackermann<sup>50)</sup> erörtert die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der Dichte des Milchserums unter Hinweis auf die Arbeiten Wiegners (l. c.). Richmon<sup>51)</sup> hat die Genauigkeit geprüft, mit der die Aldehydtitration der Milchproteine erfolgt, und glaubt, eine gewisse Abhängigkeit der Aldehydzahl vom Alter der Milch feststellen zu können. Tillmans<sup>52)</sup>, sowie Tillmans und Splittgerber<sup>53)</sup> haben ein colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Salpetersäure in Milch mittels Diphenylaminschwefelsäure ausgearbeitet. Hager<sup>54)</sup> liefert Beiträge zur Kenntnis und Beurteilung von Ziegenmilch.

Burr<sup>55)</sup> liefert einen Beitrag zur Zusammensetzung und Beurteilung von Trockenmilchpräparaten; die Haltbarkeit und volle Löslichkeit solcher Präparate scheint durch zurzeit noch unbekannte Eigenschaften der Trockenmilch

<sup>46)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **21**, 477; diese Z. **24**, 1097.

<sup>47)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **22**, 459; diese Z. **24**, 2411.

<sup>48)</sup> Morres, Milchwirtschaftl. Zentralbl. **7**, 441.

<sup>49)</sup> Milchwirtschl. Zentralbl. **7**, 534.

<sup>50)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **22**, 405; diese Z. **24**, 2411.

<sup>51)</sup> Analyst **36**, 9; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1159; diese Z. **24**, 174.

<sup>52)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **20**, 676; diese Z. **24**, 314.

<sup>53)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **22**, 401; diese Z. **24**, 2377.

<sup>54)</sup> Milchwirtschaftl. Zentralbl. **7**, 19.

<sup>55)</sup> Milchwirtschaftl. Zentralblatt **7**, 118.

stark beeinflußt zu werden, und es scheint gegenwärtig kaum Milchpulver zu geben, die als gut bezeichnet werden müssen. Ballner und Ritter von Stockert<sup>56)</sup> haben mittels des Komplementbindungsverfahrens festgestellt, daß die Eiweißkörper der Trockenmilch sich wie jene der nativen Milch verhalten. — Wenn man bedenkt, daß Verfahren zur Herstellung von Trockenmilch schon seit Jahren bestehen, und welchen Wert einwandfreie derartige Erzeugnisse für den Verbraucher haben können, und wie vorteilhaft eine derartige Verwertung allein der Magermilch für die Milchproduzenten sein würde, so gibt die Tatsache, daß trotzdem Trockenmilchpräparate auf dem Nahrungsmittelmarkt noch keine Rolle spielen, allerdings zu dem Schlusse Anlaß, daß der Herstellung solcher Erzeugnisse, wie auch Burr (l. c.) anführt, noch Schwierigkeiten entgegenstehen, die ein allgemein aufnahmefähiges Erzeugnis noch nicht entstehen lassen; dagegen scheint Trockenmilch in erheblichen Mengen zur Herstellung von Nahrungsmitteln, wie Milchschnellkost u. a., bereits Verwendung zu finden.

Von Arbeiten über Käse seien genannt diejenige von Laskowsky<sup>57)</sup>, der den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Milch und des daraus gewonnenen Käses erforscht hat, ferner von Burr und Berberich<sup>58)</sup>, welche eine Monographie über die Schafmilchwirtschaft mit eingehender Berücksichtigung der verschiedenen Arten Schafkäse geben. Frangoopol<sup>59)</sup> gibt Analysen rumänischen Schafkäses, und Hink<sup>60)</sup> berichtet über den mineralischen Überzug, mit dem Gorgonzola käse häufig beim Reifen versehen wird, und der von der natürlichen Rinde dieser Käse wohl zu unterscheiden ist.

(Schluß folgt.)

### Ein modifizierter Soxhlet-Extraktionsapparat mit Destillationsvorrichtung.

Von Dipl. Ing. FRITZ FRIEDRICHs,  
Cornell University, Ithaca, N. Y.

(Eingeg. 20./8. 1912.)

Eine Unbequemlichkeit der üblichen stationären Extraktionsapparate ist, daß der Kühler zugleich als Verschluß des Extraktionskörpers dient, also bei jeder neuen Beschickung abgenommen werden muß, weshalb es unmöglich ist, den Kühler fest mit der Wasserleitung zu verbinden. Ein weiterer Nachteil ist die Erfordernis eines besonderen Destillierapparates zur Wiedergewinnung des Extraktionsmittels.

Beide Nachteile vermeidet in einfachster Weise nebenstehende Konstruktion. Sie unterscheidet sich von der gebräuchlichen Form hauptsächlich dadurch, daß bei ihr der Kühler exzentrisch angebracht ist. Durch diese Anordnung ist ein gesonderter Verschluß des Extraktionskörpers und die Anbringung einer einfachen Destilliervorrichtung ermöglicht. Der Verschluß des Extraktionsraumes A ist als

<sup>56)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **22**, 648.

<sup>57)</sup> Milchwirtschaftl. Zentralbl. **7**, 545.

<sup>58)</sup> Milch-Ztg. **40**, 95.

<sup>59)</sup> Milchwirtschaftl. Zentralbl. **7**, 289.

<sup>60)</sup> Analyst **36**, 61; Chem. Zentralbl. 1911, I, 1149; diese Z. **24**, 174.