A. Allgemeiner Teil.

I. Physikalische Methoden.

Physikalische Methoden zur Prüfung und Wertbestimmung von Nahrungs- und Genussmitteln sind vielfach in Gebrauch und unterstützen die hierzu in Anwendung kommenden chemischen Methoden auf das beste. So ist zur Kennzeichnung einer Reihe von Nahrungs- und Genussmitteln die Bestimmung des spezifischen Gewichtes unerlässlich. Des weiteren werden der Aggregatzustand (Zäh- oder Dünnflüssigkeit flüssiger Substanzen) und die Veränderungen desselben (Feststellung des Schmelzpunktes fester Körper, des Erstarrungs- und Siedepunktes flüssiger Körper) für die Wertbestimmung herangezogen. Bei Fettsubstanzen ist auf die Erhöhung der Temperatur, welche jene beim Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure erfahren, Gewicht gelegt worden. Endlich gehören das Mikroskop, der Polarisationsapparat, das Spektroskop und die Centrifuge zu den unentbehrlichen Ausrüstungsgegenständen des Laboratoriums des Nahrungsmittelchemikers. Bei der Untersuchung der Fette, insbesondere der Butter, wird von dem Refraktometer, mit welchem man das Lichtbrechungsvermögen von Flüssigkeiten bestimmt, Gebrauch gemacht.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Unter spezifischem Gewicht eines festen oder eines flüssigen Körpers wird das Verhältnis seines absoluten Gewichtes zu dem Gewichte eines gleich grossen Volums Wasser verstanden. Das absolute Gewicht eines Körpers ist sein Gewicht in Luft oder im leeren Raum.

Unter spezifischem Gewicht eines Gases versteht man das Verhältnis seines absoluten Gewichtes zu dem Gewicht eines gleich grossen Volums Luft.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0020-1

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten geschieht entweder mit dem Pyknometer, Aräometer, dem Pykno-Aräometer oder der Mohr'schen Wage. In Abb. 1, 2, 3, 4 sind vier verschiedene Formen Pyknometer veranschaulicht. Man ermittelt bei einer bestimmten Temperatur (15 ° C. oder 17,5 ° C.) das Gewicht Wasser (w), welches das Pyknometer aufzunehmen vermag, und nach dem Austrocknen des Gefässes das gleiche Volumgewicht der zu prüfenden Flüssigkeit (f). Durch Division $\frac{f}{w}$ erfährt man das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit.



Abb. 1. Pyknometer.



Abb. 2. Pyknometer nach Reischauer mit sehr engem Halse, mit eingeschliffenem Stöpsel und Fülltrichter.

Die Aräometer bestehen aus Hohlcylindern aus Glas, die zur Herstellung einer stabilen Lage unten eine Quecksilberkugel, die zugleich das Quecksilbergefäss für ein Thermometer sein kann, tragen. Der Hohlcylinder endet nach oben in eine dünne, lange, oben geschlossene Glasröhre, die Spindel, die im Innern mit einer Papierskala versehen ist. Das Aräometer taucht um so tiefer in eine Flüssigkeit ein, je niedriger ihr spezifisches Gewicht ist. Diese Thatsache ist dadurch bedingt, dass der Auftrieb (oder der scheinbare Gewichtsverlust) eines in eine Flüssigkeit eintauchenden Körpers gleich dem Gewichte eines gleichgrossen Volums der Flüssigkeit ist (Archimedisches Prinzip). Die Zahl der Skala, bis zu welcher das

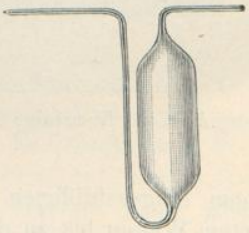


Abb. 3. Pyknometer nach Ostwald.

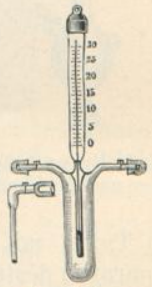


Abb. 4. Pyknometer nach Sprengel mit eingeschmolzenem, in $^1/_5$ ° C. geteilten Thermometer und Füllröhre.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0021-6

Aräometer in die Flüssigkeit eintaucht, zeigt das spezifische Gewicht derselben an.

Das Pykno-Aräometer nach Eichhorn (s. Abb. 5) stellt eine Vereinigung des Pyknometers und Aräometers dar. Es befindet sich bei diesem Apparat über der Quecksilberkugel ein zu einer Kugel aufgeblasener und mit einem Tubus versehener Hohlraum. Füllt man den letzteren mit destilliertem Wasser und verschliesst



Abb. 5. Pykno-Aräometer nach Eichhorn.

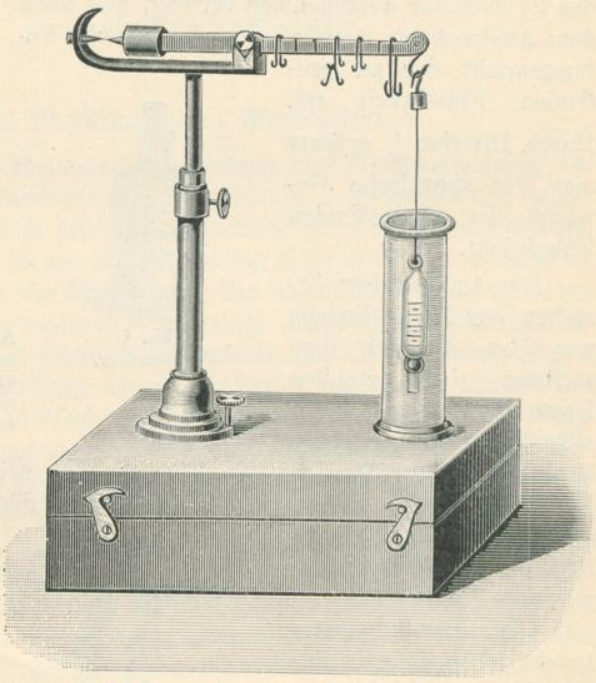


Abb. 6. Einarmige Mohr-Westphal'sche Wage.

den Tubus mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, so sinkt der Apparat in destilliertem Wasser bis zu der oben oder unten an der Skala befindlichen Marke 1 ein. Füllt man den Hohlraum mit anderen Flüssigkeiten, so wird der Apparat, in destilliertes Wasser eingesenkt, entweder steigen oder sinken, je nachdem das spezifische Gewicht der Flüssigkeit leichter oder schwerer als Wasser ist. Das zu ermittelnde spezifische Gewicht ersieht man durch Ablesen an der Skala.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0022-2

Die Einrichtung und der Gebrauch der Mohr'schen oder der einarmigen Mohr-Westphal'schen Wage, von welcher Abb. 6 und 7 zwei verschiedene Konstruktionen veranschaulichen, dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. In Abb. 6 ist das Thermometer, welches die Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit anzeigt, mit dem Senkkörper verbunden. Bei dem in Abb. 7 wiedergegebenen Apparat wird die Temperatur der Flüssigkeit durch ein seitlich eintauchendes Thermometer von eigenartiger Form gemessen.

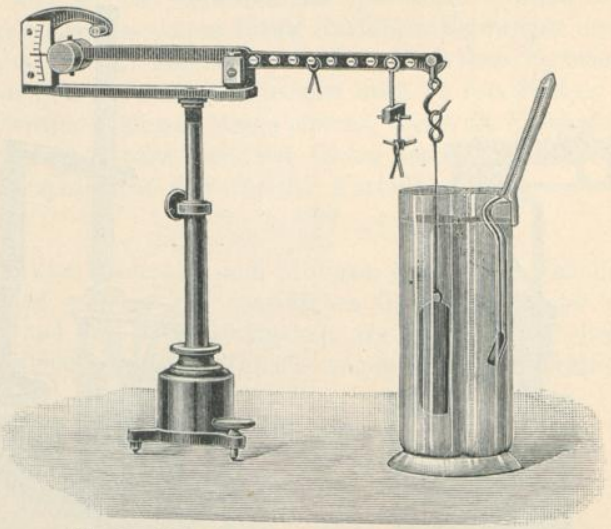


Abb. 7. Einarmige Mohr-Westphal'sche Wage.

Von der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper wird bei der Nahrungsmittelbeurteilung nur in wenigen Fällen Gebrauch gemacht. Es geschieht z. B. bei der Wertabschätzung der Kartoffeln, deren spezifisches Gewicht in direkter Proportion zu dem Stärkemehlgehalt jener steht. Ein technisch anwendbares Verfahren zur annähernden Feststellung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln wird daher auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes derselben gegründet. Hierzu bedient man sich zweier Apparate, entweder der Kartoffelwage von Reimann (s. Abb. 8) oder des Kartoffelprüfungsapparates von Stohmann (s. Abb. 9).

Mit der Reimann'schen Kartoffelwage (Abb. 8) bestimmt man

zunächst das Gewicht der Kartoffeln in dem Behälter *b*, welcher in der Luft schwebt, hierauf in dem Behälter *a*, welcher in Wasser eintaucht, und dividiert das erstere Gewicht durch das letztere.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Stohmann'schen Kartoffelprüfungsapparat (Abb. 9) verfährt man, wie folgt: Der 3—4 Liter fassende Glascylinder wird genau vertikal gestellt und sodann mit destilliertem Wasser von 15° C. gefüllt, dass die Oberfläche des letzteren mit der Spitze eines in das Gefäss

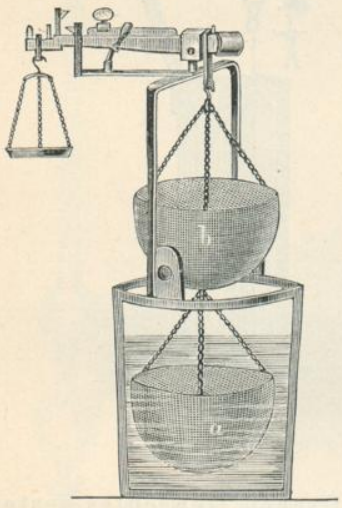


Abb. 8. Kartoffelwage nach Reimann.

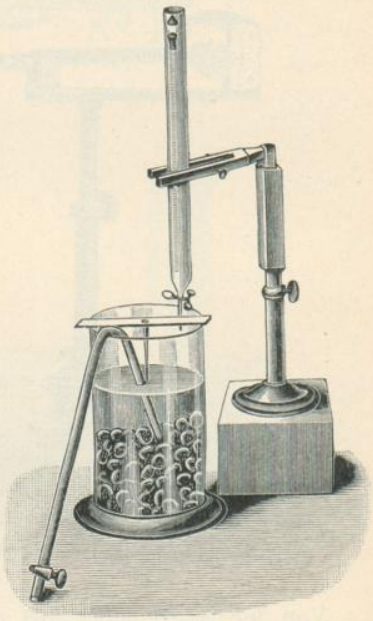


Abb. 9. Kartoffelprüfungsapparat nach Stohmann.

gehängten Zeigers genau zusammenfällt. Man führt dies aus, indem man zunächst eine grössere Menge Wasser in den Behälter giesst, bis der gewünschte Wasserstand nahezu erreicht ist, und nun durch Zutropfen aus einer Bürette die genaue Einstellung bewirkt. Hierauf bestimmt man das absolute Gewicht einer Menge sorgfältig gereinigter und abgetrockneter Kartoffeln, lässt mittels des Hebers annähernd eine solche Menge Wasser aus dem Gefäss fliessen, als dem Gewicht der Kartoffeln entspricht, und bringt die Kartoffeln vorsichtig, ohne dass Wasser hierbei verspritzt, in den

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0024-4

Behälter. Das darin noch befindliche Wasser wird in demselben ansteigen, ohne jedoch die Spitze des Zeigers völlig zu erreichen. Um die Spitze mit der Wasseroberfläche wieder sich berühren zu lassen, muss man daher aus der Bürette noch eine gewisse Menge Wasser zufliessen lassen. Diese Menge Wasser zieht man von der mit dem Heber abgelassenen Wassermenge ab und dividiert mit dieser Zahl, welche dem Gewicht des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers entspricht, in das absolute Gewicht der Kartoffeln. Man erfährt hierdurch das spezifische Gewicht derselben.

Angenommen es wären 1050 g Kartoffeln abgewogen und 1 Liter Wasser (= 1000 g) abgelassen worden. Nach dem Einbringen der Kartoffeln in den Behälter hätte man noch 55 ccm Wasser aus der Bürette wieder zufliessen lassen müssen, damit die Flüssigkeitsoberfläche in dem Apparat mit der Spitze des Zeigers sich berührte, so ist das spezifische Gewicht der Kartoffeln:

$$\frac{1050}{1000-55} = \frac{1050}{945} = 1{,}111.$$

Märcker, Behrend und Morgen haben eine Tabelle ausgearbeitet, in welcher die spezifischen Gewichte mit der Trockensubstanz und dem Stärkemehlgehalt der Kartoffeln verglichen sind. Einige Zahlen aus dieser Tabelle mögen dies näher erläutern. Es entspricht:

Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.	
1,080	19,7	13,9	
1,090	21,8	16,0	
1,100	24,0	18,2	
1,110	26,1	20,3	
1,111	**26,3**	**20,5**	(siehe oben!)
1,120	28,3	22,5	
1,130	30,4	24,6	
1,140	32,5	26,7	
1,150	34,7	28,9	
1,159	36,6	30,8.	

Flüssigkeitsgrad von Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten besitzen einen verschiedenen Flüssigkeitsgrad. Einige sind zähflüssig, andere dünnflüssig. Das zeigt sich, wenn man eine Flüssigkeit aus einem engen Röhrchen unter gleichen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0025-9

Fliessbedingungen, d. h. bei gleicher Anfangsdruckhöhe und gleicher Temperatur austreten lässt. Die zähflüssigen Flüssigkeiten werden unter gleichen Bedingungen eine längere Zeit nötig haben, um aus dem sie enthaltenden Gefäss auszufliessen als die dünnflüssigen. Indem man daher die Ausflusszeiten bestimmt, gelangt man zu einem Vergleich der Flüssigkeiten hinsichtlich ihres verschiedenen Flüssigkeitsgrades.

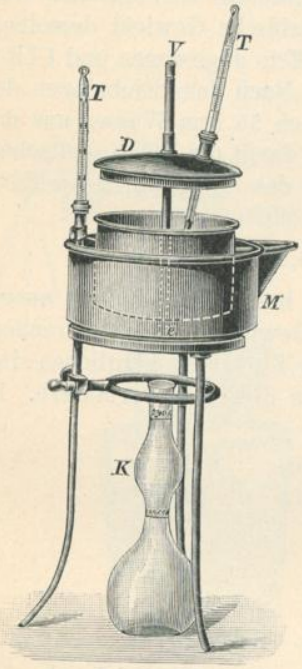


Abb. 10. Viscosimeter nach Engler.

Man benutzt den verschiedenen Flüssigkeitsgrad zur Wertbestimmung der Mineralschmieröle ganz allgemein, aber auch in der Nahrungsmittelchemie hat man vorgeschlagen, die Ausflussgeschwindigkeit gewisser flüssiger Nahrungs- oder Genussmittel bei der Wertschätzung derselben zu berücksichtigen. Das ist bis jetzt bei der Milch und dem Bier geschehen. Wenn auch diese Methode, wenigstens zur Zeit noch, eine geringe Bedeutung beansprucht, so sollen dennoch an dieser Stelle die beiden wichtigsten Apparate kurz erläutert sein, welche für derartige Bestimmungen benutzt werden.

Der besonders bei der Beurteilung der Mineralschmieröle angewendete Apparat ist das Engler'sche Viscosimeter (Abb. 10). Das in die Kasserole *M*, welche je nach Bedarf mit Wasser oder hochsiedendem Mineralöl gefüllt wird und als Heizbad dient, eingesetzte Ausflussgefäss hat bei *e* das aus Platin bestehende Ausflussröhrchen. Dieses wird vor der Füllung mit dem Öl mit dem hölzernen, durch den Gefässdeckel *D* geführten Stift *V* verschlossen. Durch den Gefässdeckel ist das in das Öl eintauchende Thermometer *T'* geführt und in das Heizbad *M* taucht ein zweites Thermometer *T* ein. Der Apparat steht auf einem Dreifuss, an dessen einem Fuss ein Heizring befestigt ist. Der Messkolben *K*, welcher zum Auffangen und Messen des ausfliessenden Öles dient, trägt bei 200 und 240 ccm Marken.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0026-5

Als Flüssigkeitsgrad wird der Quotient aus Ausflusszeit von 200 ccm Öl bei der Versuchswärme und der Ausflusszeit von 200 ccm Wasser bei 20° bezeichnet.

(Vergl. D. Holde, die Untersuchung der Schmiermittel etc. Berlin, Julius Springer 1897.)

Der zweite, hier zu erwähnende Apparat ist das von N. Wender konstruierte Fluidometer (Abb. 11.)

Dieser Apparat bildet ein kommunizierendes Gefäss, dessen beide Schenkel *a* und *b* durch eine Kapillare mit einander verbunden sind. Der längere Schenkel a, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, fasst 20 ccm. Mit diesem längeren Rohre ist durch die Uförmig gebogene, 20 cm lange Kapillare der kürzere Schenkel b verbunden, der einen lichten Durchmesser von ca. 5 mm besitzt und 2 ccm fasst, die in 20 Teile geteilt sind. Das obere Ende dieses schmalen Rohres ist zu einer Kugel aufgeblasen, an deren Fortsetzung ein mit einem Chlorcalciumrohr versehenes Gummigebläse angebracht ist. Zur Erzielung einer einheitlichen Temperatur wird der Glasapparat mit Hilfe einer leichten Blecharmatur in ein regulierbares Wasserbad gehängt. Die Untersuchung wird in der Weise ausgeführt, dass man die Flüssigkeit mit Hilfe eines kleinen Trichters in den Schenkel *a* bringt, nachdem man vorher den Glashahn gesperrt hat. Sobald die Flüssigkeit genau die Marke 20 erreicht hat, wird der Trichter entfernt und das Rohr mit einem Chlorcalciumaufsatz verschlossen. Öffnet man jetzt den Glashahn *d*, so wird die Flüssigkeit das Bestreben zeigen, sich in beiden Schenkeln gleich hoch zu stellen und langsam durch die Kapillare in den schmaleren

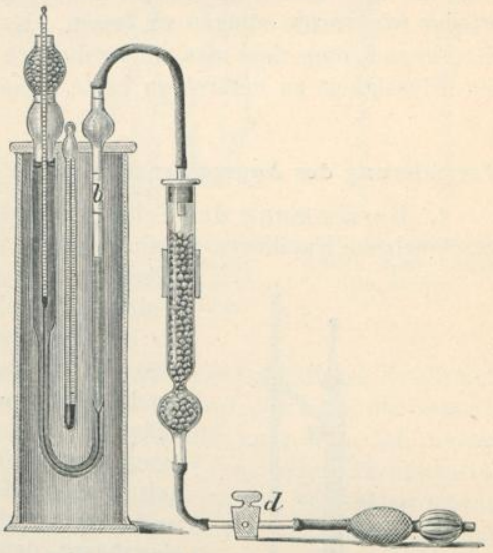


Abb. 11. Fluidometer nach N. Wender.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0027-1

Schenkel *b* hinüberzufliessen. Hat sie daselbst den ersten Teilstrich erreicht, dann beobachtet man den Stand des Sekundenzeigers einer Uhr, die man neben dem Apparat liegen hat, und notiert die Anzahl Sekunden, die verstrichen sind, bis der untere Meniskus der Flüssigkeit genau mit irgend einem beliebigen Teilstrich zusammenfällt. Je zäher die Flüssigkeit ist, desto mehr Sekunden werden zum Durchströmen derselben Strecke erforderlich sein. Um den Versuch beliebig oft zu wiederholen, hat man nur nötig, mit Hilfe des Gebläses Luft in das schmalere Rohr hineinzupressen und so die Flüssigkeit bis zum ersten Teilstriche hinunterzudrücken, um sie dann wieder wie vorhin steigen zu lassen. Es lässt sich auf diese Weise der Versuch, ohne dass man ein Verdunsten oder eine Verunreinigung der Flüssigkeit zu befürchten hätte, leicht kontrollieren.

Veränderung des Aggregatzustandes fester und flüssiger Körper.

1. Bestimmung des Schmelzpunktes. Feine, einseitig zugeschmolzene Kapillaren werden mit ein wenig der Substanz, deren Schmelzpunkt man bestimmen will, beschickt und mittels eines Gummiringes an ein Thermometer derartig befestigt, dass die Substanz neben der Mitte der Quecksilberkugel des Thermometers sich befindet. Das Thermometer wird in einen langhalsigen, mit der Heizflüssigkeit (Wasser oder Schwefelsäure oder Paraffin) zu $^2/_3$ gefüllten Rundkolben locker eingehängt, den man auf dem Drahtnetze über kleiner Flamme erhitzt (s. Abb. 12). Nach Anschütz wird das Thermometer mit der Kapillare in ein Luftbad eingehängt, das sich in einem mit Heizflüssigkeit beschickten Rundkolben befindet (s. Abb. 13).

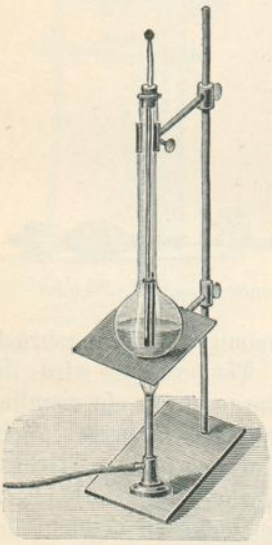


Abb. 12. Bestimmung des Schmelzpunktes.

Kurz vor dem Schmelzen pflegt der Körper etwas zusammenzusintern, um sich dann plötzlich zu verflüssigen. In diesem Augenblick liest man die Temperatur an der Thermometerskala ab und hat somit den unkorrigierten Schmelzpunkt des betreffenden Körpers ermittelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0028-7

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, die sich in eine einseitig geschlossene Kapillare nicht einfüllen lassen, benutzt man beiderseits offene Röhrchen, wie sie Abb. 14 zeigt. Oberhalb der verjüngten Stelle der Glasröhrchen bringt man eine kleine Menge des betreffenden Fettes unter und beobachtet beim Erwärmen im Wasserbade, bei welcher Temperatur das Fett flüssig wird und herunter- oder zusammenläuft.

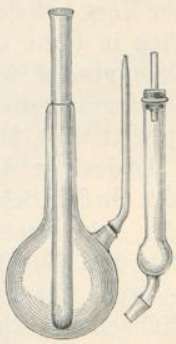


Abb. 13. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach Anschütz.



Abb. 14. Schmelzpunkt-Bestimmung von Fetten.

2. Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fetten und Fettsäuren. Man füllt ein 10—12 cm hohes, 1,5—2 cm weites dickwandiges Reagenzglas zu $^2/_3$ mit Fett, beziehentlich dem Fettsäuregemisch, schmilzt durch Einsenken des Glases in heisses Wasser die Substanz zu etwa $^2/_3$, unterbricht hierauf das Erwärmen und rührt mit einem Thermometer um, worauf sich meist die Gesamtmenge des Fettes verflüssigt. Anderenfalls muss man von neuem erwärmen. Man rührt nun mit dem in $^1/_5{}^0$ geteilten Thermometer die Substanz so lange, bis eine Krystallisation sich bemerkbar macht. Die Temperatur, die stetig gesunken ist, steigt dann plötzlich wieder um wenige Teilstriche an und bleibt einige Zeit auf diesem Punkte (dem Erstarrungspunkte) stehen, um dann von neuem zu fallen. Es erweist sich als zweckmässig, die Temperatur des verflüssigten Fettes nur allmählich fallen zu lassen, aus welchem Grunde man das Reagenzglas in ein langsam erkaltendes Wasserbad einhängt.

Für die zolltechnische Untersuchung des Talges hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 2. Juni 1892 folgende Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Talg festgesetzt: Man benutzt hierzu den umstehenden Apparat (Abb. 15.) Die Figur stellt die hintere Hälfte desselben nach Entfernung der vorderen durch einen senkrechten Schnitt dar. Der Apparat besteht aus einem mit Klappendeckel versehenen viereckigen Kasten

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0029-5

von Buchenholz von 70 mm lichter Weite, 144 mm lichter Höhe und 9 mm Wandstärke, einem Glaskolben, dessen Kugel einen Durchmesser von 49—51 mm hat, und einem in dem Hals des Kolbens eingeschliffenen Thermometer. In der Mitte des Bodens des Kastens ist ein 22 mm hoher Kork befestigt; derselbe hat eine kleine Vertiefung in Form einer Kugelschale, in welche der Kolben gesetzt wird. Wenn das in den Kolbenhals eingeschlossene Thermometer in den Schliff eingesetzt wird, fällt der Mittelpunkt seiner Kugel mit demjenigen der Kugel des Kolbens in einen Punkt. In dem Schliff des Thermometers ist parallel zu der Achse eine Rinne angebracht, so dass die Luft in dem Kölbchen über dem Fette immer unter dem Druck der Atmosphäre steht, wenn man die Schliffflächen rein hält. Werden die beiden Klappen, welche den Deckel des Kastens bilden, heruntergelassen und in dieser Lage durch zwei Haken befestigt, so halten sie das Thermometer, welches eine Durchbohrung in der Mitte des Deckels gerade ausfüllt, und mit ihm den Kolben in der richtigen Lage fest. Der Hals des Kolbens ist unten etwas erweitert (25 mm weit), damit die Kugel beim Erkalten des Fettes sicher voll bleibt, wenn man das flüssige Fett bis zu der Marke am Halse, etwa 10 mm über der Kugel, eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünne Teil des Thermometers 5 mm und der Schliff 12 mm. Die Teilung des Thermometers geht bis 75°C. in $^1/_5$ Graden, die Thermometerröhre hat aber ein etwas grösseres Reservoir, so dass das Thermometer bis zu 120°C. erhitzt werden kann, ohne zu platzen.

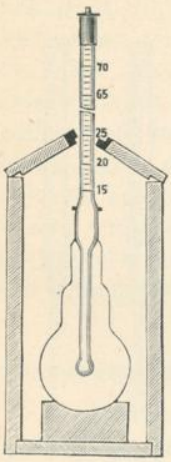


Abb. 15. Bestimmung des Erstarrungspunktes von Talg.

Das Verfahren der Feststellung des Erstarrungspunktes, welches etwa 2 Stunden Zeit in Anspruch nimmt, ist folgendes:

Man bringt 150 g Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Fettes in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie nach dem Eintritt der Schmelzung noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade stehen und füllt alsdann aus der aussen abgetrokneten Schale Fett in das Kölbchen des Apparates bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem der Schliff, wenn nötig, abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0030-6

wenn das Thermometer auf 50°C. gesunken ist, an, den Stand des Quecksilberfadens mit Zwischenräumen von 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben.

Bei hartem Talg fängt der Quecksilberfaden nach einiger Zeit an, langsam zu fallen, bleibt wenige Minuten stehen, steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Bei weichem Talg fängt der Quecksilberfaden nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste, sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand giebt den Erstarrungspunkt an.

3. Bestimmung des Siedepunktes. Man benutzt hierzu die bekannten Fraktionskölbchen (Abb. 16.) Man füllt diese zur Hälfte mit der Flüssigkeit oder dem festen Körper, deren Siedepunkt bestimmt werden soll. Nachdem man ein Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen derart eingeführt hat, dass die Quecksilberkugel unterhalb der Abflussöffnung des Kölbchens sich befindet, erwärmt man letzteres mit einer kleinen Flamme und liest die Temperatur an der Thermometerskala ab, wenn bei ruhigem Sieden eine gleichmässige Destillation vor sich geht. Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten verbindet man das Abflussrohr mit einem Liebig'schen Kühler, bei hoch siedenden Flüssigkeiten mit einem längeren, weiten Glasrohr.

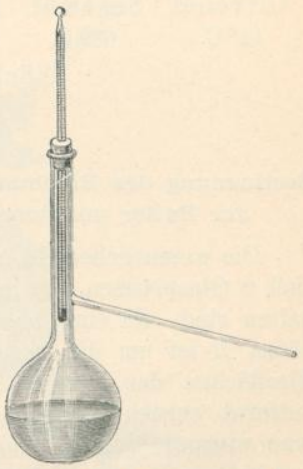


Abb. 16. Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes.

Temperaturerhöhung durch Mischen von Fetten mit konzentrierter Schwefelsäure nach Maumené.

Die trocknenden Öle erwärmen sich beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure stärker, als die nicht trocknenden Öle. Man kann daher, wenn man unter den gleichen Bedingungen, d. h. mit den gleichen Mengen Öl und konzentrierter Schwefelsäure

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0031-2

von derselben Anfangstemperatur, sowie mit demselben Gefässe arbeitet, durch Messen der Temperatur vergleichbare Resultate erzielen. Man erhitzt die zu verwendende Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde auf 320°C., lässt unter dem Exsikkator erkalten und füllt die Säure sofort in eine Flasche.

Zwecks Ausführung dieser Probe bringt man in ein kleines Becherglas 10 ccm obiger Schwefelsäure zu 50g Öl, rührt mit einem Thermometer rasch und so lange um, bis das Quecksilber wieder zu sinken beginnt. Dann liest man ab und zieht die Anfangs-Temperatur von der erhöhten ab.

Maumené hat z. B. folgende Temperaturerhöhungen beobachtet:

Olivenöl	Sesamöl	Rüböl	Mandelöl	Nussöl	Leinöl
42°C.	68°C.	57°C.	53,5°C.	101°C.	133°C.

Schweineschmalz
39,0°C.

Bestimmung des Brechungsvermögens von Fetten, insbesondere der Butter mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer.[1])

Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers (vergl. Abb. 17) sind 2 Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so dass die beiden freien Glasflächen der Prismen auf einander gelegt und von einander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; lässt man warmes Wasser hindurchfliessen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse *A* ist eine Metallhülse für ein Thermometer angesetzt, dessen Quecksilbergefäss bis in das Gehäuse *A* reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingeteilte Skala angebracht ist; *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Abb. 18 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer *T* und einem sogenannten Thermoregulator *L* mit Gasbrenner *B* versehen. Der Rohrstutzen über *HK* steht durch einen Gummischlauch mit einem $^1/_2$ bis 1 m höher stehenden Gefässe mit kaltem Wasser

1) Nach der vom Bundesrat 1898 erlassenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen."

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0032-8

(z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. Vor Anheizung des Kessels lässt man ihn durch Öffnen des Quetschhahnes voll Wasser fliessen, schliesst dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück *G* mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei *B*. Durch Drehen an der Schraube *P* reguliert man den Gaszufluss zu dem Brenner *B*

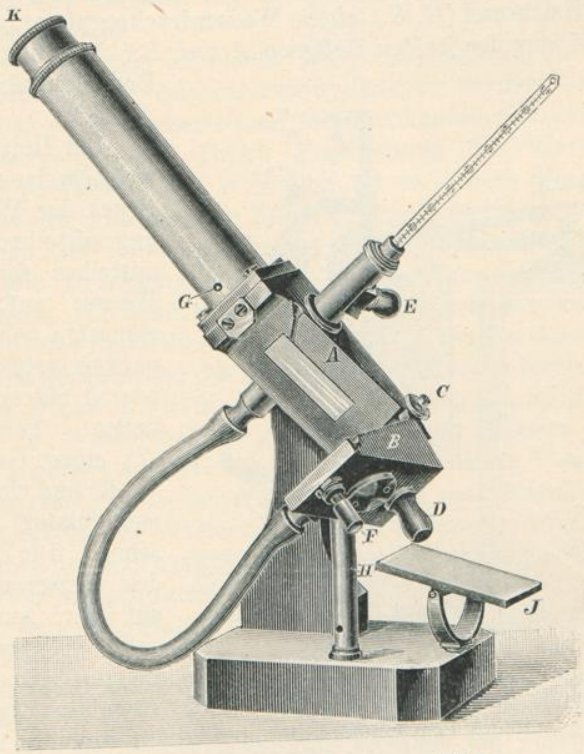


Abb. 17. Butterrefraktometer nach Zeiss.

ein- für allemal in der Weise, dass die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Einrichtung kann man auch derart verfahren, dass man das hochstehende Gefäss mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke *D* des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das

Prismengehäuse fliessen lässt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefässe bis auf 40° gesunken ist, muss es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Die Benutzung der nachstehend beschriebenen und in den beiden Abbildungen 18 und 19 skizzierten Anordnung[1]) macht das Vorhandensein von Gas- und Wasserleitung erforderlich. Die ganze Anordnung setzt sich zusammen aus dem vorstehend genannten Heizkessel (*H. K.*), einem Wasserdruckregulator (*W. D. R.*), bestehend aus den beiden Gefässen *A* und *B* (Abb. 19) und einem Doppelwegehahn (*D. W. H.*).

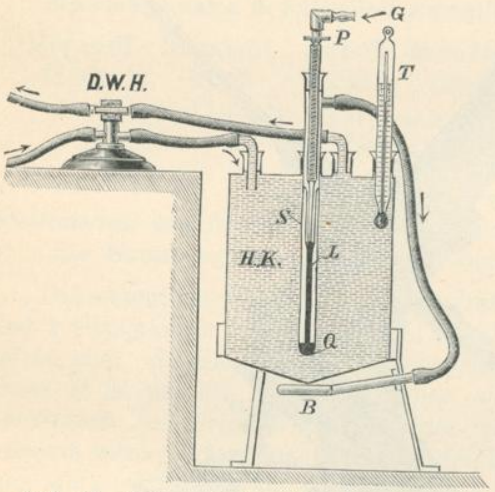


Abb. 18. Heizvorrichtung für das Zeiss'sche Butterrefraktometer.

Der Heizkessel, in welchem das durch den Druck der Wasserleitung mittelbar oder unmittelbar fortbewegte Wasser auf die gewünschte höhere Temperatur gebracht wird, ist mit einem gewöhnlichen Thermometer (*T*), einem Gasbrenner (*G. B.*) und einem Thermoregulator (*S*) versehen. Die Wirkung des letzteren beruht auf der Ausdehnung einer grösseren Luftmenge (*L* in Abb. 18), durch welche das in dem unteren Teil des Regulators befindliche Quecksilber *Q* (ein ccm Quecksilber genügt zur Füllung) innerhalb der das Gaszuleitungsrohr einschliessenden Kapillare in die Höhe gehoben wird.

Die Handhabung des Heizkessels geschieht in der Weise, dass man das Wasser zuerst auf ca. 50° C. erwärmt, dann den Thermoregulator durch Drehen an *P* auf kleine Flammen einstellt und hierauf das Wasser durchlaufen lässt. Die Temperatur fällt dann rasch um ca. 15° — mehr oder weniger je nach der Durchfluss-

1) Vergl. Apoth. Ztg. 1898. No. 53 und 54.

geschwindigkeit des Wasserstromes — und nähert sich langsam einem für längere Zeit anhaltenden nahezu konstanten Wert. Um die für Butter- und Schweinefettuntersuchungen geeignete Temperatur zu erreichen, ist die Geschwindigkeit des Wasserstroms so zu regulieren, dass in der Minute etwa 200 ccm Wasser fortbewegt werden. Bei unveränderter Geschwindigkeit des Wasserstromes ist die angenäherte Konstanz der Temperatur meist schon nach 5 bis 10 Minuten erreicht.

Die bei direktem Anschluss des Heizkessels an die Wasserleitung vorhandenen Temperaturschwankungen werden vorwiegend durch die in einer Wasserleitung stets vorhandenen Druckschwankungen hervorgerufen. Durch Einschaltung des Wasserdruckregulators (Gefässe *A* und *B* in Abb. 19) wird diese Störung vollständig beseitigt, da derselbe die Möglichkeit bietet, einen für beliebig lange Zeit vollkommen unveränderlichen Druck zu erzeugen, an dem alle Druckschwankungen in der Wasserleitung spurlos vorübergehen. Die Geschwindigkeit des Wasserstromes kann durch eine veränderte Einstellung des am Gefäss *A* angebrachten Hahnes, sowie durch Veränderung des Höhenunterschiedes der beiden Niveauflächen in *A* und *B* (Höher- oder Tieferhängen des an der Wand oberhalb des Wasserbeckens zu befestigenden Gefässes *A*) nach Belieben reguliert werden. Die Handhabung dieses Wasserdruckregulators geschieht in der Weise, dass man nach Regulierung der Geschwindigkeit des Wasserstromes den Hahn der Wasserleitung so stellt, dass durch den mittleren, senkrecht herabhängenden Gummischlauch nur ein schwacher Abfluss stattfindet.

Der Doppelwegehahn (*D. W. H.* in Abb. 18) endlich gewährt die Möglichkeit, durch einen einfachen Handgriff den warmen Wasserstrom mit einem kalten vertauschen zu können und ist überall da von Wert, wo es darauf ankommt, sowohl die Lage der Grenzlinie für eine bestimmte Temperatur als auch die Veränderungen zu ermitteln, welche die Lage der Grenzlinie durch die Temperatur erleidet. In der in Abb. 18 gezeichneten Stellung des Hahnes nimmt der Wasserstrom den durch die Pfeile bezeichneten Verlauf. Dreht man den Hahn um 90° nach rechts, so wird jetzt das Wasserleitungswasser direkt, ohne vorher in den Heizkessel zu gelangen, durch das Refraktometer geführt. In den Mittelstellungen des Hahnes folgt ein Teil des Wassers dem einen, ein anderer Teil dem anderen Wege, und das Verhältnis der beiden Teile zu einander ist je nach der Stellung des Hahnes verschieden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0035-5

Für ein gutes Zusammenwirken der ganzen Anordnung ist es notwendig, dass die in dem Heizkessel sich entwickelnden Luftblasen sofort nach ihrem Entstehen durch den Wasserstrom mit fortgeführt werden; im anderen Falle wird durch die ruckweise Fortbewegung der sich ansammelnden Luftblasen die Konstanz der Temperatur

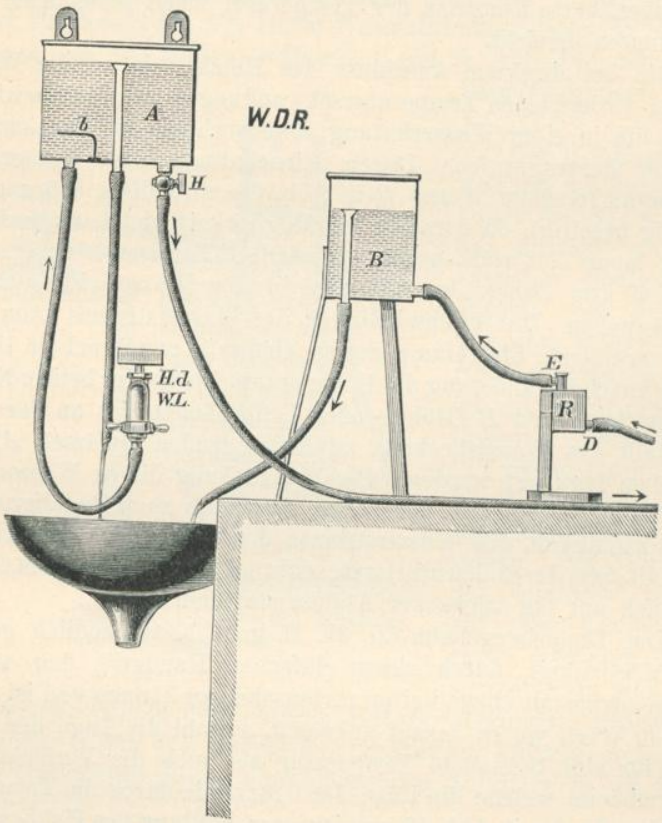


Abb. 19. Wasserdruckregulator für das Zeiss'sche Butterrefraktometer.

besonders bei langsam fliessendem Wasserstrom beeinträchtigt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, den Heizkessel tiefer zu stellen als das Refraktometer und auch die Ausflussöffnung des Refraktometers so anzubringen, dass an keiner Stelle der die einzelnen Apparatteile verbindenden Gummischläuche ein Ansammeln der Luftblasen stattfindet. Macht man die Anordnung so, wie in den Ab-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0036-1

bildungen 18 und 19 skizziert, so werden die Luftblasen, getrieben von ihrem eigenen Auftrieb und von dem in gleicher Richtung sich bewegenden Wasserstrom gleichmässig und ohne jede weitere Störung beseitigt.

Ausser dem in Abb. 18 beschriebenen Heizkessel für die Erwärmung des Wasserstromes wird von C. Zeiss eine für diese Zwecke gut geeignete Hilfsvorrichtung angefertigt. Die Vorzüge derselben sind: leichteres und reinlicheres Experimentieren, grössere Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Erreichung einer konstanten Temperatur, Verwendbarkeit für hohe und niedere Temperaturen und Anwendbarkeit einer Spiritus- oder Petroleumlampe an Stelle der Gasflamme. Die neue Einrichtung ist in Abb. 20 abgebildet und beruht im Wesentlichen auf der (von Prof. van Aubel vorgeschlagenen) Benutzung eines gleichmässig erwärmten, langen Kupferrohres, durch welches das durch den Druck der Wasserleitung mittelbar oder unmittelbar fortbewegte Wasser mit gleichmässiger Geschwindigkeit geleitet wird. Die etwa $3\frac{1}{2}$ m lange „Heizspirale“ ist in dem von den beiden in einander gesteckten Rohren (Abb. 20) gebildeten Zwischenraum untergebracht. Das innere Rohr ist mit einem Kupferboden versehen. Durch denselben werden die Flammengase eines untergestellten Bunsenbrenners (bezw. einer Petroleum- oder Spirituslampe) gleichmässig verteilt und dem Kupferrohr zugeführt. Das obere Ende des Apparates trägt ein grobes Drahtsieb, durch welches die Gase austreten. Auf dasselbe können die Untersuchungsobjekte (Fette etc.) zum Schmelzen, bezw. Vorwärmen gestellt werden.

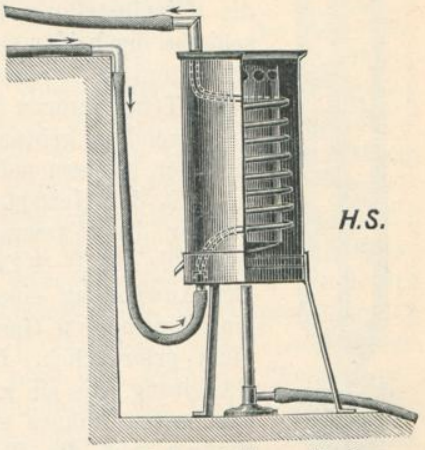


Abb. 20. Heizvorrichtung für das Zeiss'sche Butterrefraktometer.

Die Verbindung der Heizspirale mit dem Refraktometer und dem Wasserdruckregulator (*W. D. R.*) geschieht nach der in den vorstehenden Abbildungen skizzierten Anordnung. Der frühere Doppel-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0037-7

wegehahn kommt ganz in Wegfall. Man stellt die Heizspirale tiefer als das Refraktometer und lässt den kalten Wasserstrom von unten nach oben durch die Spirale laufen. Für die Beobachtung der Luftblasen ist es vorteilhaft, kurze Rohrstücke aus Glas in den Wasserstrom einzuschalten.

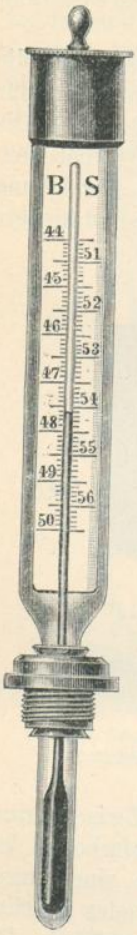


Abb. 21. Thermometer des Zeiss'schen Butterrefraktometers.

Die Anwendbarkeit der Heizspirale erstreckt sich auf Temperaturen von der Wasserleitungstemperatur aufwärts bis ca. 75° C. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, den Wasserstrom nicht zu langsam fliessen zu lassen, die Einstellung auf eine bestimmte Temperatur in erster Annäherung durch die Flammengrösse und die Feineinstellung durch Variieren des Höhenunterschiedes der beiden Gefässe *A* und *B* des Wasserdruckregulators zu bewirken. Werden bei Anwendung sehr hoher Temperaturen (75° und mehr) zwei Heizspiralen in Anwendung gebracht, so sind dieselben nicht hinter einander, sondern neben einander anzuordnen.

Mit der Heizspirale gelingt es leicht, die Temperatur des Wasserstromes für einen längeren Zeitraum bis auf 1—2 Zehntel Grad konstant zu erhalten. Bei Anwendung einer Gasflamme ist die Benutzung eines besonderen Gasdruckregulators im allgemeinen nicht erforderlich. Die Druckschwankungen in der Gasleitung, wie sie z. B. durch das Öffnen eines benachbarten Hahnes entstehen, sind ohne merklichen Einfluss auf die Temperatur des Wasserstromes. Grössere Druckschwankungen machen sich in unliebsamer Weise bemerkbar, so dass in solchen Fällen ein Gasdruckregulator nicht wohl entbehrt werden kann.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter, beziehungsweise Schweineschmalz eingerichtete Einteilung (Abb. 21). An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett, beziehungsweise Schweineschmalz erfahrungsgemäss bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur

kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

α. Aufstellung des Refraktometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebe das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr *K*, sondern die Fussplatte anfasst, und stellt es so auf, dass man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse *B* des Refraktometers (Abb. 17) angebrachte Schlauchstück *D* z. B. mit dem von *D. W. H.* (Abb. 18) ausgehenden Gummischlauch des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück *E* einen Gummischlauch, den man zu einem tieferstehenden leeren Gefäss oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn und lässt aus dem höher gestellten Gefässe Wasser in den Heizkessel fliessen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück *D* (Abb. 17) in das Prismengehäuse *B*, von hier aus durch den in der Abb. 17 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse *A* gedrängt und fliesst durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen *E* und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäss des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluss zu dem Heizkessel so, dass das aus *E* austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfliesst, und dass bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

β. Aufbringung des geschmolzenen Fettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift *F* (Abb. 17.) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann lässt sich die eine Hälfte des Gehäuses (*B*) zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in der in

Abbildung 17 dargestellten Lage fest. Man richtet das Intrument mit der linken Hand so weit auf, dass die freiliegende Fläche des Glasprismas *B* annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrierten Fettes auf die Prismenfläche, verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, dass die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schliesst dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zweck den Teil *B* an *A* an und führt den Stift *F* durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil *B* am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und giebt dem Spiegel eine solche Stellung, dass die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muss. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohrs so ein, dass man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man am Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40^0 umzurechnen, dass für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40^0 zeigt, 0,55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40^0 zeigt, 0,55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refraktometerzahl ab und giebt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44,5 am Thermometer aber $46{,}7^0$ abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes $44{,}5—46{,}7 = -2{,}2$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0040-2

γ. Reinigung des Refraktometers.

Nach jedem Versuch müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig unter Benutzung von etwas Äther.

δ. Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit. Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, lässt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fliessen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muss die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25° Celsius	71,2	19° Celsius	74,9	13° Celsius	78,6
24° „	71,8	18° „	75,5	12° „	79,2
23° „	72,4	17° „	76,1	11° „	79,8
22° „	73,0	16° „	76,7	10° „	80,4
21° „	73,6	15° „	77,3	9° „	81,0
20° „	74,3	14° „	77.9	8° „	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung G (Abb. 17) mit Hilfe des dem Instrument beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen.

Über die Einrichtung und den Gebrauch des Mikroskops, des Spektroskops und der Centrifuge können hier, weil die Be-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0041-8

kanntschaft mit diesen Apparaten bei dem angehenden Nahrungsmittelchemiker vorausgesetzt werden muss, nähere Erörterungen übergangen werden. Der Polarisationsapparat ist in dem Kapitel über die Bestimmung der Kohlenhydrate kurz erläutert worden. Einige andere physikalische Apparate, welche für die spezielle Prüfung gewisser Nahrungsmittel konstruiert und empfohlen worden sind, werden in dem „Besonderen Teil" bei der Besprechung der einzelnen Nahrungsmittel erwähnt werden.

II. Wasserbestimmung.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Nahrungs- und Genussmitteln erweist sich für die Wertschätzung derselben oft von grosser Wichtigkeit. Ob z. B. Mehl einen zu grossen Feuchtigkeitsgrad besitzt, wodurch es dem Verderben mehr ausgesetzt ist, ob der Milch in betrügerischer Absicht Wasser hinzugefügt wurde, ob das Butterfett mit grösseren Mengen Wasser durchknetet war, um das Gewicht künstlich zu vermehren u. s. w. — man erfährt es durch eine Wasserbestimmung.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht meist durch Austrocknen der Nahrungs- oder Genussmittel in passend zerkleinerter Form bei der Siedetemperatur des Wassers, also bei 100° C. In manchen Fällen vollzieht man das Austrocknen bei höherer Temperatur.

Da sehr viele Nahrungs- und Genussmittel aber neben dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe enthalten, die beim Austrocknen bei 100° ebenfalls entweichen oder durch die Wasserdämpfe bei dieser Temperatur mit fortgeführt werden, so wird man in vielen Fällen den Gewichtsverlust, den ein Körper der genannten Art bei 100° erleidet, nicht ausschliesslich auf den Wassergehalt beziehen dürfen. Dennoch ist man darin übereingekommen, diesen Gewichtsverlust als Wasser oder Feuchtigkeitsgehalt in Rechnung zu stellen.

Das Austrocknen der betreffenden Körper ist je nach der Art derselben ein verschiedenes. Sehr wasserreiche Körper (wässerige Lösungen, Milch) wird man zunächst im Wasserbade von dem grössten Teile Wasser durch Abdampfen befreien und ein völliges Austrocknen sodann im Trockenschrank vornehmen. Brot, Käse,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0042-3

fleischige Früchte und dergl. wird man in kleine Stücke zerschneiden und in den Trockenschrank bringen, Butterfett wird man, da beim Erhitzen das geschmolzene Fett auf dem Wasser schwimmt und dieses ein Verdunsten hindert, durch öfteres Umrühren bei der Temperatur des Trockenofens von dem Wasser schneller befreien können. Oft erweist sich ein Durchmischen der auszutrocknenden Substanz mit einem indifferenten Körper, z. B. Sand, von Vorteil, um so in grosser Oberflächenausbreitung das Material zu einer schnelleren Abgabe der Feuchtigkeit veranlassen zu können.

Zum Austrocknen benutzt man die auch bei gewichtsanalytischen Arbeiten gebräuchlichen Trockenkasten oder Trockenschränke.

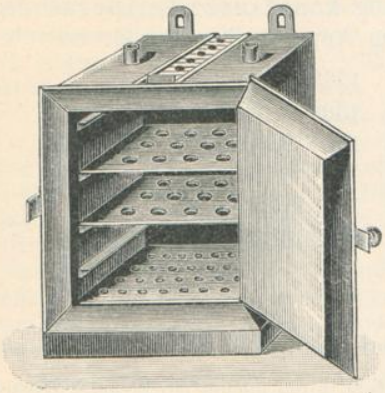


Abb. 22. Trockenkasten mit Luftheizung.

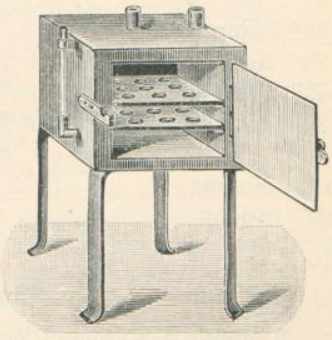


Abb. 23. Trockenkasten mit Wasserheizung.

Abb. 22 zeigt das Bild eines zum Hängen an die Wand geeigneten Trockenkastens, Abb. 23 das Bild eines zum Aufstellen und mit Wasserheizung versehenen Trockenschrankes.

Der letztere ist für das Austrocknen von vielen Nahrungs- und Genussmitteln zu empfehlen, da hierbei die Temperatur durch Unachtsamkeit oder plötzlich eintretenden höheren Gasdruck eine Emporschnellung nicht zeigen kann. Da ferner durch die leitende Wärme die direkt auf dem Eisen- oder Kupferblech des gewöhnlichen Trockenkastens in einem Schälchen befindlichen Gegenstände einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt sind, als sie das in den Trockenkasten gesteckte, in dem Luftraum desselben befindliche Thermometer anzeigt, so kann leicht eine Überhitzung der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0043-9



Abb. 24. Luftbad nach Victor Meyer.

auszutrocknenden Gegenstände geschehen. Es empfiehlt sich, um dem vorzubeugen, die Trockenschale nicht direkt auf das Blech des Ofens zu stellen, sondern auf ein Stückchen Holz oder ein Thondreieck. Ein zweckmässiges Luftbad zur Herstellung konstanter Temperaturen hat Victor Meyer konstruiert. Das aus einem Doppelblech bestehende Luftbad (s. Abb. 24) wird mit einer Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt beschickt; man wählt bei der Benutzung eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt, welcher der zu verwendenden Temperatur entspricht:

Zur Erzielung konstanter Temperaturen werden in diesem Apparate benutzt für ca.

60° Chloroform
70° Methyl-Aethylalkohol 3 : 7
75° Aethylalkohol
80° Aethyl-Propylalkohol 7 : 4
90° „ „ 1 : 8
100° Wasser
107° Toluol
136° Xylol
150° Anisol
161° Cumol
180° Anilin
200° Naphtalin
310° Diphenylamin.

Übungsbeispiele:

1. Mehl. Man bringt 5 bis 10 g Mehl in ein flaches trockenes Schälchen und dieses zwei Stunden in einen auf 100° C. erhitzten Trockenkasten. Nach dem Erkalten stellt man den Gewichtsverlust fest und trocknet abermals eine Stunde bei 100° C. Ist das Gewicht des Rückstandes konstant geblieben, so war die Feuchtigkeit schon nach zweistündigem Erhitzen entfernt. Andernfalls muss man, um zutreffende Zahlen zu erhalten, das Austrocknen eines Gegenstandes so lange erneut vornehmen, bis eine Gewichtskonstanz erzielt ist.

Gesetzt, das Gewicht von 6,5 g Mehl wäre nach völligem Austrocknen bei 100° auf 5,46 g heruntergegangen, so enthielten 6,5 g Mehl $6{,}5 - 5{,}46 = 1{,}04$ g Feuchtigkeit. Den Prozentgehalt des Mehles an dieser erfährt man durch den Ansatz:

$$6{,}5 : 1{,}04 = 100 : x$$

$$x = \frac{1{,}04 \times 100}{6{,}5} = 16\,\%.$$

Weizen- und Roggenmehl sollen nicht über 15%, andere Mehlsorten nicht über 18% Wasser beim Austrocknen abgeben.

Enthält ein Mehl (oder Stärke) einen hohen Wassergehalt, so ist es

leicht dem Verderben ausgesetzt: es säuert. Beim Erhitzen eines säurehaltigen Mehles plötzlich auf 60° C. entsteht aber Kleister, welcher zufolge der sich bildenden zähen, undurchdringlichen Hülle das eingeschlossene Wasser an weiterem Verdunsten hindert. Auch bewirkt eine geringe Menge Säure beim langsamen Austrocknen eine teilweise Bildung von Zucker, wodurch Wasser gebunden gehalten wird.

Bondonneau stellt daher zunächst fest, ob ein Mehl freie Säure enthält. Ist dies der Fall, so empfiehlt er, das in einer Glasschale abgewogene Mehl mit dem gleichen Volum Wasser und mit 1 bis 2 Tropfen Ammoniak zu versetzen, das Gemisch in einen kalten Trockenschrank und die Temperatur erst langsam auf 40° C. zu bringen. Erst nach 3 bis 4 Stunden steigert man die Temperatur auf 100—105°, bei welcher das Mehl dann schliesslich bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet wird.

2. Milch. Durch einfaches Eindampfen der Milch auf dem Wasserbade und späteres Austrocknen im Trockenschrank lässt sich eine Wasserbestimmung nicht ausführen, weil die gegen das Ende des Eindampfens sich bildende Caseïnfetthaut ein völliges Entweichen des von dieser eingeschlossenen Wassers verhindert.

Man verfährt daher, wie folgt:

10 ccm der gut gemischten Milch werden in einer Platinschale nebst 15 g gewaschenem und ausgeglühtem Seesand auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, indem man des öfteren, besonders gegen Ende des Eindampfens mit einem gleichfalls tarierten Glasstäbchen das Gemisch durch Umrühren auflockert. Ist das Gemisch trocken, so bringt man die Schale eine Stunde lang in einen auf 105° geheizten Trockenschrank und stellt nach dem Erkalten durch Wägung den Gewichtsverlust fest. Man kann auch das schliessliche Austrocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz vornehmen.

Bei diesen Temperaturgraden findet bereits eine teilweise Zersetzung der Eiweissstoffe der Milch statt, was an der gelben Farbe des Trockenrückstandes ersichtlich ist. Für die Praxis kann man jedoch den hierdurch entstehenden kleinen Fehler unberücksichtigt lassen.

3. Leberwurst, gewöhnliche meist mit Mehlzusatz hergestellte Handelsware. 5—10 g dieser Wurst werden in kleine Stücke geschnitten und in einer tarierten flachen Porzellanschale im Trockenkasten bei 105° bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet.

Um beim Trockenprozess einer Zersetzung der Eiweissstoffe oder anderer Bestandteile des Materials vorzubeugen, ist das Austrocknen in sauerstofffreier Luft und im Vakuum empfohlen worden. Über einen zu diesem Zweck konstruierten Apparat s. König's menschliche Nahrungs- und Genussmittel Bd. II. S. 5. III. Aufl. 1893. J. Springer-Berlin.

Die Handels-Leberwurst enthält gegen 50% Wasser.

4. Butter. Gegen 6 g Butter werden in einem Erlenmeyerkölbchen, welches ein öfteres Umschwenken während des Trockenprozesses gestattet, 6 Stunden lang in einem Trockenschrank bei 100—105° C. getrocknet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0045-1

Man kann auch die Butter in einer mit geglühtem Sand, auf welchem das Fett fein verteilt ausgebreitet wird, zu $^1/_3$ angefüllten und gewogenen Platinschale zunächst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank austrocknen.

Der Wassergehalt normaler Kuhbutter schwankt zwischen 14 und 16,5%.

5. Käse. 10 g in kleine Stücke geschnittener Emmenthaler (Schweizer-) Käse werden in einer Glasschale zunächst 24 Stunden bei normaler Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure und hierauffolgend 4 Stunden oder länger, bis Gewichtskonstanz erfolgt ist, im Trockenkasten bei 100° C. getrocknet.

Der Wassergehalt des Emmenthaler Käses beträgt 33—35%.

6. Himbeersaft oder Honig. In ein mit 20 g ausgeglühtem Seesand und mit einem Glasstäbchen beschicktes und gewogenes flaches Porzellanschälchen bringt man gegen 5 g Himbeersaft (oder Honig) und stellt das Schälchen eine halbe Stunde lang in einen auf 100° C. erhitzten Trockenschrank. Die Masse hat sich dann verflüssigt und lässt sich mit dem Sande breiartig vermischen. Zweckmässiger noch fügt man gleich von Anfang an der Masse etwas Wasser zu, um schon in der Kälte eine solche gleichmässige Mischung mit dem Sand zu bewirken. Hierauf trocknet man unter öfterem Durchrühren der Masse diese im Trockenschrank bei 105—110° C. 4 Stunden oder so lange aus, bis Gewichtskonstanz erfolgt ist.

König empfiehlt, 10 g der Substanz in 100 ccm Wasser zu lösen, hiervon 25 bez. 50 ccm in ein flaches, mit hinreichend geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen zu bringen, zuerst im Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz einzudampfen und hierauf in dem Vakuumtrockenschrank bei 100° auszutrocknen.

Der Himbeersaft der Apotheken enthält 34—35%, der in Materialwarenhandlungen oder Konditoreien käufliche meist bis 55% Wasser.

Der echte Bienenhonig enthält 16—25% Wasser. Ein über 30% Wasser enthaltender Honig beweist eine künstliche Wässerung.

III. Aschenbestimmung.

Unter Asche versteht man die beim Erhitzen, beziehentlich Verbrennen organischer Körper hinterbleibende unverbrennliche, d. h. schwer oder gar nicht zu verflüchtigende anorganische Substanz. Diese anorganischen Verbindungen können in derselben Form, wie man sie beim Verbrennen (Veraschen) organischer Körper erhält, in diesen vorhanden sein, oder sie können bei dem Veraschungsprozess erst durch Umsetzungen oder Veränderungen gebildet werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0046-7

Enthält eine organische Substanz, z. B. ein Nahrungsmittel, das Chlorid oder Sulfat eines Alkalis oder einer alkalischen Erde, so kann beim Veraschen das Salz in der Form erhalten werden, in welcher es in dem Nahrungsmittel vorhanden ist. Anders aber, wenn in einem Nahrungsmittel sich z. B. eine organische Säure, gebunden an Alkali, vorfindet.

Beim Veraschen eines organisch-sauren Salzes wird durch Zerstörung des organischen Anteils und Überführung in Kohlensäure kohlensaures Salz in der Asche zurückbleiben. Es können aber auch anorganische Körper beim Veraschen eine Zersetzung erleiden. Das ist z. B. der Fall beim Erhitzen saurer kohlensaurer Salze, welche unter Kohlensäureabgabe in neutrale Karbonate, bei sekundären Phosphaten, welche in Pyrophosphate übergehen.

Man bezeichnet nun allgemein den Glührückstand eines Nahrungs-, Genussmittels oder Gebrauchsgegenstandes als Asche oder Mineralbestandteile oder — wegen ihrer relativen Beständigkeit beim Glühen — als fixe Bestandteile, ohne Rücksicht darauf, ob diese Rückstände in der nach dem Glühen erhaltenen Form oder in einer anderen in der organischen Substanz ursprünglich enthalten waren.

Die Bestimmung der Asche eines Nahrungsmittels ist für die Beurteilung seines Wertes oder seiner Unverfälschtheit oft von grosser Wichtigkeit. So wird durch die Mengenbestimmung der Asche von Mehl, Pfefferpulver, von Safran, entschieden werden können, ob in betrügerischer Absicht hier eine künstliche Beschwerung mit für den Ernährungsprozess wertlosen oder gar schädlichen Mineralsubstanzen stattgefunden hat. Aber nicht allein die Menge der Asche, sondern auch die Zusammensetzung derselben wird in vielen Fällen festzustellen sein, da hieraus Schlüsse auf die ordnungsgemässe Beschaffenheit bezüglich Unverfälschtheit des betreffenden Nahrungs- oder Genussmittels gezogen werden können. Z. B. dient die Menge der Phosphorsäure der Asche von Medizinal-Ungarweinen, welche erfahrungsgemäss unter einen bestimmten Prozentsatz nicht heruntergeht, zur Beurteilung der Echtheit des Weines.

Die Art der Ausführung einer Aschenbestimmung richtet sich nach der Natur des betreffenden Nahrungsmittels. Dieses kann trocken, z. B. Kräuter, Samen, Mehl, Zucker, Pfeffer, Safran, oder halbfest, z. B. Honig, Butter, Fleisch, oder flüssig sein, z. B. Wasser, Milch, Bier, Wein.

Bei den trockenen Stoffen pflegt man die Aschenbestimmung

in der Weise auszuführen, dass man 1 bis 10 g der Substanz in einem vorher ausgeglühten und nach dem Erkalten gewogenen Porzellan- oder Platintiegel über freier Flamme erhitzt, bis eine Verkohlung eingetreten und die Kohle sodann durch stärkeres Erhitzen bis zur vollkommenen Verbrennung zu Kohlenoxyd, beziehentlich Kohlensäure beseitigt ist.

Bei der Aschenbestimmung halbfester oder flüssiger Körper, von welchen man 10—50 g zur Analyse verwendet, empfiehlt sich zunächst Austrocknen im Wasserbade, bevor man zum Erhitzen im Tiegel über freier Flamme schreitet. Zuweilen, besonders bei kohlenhydratreichen Stoffen, kommt es vor, dass die Verkohlung der Substanz zwar keine Schwierigkeiten bereitet, dass aber die vollkommene Verbrennung der der Asche beigemengten Kohle sich erst nach längerer Zeit ermöglichen lässt. Um in solchen Fällen schneller zum Ziele zu kommen, ist es von Vorteil, das Glühen zuweilen zu unterbrechen, damit die erkaltende Kohle aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff absorbiert, der beim erneuten Glühen nunmehr die Kohle zu einer beschleunigteren Oxydation veranlasst. Man kann auch während des Glühens in vorsichtiger Weise, damit kein Verstäuben stattfindet, einen schwachen Strom Sauerstoffgas auf das Analysenobjekt richten und wird dann in kurzer Zeit ein Weissbrennen der Asche, das Ziel der Veraschung, erreichen.

Auch ein wiederholtes Anfeuchten des erkalteten Verkohlungsrückstandes mit Wasser und erneutes Glühen ist oft von Vorteil. Man kann ferner den mit Kohle noch durchsetzten Rückstand mit Wasser ausziehen und den auf einem möglichst aschenfreien Filter gesammelten Rückstand nach dem Trocknen in einem Tiegel glühen, die so erhaltene Asche mit dem Abdampfrückstand der wässerigen Lösung vereinigen und bis zur Gewichtskonstanz glühen. Bei der Bestimmung der Asche des Bieres z. B. erweist sich dieses Verfahren als sehr zweckmässig.

Beim Veraschen von Pflanzenstoffen können anorganische Bestandteile, die in organischer Bindung sich befinden, und deren Überführung in die Asche zwecks näherer Bestimmung von Wichtigkeit ist, durch den Veraschungsprozess verloren gehen. Solche Stoffe sind Chlor, Schwefel, Phosphor. In diesen Fällen durchfeuchtet man die zu veraschende Substanz mit einer Natriumkarbonatlösung von bekanntem Gehalt, trocknet in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein und glüht. Handelt es sich um Schwefelbestimmungen in durch Hüttenrauch (durch schweflige Säure)

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0048-8

beschädigten Pflanzenteilen, so wird empfohlen, die Veraschung über einer Spiritusflamme auszuführen, weil das Schwefelverbindungen enthaltende Leuchtgas als Verbrennungsprodukt auch Schwefelsäure liefert, welche von der Asche gebunden werden, und daher Anlass zu unrichtiger Beurteilung geben kann.

Soll der Phosphorgehalt einer Asche ermittelt werden, so vermeidet man einen bei kohlenstoffreichem Material durch den Glühprozess eintretenden Verlust an Phosphor dadurch, dass man die Veraschung durch Hinzufügung von Ammoniumnitrat beschleunigt. Hierbei tritt aber leicht eine Verstäubung von Aschenteilchen ein, so dass eine besondere Vorsicht beim Erhitzen geboten ist.

Enthält eine Asche Arsen und soll dieses quantitativ ermittelt werden, so erweist sich die Hinzufügung eines Oxydationsmittels, z. B. des Ammoniumnitrats, als unumgänglich notwendig, um das Arsen in die feuerbeständigere Form der Arsensäure überzuführen. An Stelle des Ammoniumnitrats kann in diesen Fällen noch zweckmässiger die Beimischung eines Gemenges von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat zum Analysenmaterial geschehen.

An Einzelbestandteilen der Asche können zu quantitativen Bestimmungen herangezogen werden:

Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Eisenoxyd, Thonerde, einige Salze wie Alaun, Schwerspat, Gyps, welche Beimischungen bei Mehlen beobachtet worden sein sollen, Talkum, womit Thee beschwert sein kann, roter Bolus, der zum Färben von Schokolade benutzt worden ist.

a. Bestimmung des Chlors.

Die Asche wird mit salpetersäurehaltigem Wasser extrahiert und aus dem Filtrat mit Silbernitratlösung das Chlor gefällt. Das Chlorsilber wird nach den Methoden der quantitativen Analyse zur Wägung gebracht und auf Chlor berechnet:

$$1)\quad \underbrace{Ag\,Cl}_{143{,}38} : \underbrace{Cl}_{35{,}45} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\quad \text{Angewandte Sustanz} : x = 100 : y.$$

b. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Asche wird mit salpetersäurehaltigem Wasser extrahiert und aus dem Filtrat mit Baryumnitratlösung die Schwefelsäure

gefällt. Das Baryumsulfat wird zur Wägung gebracht und auf Schwefelsäureanhydrid berechnet:

$$1)\ \underbrace{SO_4Ba}_{233{,}46} : \underbrace{SO_3}_{80{,}06} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y.$$

c. Bestimmung der Salpetersäure.

Salpetersaure Salze finden sich selten in der Asche von Nahrungsmitteln. Es ist, falls es sich um das Vorhandensein von Nitraten handelt, daran zu denken, dass diese durch stärkeres Erhitzen in Nitrite übergeführt werden. In dem Abdampfrückstand von Trinkwasser kommen nicht selten Nitrate oder Nitrite vor. Die quantitative Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser wird daher häufiger verlangt.

Diese Bestimmung kann nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden. Entweder wird durch Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Lösung die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert und dieses entweder titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt — oder es wird die Salpetersäure durch eine frisch bereitete Ferrochloridlösung zu Stickoxyd reduziert und dieses im Eudiometer gemessen.

1. Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak (nach E. Reichardt).

Gegen $^1/_2$ g des salpetersauren Salzes (beim Trinkwasser der Abdampfrückstand von 2—3 l Wasser) wird nebst 1 g Eisenfeile, 6—8 g granulierten Zinks, 8 g Ätzkali oder Ätznatron (natürlich salpeterfrei) und 50 ccm Alkohol in den Kolben *a* (Abb. 25) gegeben, dieser, wie aus der Abbildung ersichtlich, auf ein Wasserbad gesetzt und mit den Kolben *b* und *c* durch Glasrohre verbunden. In dem Kolben *b* befinden sich 20 ccm Normal-Salzsäure oder Normal-Schwefelsäure. Man überlässt, nachdem der Apparat zusammengesetzt und beschickt ist, das Ganze, ohne das Wasserbad anzuheizen, einer zweistündigen Einwirkung. Nach dieser Zeit ist meist die Gesamtmenge Nitrat reduziert. Man destilliert nunmehr den Weingeist auf dem Wasserbade ab, giebt nach dem Erkalten nochmals 50 ccm Alkohol in den Kolben *a* und destilliert abermals ab. Den Kolben *b* setzt man zweckmässig in eine Schale mit kaltem Wasser, das öfter erneuert wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0050-8

Das Destillat steigt von dem Kolben *b* in *c*, tritt aber wieder in *b* zurück, wenn der Kolben *b* erneut mit kaltem Wasser umgeben wird. Nach Beendigung der Destillation vereinigt man den Inhalt der Kolben *b* und *c*, indem man in ein grösseres Becherglas ausgiesst und die Kolben mit destilliertem Wasser mehrmals nachwäscht. Durch Zurücktitrieren des Destillates mit Normal-Kali- oder Normal-Natronlauge erfährt man den Gehalt der Säure an Ammoniumsalz und damit auch die vorhandene Menge Nitrat.

Wären z. B. zum Zurücktitrieren 13 ccm Normal-Kalilauge verbraucht worden, so beziehen sich $20 - 13 = 7$ ccm auf Ammoniak.

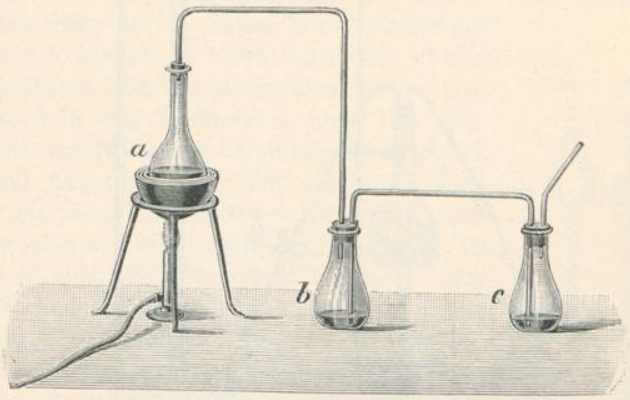


Abb. 25. Apparat zur Salpetersäurebestimmung nach E. Reichardt.

Da nun aber $\underbrace{2NH_3}_{34,14} : \underbrace{N_2O_5}_{108,08}$ in Verhältnis gesetzt werden muss, so zeigen jene 7 ccm $\frac{108{,}08 \times 7}{1000 \times 2} = 0{,}37828$ g N_2O_5 an, welche in dem zur Reduktion verwendeten Nitrat enthalten sind.

2. Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd (nach Schulze-Tiemann).

Nach dieser Methode kann man mit grösserer Genauigkeit als nach der unter 1. mitgeteilten Methode den Salpetersäuregehalt bestimmen. Man benutzt zur Ausführung den Apparat Abb. 26.

Man bringt das nitrathaltige Material in einen Kochkolben und füllt den Kolben halb voll Wasser. Nachdem der mit den

beiden Ableitungsröhren versehene Stopfen fest auf den Flaschenhals gesetzt ist, kocht man, indem der Quetschhahn *a* zunächst geschlossen bleibt, der Quetschhahn *b* jedoch geöffnet ist, damit der Wasserdampf durch dieses Rohr austreten kann. Man schaltet das Ableitungsrohr *b* zunächst noch nicht unter das mit 30 prozentiger Kalilauge gefüllte Eudiometer, sondern lässt den Wasserdampf aus der Kalilauge frei austreten. Ist die Flüssigkeit in dem Kolben bis auf ca. 20 ccm eingekocht, so schliesst man den Quetschhahn *b* und öffnet *a*, wodurch nunmehr der Wasserdampf mit den letzten

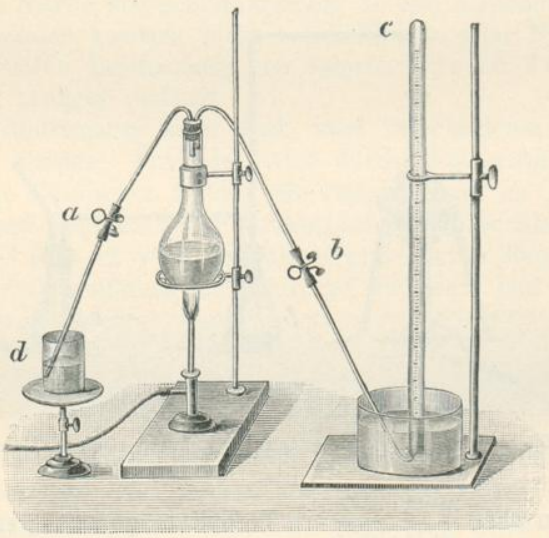


Abb. 26. Apparat zur Salpetersäurebestimmung nach Schulze-Tiemann.

Anteilen der im Kolben befindlichen atmosphärischen Luft durch das Rohr *a* austritt. Man lässt den Wasserdampf durch die in *d* vorgelegte, durch Auflösen von Eisendraht in Salzsäure frisch bereitete, noch freie Salzsäure enthaltende grüne Ferrochloridlösung austreten und schliesst, nachdem nur noch wenige Kubikcentimeter Flüssigkeit im Kolben befindlich sind, auch den Quetschhahn bei *a*, gleichzeitig die Flamme von dem Kolben entfernend. Durch Abkühlung des Kolbens entsteht ein Vakuum in demselben, sichtbar an dem Zusammenziehen der oberhalb der Quetschhähne befindlichen Schlauchstücke. Das etwas aufwärts gebogene Ende des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0052-9

Ableitungsrohres *b*, welches sich bis zum Quetschhahn mit der Kalilauge gefüllt hat, hat man schon vorher unter das Eudiometer gebracht. Öffnet man nunmehr vorsichtig den Quetschhahn bei *a*, so wird die Ferrochloridlösung aufgesogen und in den Kolben geleitet. Man hat hierbei zu beachten, dass das Ende des Glasrohrs *a* stets unter der Ferrochloridlösung sich befindet, weil sonst Luftblasen mit in den Kolben eintreten. Hierauf schliesst man den Quetschhahn *a* und bringt von neuem die Flamme unter den Kolben, indem man auch den Quetschhahn *b* einstweilen noch geschlossen lässt. Ist durch das Erhitzen ein Überdruck in dem Kolben entstanden, was man an dem Sichaufbauchen der Schlauchstücke oberhalb *a* und *b* erkennt, dann öffnet man den Hahn bei *b*. Neben Wasserdampf und vielleicht Kohlensäure, wenn Karbonate in dem nitrathaltigen Material vorhanden waren, tritt Stickoxyd in das Eudiometer ein. Die Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbiert, während das Stickoxyd, die verdünnte Kalilauge aus dem Eudiometer verdrängend, sich in dem oberen Teil desselben ansammelt. Ist in dem Kolben die Flüssigkeit bis auf wenige Kubikcentimeter eingedunstet, dann schliesst man den Quetschhahn *b*, entfernt die Flamme und lässt, wenn ein Vakuum entstanden, von neuem noch etwas Ferrochlorid in den Kolben eintreten. Man schliesst den Quetschhahn bei *a*, erhitzt und öffnet, sobald ein Überdruck wieder vorhanden, bei *b* den Quetschhahn. Die letzten Anteile Stickoxyd werden alsdann in das Eudiometer übergeführt.

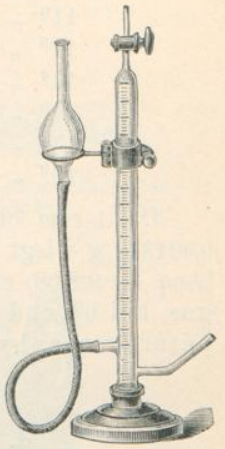


Abb. 27. Azotometer nach Schiff.

Man senkt das Eudiometer nach beendigter Operation und einstündigem Stehen über der Kalilauge alsdann in einen Cylinder mit Wasser ein, so dass die im Eudiometer befindliche Flüssigkeitsoberfläche mit der Oberfläche des das Eudiometer umgebenden Wassers in gleicher Höhe steht. Nach mehrstündigem Stehen liest man das Volum des Stickoxyds unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand ab.

Zum Auffangen des Stickoxyds kann man sich auch des Azotometers nach Schiff (s. Abb. 27) bedienen und führt später von diesem das Stickoxyd in ein Eudiometer über.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0053-5

Die Einwirkung des Ferrochlorids auf Salpetersäure bei Gegenwart freier Salzsäure vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$3\ Fe\,Cl_2 + NO_3\ H + 3\ H\,Cl = 3\ Fe\,Cl_3 + 2\ H_2\ O + NO.$$

Das abgelesene Gasvolum an Stickoxyd wird auf das Gasvolum bei 0° und 760 mm Barometerstand nach der Gleichung:

$$V' = \frac{V.(B-t).273}{760.(273+T)}$$

umgerechnet. V bedeutet das abgelesene Gasvolum, B den Barometerstand, t die Tension des Wasserdampfes und T die Temperatur.

Die Tension des Wasserdampfes beträgt bei

10° C =	9,2 mm	17° C =	14,4 mm
11° „ =	9,8 „ „	18° „ =	15,3 „ „
12° „ =	10,5 „ „	19° „ =	16,3 „ „
13° „ =	11,2 „ „	20° „ =	17,4 „ „
14° „ =	11,9 „ „	21° „ =	18,5 „ „
15° „ =	12,7 „ „	22° „ =	19,7 „ „
16° „ =	13,5 „ „		

Da 1 ccm Stickoxydgas bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001343 g wiegt und da 2 Mol. NO (Aeq. = 60,08) 1 Mol. N_2O_5 (Aeq. = 108,08) entsprechen, so wird durch 1 ccm Stickoxydgas bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,002416 g Salpetersäureanhydrid angezeigt.

d. Bestimmung der Phosphorsäure.

Da die Phosphorsäure in der Asche meist an Kalk oder Magnesia gebunden und in vielen Fällen auch Eisen zugegen ist, so lässt sich eine direkte Fällung aus der Auflösung der Asche mit Magnesiagemisch nicht ausführen. Man fällt daher aus der mit verdünnter Salpetersäure bewirkten Lösung der Asche die Phosphorsäure durch Behandeln in der Wärme mit Ammoniummolybdatlösung (s. Reagenzienverzeichnis!), sammelt den körnigen, kanariengelben Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit verdünnter Salpetersäure aus, löst ihn sodann auf dem Filter mit Ammoniak und fällt aus dem Filtrat die Phophorsäure mit Magnesiagemisch aus.

Nach wiederholtem Umschütteln lässt man den Niederschlag sich absetzen und bringt ihn nach 12stündigem Stehen auf ein Filter.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0054-1 DFG

Will man das gefällte Ammonium-Magnesiumphosphat in kürzerer Zeit abfiltrieren, so muss man die Fällung $^1/_2$ bis 1 Stunde mit einem Glasstabe rühren. Das kann man mit Hilfe eines von der Wasserleitung getriebenen Rührwerkes, der sogenannten Rabe'schen Turbine (s. Abb. 28), bewirken.

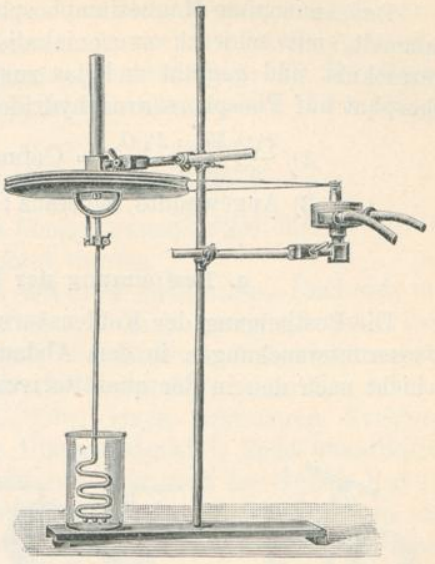


Abb. 28. Rührapparat, angeschlossen an die Rabe'sche Turbine.

In grösseren Laboratorien, in welchen Phosphorsäurebestimmungen häufig ausgeführt zu werden pflegen, verfügt man über Rührapparate, die mehrere Phosphorsäurefällungen gleichzeitig zu rühren gestatten. Einen solchen Rührapparat veranschaulicht Abb. 29. Derselbe kann mit der Hand getrieben, oder es kann die Kurbel des Triebrades an einen Motor angeschlossen werden.

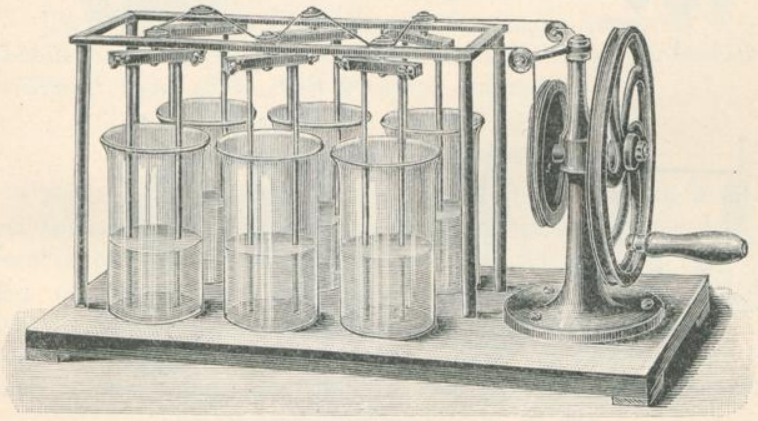


Abb. 29. Rührapparat nach Kaehler und Martini.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0055-6

Das Ammonium-Magnesiumphosphat wird auf einem Filter gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht und das zurückbleibende Magnesiumpyrophosphat auf Phosphorsäureanhydrid berechnet:

1) $\underbrace{P_2O_7Mg_2}_{222{,}72} : \underbrace{P_2O_5}_{142} =$ Gefundene Menge : x

2) Angewandte Substanz : $x = 100 : y$.

e. Bestimmung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der Asche oder bei Trinkwasseruntersuchungen in dem Abdampfrückstand des Wassers geschieht nach den in der quantitativen Analyse gebräuchlichen Me-

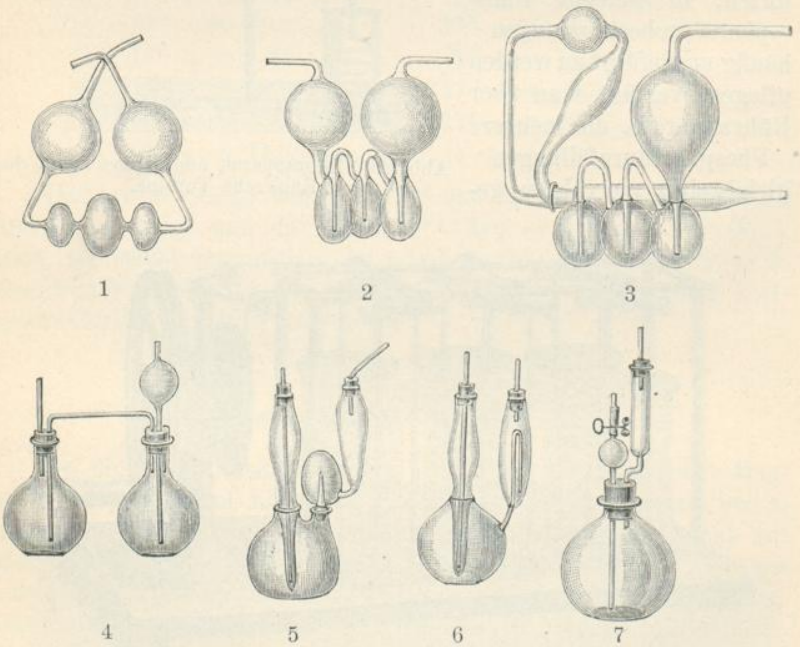


Abb. 30. Kohlensäurebestimmungsapparate.

thoden, d. h. indem man in geeigneter Weise die Kohlensäure mit Hilfe einer Mineralsäure frei macht und entweder in Apparate leitet, die mit Kohlensäure bindenden Substanzen, wie Kalilauge, gefüllt sind — oder aus der Gewichtsdifferenz vor und nach der

Behandlung mit Mineralsäure die entwichene Menge Kohlensäure ermittelt. Für die erstere Methode kommen der Liebig'sche oder die Geissler'schen Kugelapparate (s. Abb. 30 [1—3]), für die indirekte Methode die bekannten Kohlensäureapparate 4—7 der Abb. 30 in Anwendung.

f. Bestimmung der Borsäure.

Borsäure oder Borax als Conservierungsmittel sind in Milch, Wurst, Bier, Wein beobachtet worden.

Meist begnügt man sich mit dem qualitativen Nachweis der Borsäure in den Aschen. Zu dem Zwecke übergiesst man einen Teil der Asche mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure und zündet ersteren an. Bei Gegenwart von Borsäure brennt der Alkohol mit grüngesäumter Flamme. Über einen besonderen Nachweis von Borsäure in Milch: siehe Übungsbeispiele! Eine quantitative Borsäurebestimmung führt man entweder nach der Gooch-Rosenbladt'schen Methode[1]) durch Verflüchtigung der Borsäure als Borsäure-Methylester oder nach der Marignac-Bodewig'schen Magnesiumborat-Methode[2]) aus.

g. Bestimmung der Kieselsäure.

Über quantitative Kieselsäurebestimmungen vergl. die Werke über Gewichtsanalyse, z. B. Jannasch' Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 203. 1897. Veit & Comp., Leipzig.

h. Bestimmungen von Kalk und Magnesia.

Nach eventueller Abscheidung von Eisen und anderen Metallen mit Schwefelammon, beziehentlich Schwefelwasserstoff aus der mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebrachten Asche oder aus dem der Untersuchung vorliegenden Trinkwasser fällt man aus der mit Natriumacetat versetzten, also essigsauren Flüssigkeit, mit Ammoniumoxalat das Calcium aus, sammelt das Calciumoxalat auf einem Filter, wäscht aus, trocknet und glüht entweder über einer

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 26,18 u. Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences 1886—1887. S. 167. Siehe auch Jannasch' Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 262 1897. Veit & Comp., Leipzig.

2) Groth's Zeitschr. f. Krystallographie (1883) 8,221 u. N. Jahrb. f. Mineral. (1884) 2,14. Siehe auch Jannasch' Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 263. 1897. Veit & Comp., Leipzig.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0057-8

Bunsenflamme, wobei Calciumkarbonat hinterbleibt, oder über dem Gebläse, wobei schliesslich Calciumoxyd erhalten wird.

1) $\underbrace{CO_3Ca}_{100} : \underbrace{Ca\,O}_{56} =$ Gefundene Menge : x

2) Angewandte Substanz : $x = 100 : y$

Nach der Ausfällung des Calciums mit Ammoniumoxalat macht man das Filtrat unter vorheriger Hinzufügung von etwas Ammoniumchlorid ammoniakalisch und fällt die Magnesia mit Natriumphosphatlösung aus. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen oder unter fleissigem Umrühren nach $^1/_2$—1 Stunde (s. Phosphorsäurebestimmung) auf einem Filter gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das zurückbleibende Magnesiumpyrophosphat wird nach folgendem Ansatz auf Magnesia berechnet:

1) $\underbrace{P_2O_7Mg_2}_{222{,}72} : \underbrace{2\,Mg\,O}_{80{,}72} =$ Gefundene Menge : x

2) Angewandte Substanz : $x = 100 : y$

i. Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde, Kali und Natron.

Über diese nur in seltenen Fällen ausgeführten Bestimmungen vergl. die Lehrbücher der quantitativen Analyse, z. B. Jannasch' Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897. Veit & Comp. Leipzig.

k. Bestimmung von Alaun, Schwerspat, Gyps, Talkum, rotem Bolus.

Da die hier genannten Salze zu künstlicher Beschwerung, beziehentlich zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt, deshalb in grösserer Menge diesen hinzugefügt werden, so wird hierdurch der normale Aschengehalt der Nahrungsmittel bedeutend erhöht. Man begnügt sich daher in solchen Fällen damit, die Gesamtmenge Asche zu bestimmen und die Art der Fälschungsmittel qualitativ festzustellen.

Alaun = Aluminium-Kaliumsulfat,
Schwerspat = Baryumsulfat,
Gyps = Calciumsulfat,
Talkum = Magnesiumsilikat,
Roter Bolus = Aluminiumsilikat, Kalk und Eisenoxyd haltend.

Die für den Nachweis dieser Verbindungen in Anwendung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0058-4 DFG

kommenden Methoden sind die der als bekannt vorauszusetzenden qualitativen Analyse.

Der Nachweis und die Bestimmung von giftigen Metallen in Nahrungsmitteln wie **Zink, Kupfer, Blei** geschieht im allgemeinen nach den Grundsätzen der toxikologisch-chemischen Analyse. In einem besonderen Kapitel wird dieser Nachweis erörtert werden.

Übungsbeispiele:

1. Schwarzer Pfeffer. 1—2 g Pulver des schwarzen Pfeffers werden im Porzellantiegel verascht. Der Rückstand soll nicht mehr als 6,5% Asche und 2% Sand betragen. Man trennt Asche vom Sand durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, welche von 8,5 Teilen 6,5 Teile lösen soll.

2. Schwarzer Thee. 5—6 g Thee werden im Trockenschrank ausgetrocknet und im Porzellan- oder Platintiegel verascht. Der Aschengehalt soll zwischen 3 und 7% schwanken. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure darf höchstens 1% ungelöst bleiben.

3. Mehl. Zur Veraschung gelangt ein Weizenmehl, welches durch Mischen von 1 g Baryumsulfat und 9 g Mehl bereitet worden ist.

Je nach dem Feinheitsgrad des normalen Weizenmehls schwankt der Aschengehalt zwischen 0,5 und 2,5%. (Das ganze Weizenkorn enthält 2,09%, Weizenkleie 6,5—8%.) Beim Veraschen von 1 g eines, wie oben, mit Baryumsulfat verfälschten Mehles würde man daher 0,1045—0,1225 g oder 10,45—12,25% Rückstand erhalten. In diesem ist das Baryumsulfat dadurch nachzuweisen, dass man den Rückstand mit sulfatfreiem Natriumkarbonat mischt und auf Kohle vor dem Löthrohr stark erhitzt. Der Rückstand, auf eine blanke Silbermünze gebracht und angefeuchtet, ruft einen braunschwarzen Fleck von Silbersulfid hervor. (In dem Weizenmehl ist Schwefelsäure nicht enthalten, in der Weizenkleie bis zu 0,25%.) Wird der Glührückstand mit wenig verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und diese filtriert, so bewirken einige Tropfen der Flüssigkeit an einem Platindraht in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners gebracht eine Grünfärbung der Flamme, und aus der salzsauren Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure Baryumsulfat aus.

4. Bier. In einem Lagerbier soll die Asche und die darin enthaltene Phosphorsäure bestimmt werden.

Zu dem Zweck dampft man 50 ccm Bier in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt sodann bei schwacher Flamme bis zur Verkohlung. Die kohlige Masse wird mit Wasser extrahiert, der kohlige Rückstand auf einem möglichst aschenfreien Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen der Kohle erhitzt man diese in einem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0059-2

gewogenen, ausgeglühten Tiegel bis zum völligen Weissbrennen, vereinigt den Rückstand mit der wässerigen Lösung, dampft im Wasserbade ab, glüht und wägt nach dem Erkalten.

Man kann den Rückstand nunmehr zur Phosphorsäurebestimmung verwenden, indem man, wie oben unter d. angegeben, verfährt. Zweckmässiger ist es jedoch, eine neue Menge des Bieres zur Phosphorsäurebestimmung zu benutzen und die Veraschung unter Zusatz von Natriumkarbonat vorzunehmen, weil der in organischer Verbindung etwa vorhandene Phosphor beim einfachen Veraschungsprozess teilweise verloren gehen kann. Man führt eine Phosphorsäurebestimmung daher wie folgt aus:

Man dampft 100 ccm Bier unter Zusatz von 0,5 g trockenem Natriumkarbonat im Wasserbade ein, glüht und zieht die Asche mit verdünnter Salpetersäure aus, filtriert und schlägt im Filtrat die Phosphorsäure durch Behandeln mit Ammoniummolybdatlösung in der Wärme nieder (s. oben d.).

In dem gewöhnlichen Lagerbier sind 0,1—0,3% Asche und 0,05—0,1% P_2O_5 enthalten.

5. Milch. In 200 ccm Milch werden 0,5 g Borax gelöst.

20 ccm dieser Milch werden unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure (nach Fleischmann's Vorschlag) in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und über dem Bunsenbrenner langsam verkohlt. Man kocht hierauf die Kohle mit Wasser aus, brennt sie völlig weiss, fügt zum Rückstand den wässerigen Auszug, dampft auf dem Wasserbade ab und glüht vorsichtig.

Die Kuhmilch enthält gegen 0,75% Asche, welche Menge in dem vorliegenden Fall durch die Hinzufügung des Borax eine Erhöhung erfährt.

Den Nachweis von Borax in der Asche führt man, wie S. 43 unter f. angegeben.

Nach Meissl kann man Borsäure, beziehentlich Borax, selbst noch bei einem Gehalt von 0,001—0,002%, auf folgende Weise nachweisen:

100 ccm Milch (man verwende die obige Mischung zu diesem Versuche) macht man mit Kalkmilch alkalisch, dampft ein und verascht. Die Asche wird in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, von der Kohle durch Filtration getrennt und das Filtrat zur Trockene verdampft, bis die überschüssige Salzsäure verjagt ist. Man befeuchtet nun den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure und trocknet nach Zusatz von Curcumatinktur das Gemisch auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand erscheint jetzt zinnober- bis kirschrot. Bei dieser Reaktion ist zu beachten, dass auch konzentrierte Salzsäure mit Curcumatinktur eine kirschrote Färbung giebt, die aber auf Wasserzusatz verschwindet und beim Eintrocknen in braun übergeht.

6. Fleisch. 10 g gehackten Rindfleisches werden verascht und in der Asche der Chlorgehalt bestimmt (s. oben a.).

Der Aschengehalt des Muskelfleisches liegt zwischen 0,8—1,8%, der normale Chlorgehalt schwankt zwischen 0,01—0,07%.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0060-3 DFG

7. Trinkwasser. Es sei der Salpetersäuregehalt in einem Wasser zu bestimmen. Man bereite sich zu dem Zweck eine Lösung von 0,1 g Kaliumnitrat, 0,3 g Natriumkarbonat, 0,2 g Natriumsulfat und 0,1 g Kaliumchlorid in 1 l Wasser.

Das Wasser wird auf dem Wasserbade abgedampft und aus dem Rückstande nach dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren (siehe oben!) Stickoxyd entwickelt.

Auf 0^0 und 760 mm Barometerstand berechnet, wird die aus 0,1 g Kaliumnitrat erhältliche Volummenge Stickoxydgas theoretisch 22,1 ccm betragen.

8. Butter. Um Fette zu veraschen, werden diese durch Erhitzen zum Entflammen gebracht, und nach Abbrennen des Fettes wird der kohlige Rückstand bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Da beim Abbrennen des Fettes in einem Porzellantiegel durch das heftige Sieden des flüssigen Fettes die Gefahr des Übersteigens über den Tiegelrand vorliegt, oft auch durch den Wassergehalt des Fettes ein Umherspritzen geschieht, so hat Delecoeullerie empfohlen, wie folgt zu verfahren: In das bei mässiger Wärme geschmolzene Fett steckt man ein aschenfreies Filter, so dass die Spitze herausragt, und zündet diese an. Auch Fette mit 20% Wassergehalt sollen auf diese Weise ohne jedes Spritzen ruhig verbrennen.

Der Aschengehalt der Butter richtet sich nach der Grösse des in vielen Gegenden üblichen Zusatzes von Kochsalz. In der natürlichen Butter sind nur 0,02% Salze enthalten. In der gesalzenen Butter ist ein Kochsalzgehalt bis zu 15% beobachtet worden.

IV. Bestimmung von Stickstoffsubstanz.

Für die Wertbestimmung eines Nahrungsmittels ist die Ermittelung seines Eiweissgehaltes unerlässlich. Es giebt jedoch zur Zeit noch keine Methoden, die mit Leichtigkeit und Genauigkeit den Eiweissgehalt als solchen in Nahrungsmitteln zu bestimmen gestatten. Das hängt in gewissem Grade damit zusammen, dass es sehr verschiedene Formen von Eiweiss giebt, die schwierig zu trennen sind.

Die Eiweissstoffe sind sämtlich durch einen Stickstoffgehalt ausgezeichnet, und da die verschiedenen Formen der Eiweissstoffe einen nur innerhalb geringer Grenzen schwankenden Stickstoffgehalt, ca. 16%, aufweisen, so liegt in der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eines Nahrungsmittels der Weg vorgezeichnet, den Eiweissgehalt jenes zu ermitteln.

Man ist darin übereingekommen, durch Multiplikation der Stickstoffzahl mit 6,25 (weil $6{,}25 \times 16 = 100$) die so erhaltene Menge als auf Eiweiss bezüglich anzunehmen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0061-9

Voraussetzung zu dieser Art der Eiweissbestimmung ist natürlich, dass Stickstoff sich nur in organischer Bindung, also im Eiweissmolekül befindet. Neben dem Eiweiss ist aber in vielen Nahrungsmitteln Stickstoff auch im Molekül anorganischer Salze, z. B. in Nitraten und Ammoniumverbindungen, sowie auch in Form von alkaloidartigen Körpern enthalten. Will man daher durch die Bestimmung des Stickstoffs den Eiweissgehalt eines Nahrungsmittels feststellen, so muss man sich zuvor überzeugen, dass Stickstoff sich nicht in anderer Bindung in dem Nahrungsmittel befindet. Enthält dieses Stickstoff z. B. in Form anorganischer Salze oder alkaloidartiger Körper, so muss eine Stickstoffbestimmung derselben gesondert einhergehen. Aus der Differenz des Gesamtstickstoffs und des der stickstoffhaltigen Nichteiweisskörper erfährt man dann den Stickstoffgehalt, der sich auf die Eiweisskörper bezieht.

Da es sich bei der Stickstoffbestimmung von Eiweiss um organisch gebundenen Stickstoff handelt, so kommen hierfür die Methoden in Anwendung, die man aus der allgemeinen Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen kennt.

Das sind 1) die Methode Will-Varrentrapp's und 2) die Dumas'. Neben diesen Methoden hat sich in der Neuzeit ein besonders für Stickstoffbestimmungen in Nahrungsmitteln anwendbares und nach seinem Autor Kjeldahl „Kjeldahl'sche Methode" genanntes Verfahren der Stickstoffbestimmung herausgebildet, das die beiden älteren Methoden in der Nahrungsmittelanalyse nahezu völlig verdrängt hat.

Das Kjeldahl'sche Verfahren beruht darauf, dass stickstoffhaltige organische Substanz durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart oxydierender Mittel eine derartige Veränderung erleidet, dass der Stickstoff in Ammoniak übergeführt, dieses von der Schwefelsäure als Ammoniumsulfat gebunden und im Zerstörungskolben zurückgehalten wird. Durch Uebersättigen der schwefelsäurehaltigen Ammoniumsulfatlösung mit Natronlauge wird das Ammoniak frei gemacht und durch Abdestillieren in vorgeschlagene volumetrische Säure geleitet.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl'schen Methode gestaltet sich, wie folgt:

Man verwendet 1—2 g von pulverförmigen Stoffen und die gleiche Menge der als Rückstand durch Abdampfen von breiartigen oder flüssigen Substanzen im Hoffmeister'schen Schälchen erhaltenen

Körper. Die breiartigen oder flüssigen Stoffe dampft man am besten unter Zugabe von etwas gebranntem Gyps ein.

Den Trockenrückstand bringt man in einen mit langem Halse versehenen Rundkolben von schwer schmelzbarem Kaliglase und giebt auf die Substanz 20 ccm einer Schwefelsäure, die durch Mischen von 3 Raumteilen reiner, besonders ammoniumsalzfreier konzentrierter Schwefelsäure und 2 Raumteilen reiner, rauchender Schwefelsäure bereitet ist. An Stelle dieses Gemisches wird auch ein solches aus 160 Teilen reiner, konzentrierter Schwefelsäure, 40 Teilen reiner rauchender Schwefelsäure und 20 Teilen Phosphorsäureanhydrid empfohlen. Man durchmischt die Substanz mit dem Schwefelsäuregemisch durch Hin- und Herbewegen des Kölbchens auf das sorgfältigste. Besonders bei mehlartigen Substanzen hat man darauf zu achten, dass keine trockenen Klümpchen in dem Gemisch suspendiert bleiben, da in diesem Falle bei dem nachfolgenden Erhitzen stickstoffhaltige Substanzen sich leicht verflüchtigen können und so dem Nachweise entgehen.

Ist die Durchmischung der Substanz mit der Schwefelsäure erfolgt, so giebt man noch einen Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und erwärmt den Kolben, den man mit dem Halse etwas geneigt stellt und mit einer gestielten Glaskugel locker verschlossen hat, auf einem Drahtnetz oder in einer mit Asbest ausgekleideten eisernen Schale zunächst über kleiner Flamme $^1/_2$ Stunde lang. Dann steigert man die Temperatur durch Vergrössern der Flamme bis zum leisen Sieden der Schwefelsäure und erhitzt so lange, bis der anfänglich schwarze Kolbeninhalt sich vollkommen aufgehellt und eine meist hellgelbe Farbe angenommen hat. Die Flüssigkeit muss, wenn die Zerstörung der organischen Substanz beendet ist, wozu meist 5—6 Stunden erforderlich sind, völlig klar sein.

Man lässt nunmehr erkalten, bringt die Flüssigkeit in einen ca. 500—600 ccm Rundkolben, der gegen 200 ccm destilliertes Wasser enthält und spült mit ca. 50 ccm die gestielte Glaskugel und den Zerstörungskolben nach. Man kann auch einen Zerstörungskolben von 500—600 ccm Inhalt verwenden und nach dem Erkalten in diesem das Verdünnen mit Wasser vornehmen. Man hat dann ein Umspülen der Flüssigkeit, wodurch sich kleine Fehler nicht vermeiden lassen, nicht nötig.

Zu dem erkalteten Gemisch im 500—600 ccm Kolben setzt man nun schnell 80 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,35

(31—32 % NaOH haltend) und so viel Schwefelkaliumlösung (40 g Schwefelleber in 1 Liter Wasser gelöst), dass das Quecksilber als Schwefelverbindung gefällt wird. Hierzu sind gegen 25 ccm Schwefelkaliumlösung erforderlich. Nach weiterer Zugabe von einigen Körnchen feinen Zinkpulvers verschliesst man schnell den Destillationskolben mit dem Destillationsrohr (s. Abb. 31).

Der auf der Kolbenmündung sitzende Teil des Destillationsrohrs ist gebaucht, und in den Bauch ragt das seitlich gebogene Mündungsstück des Ableitungsrohrs. Hierdurch wird vermieden,

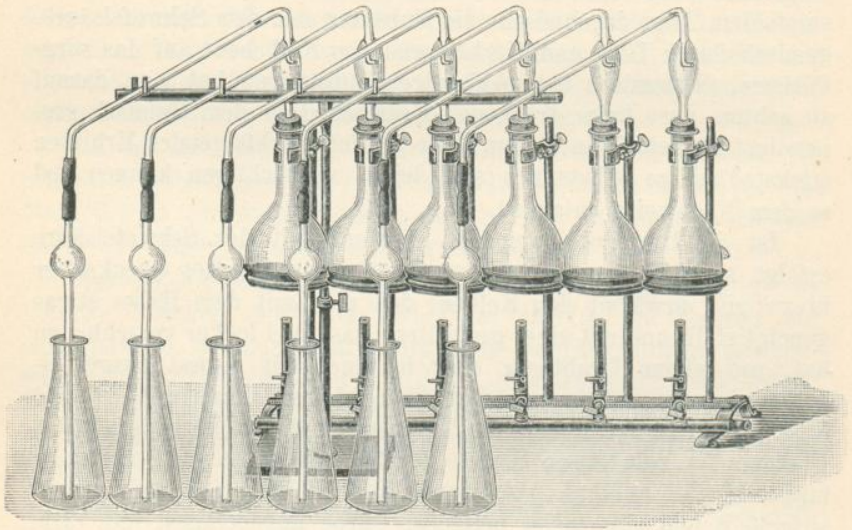


Abb. 31. Anordnung von 6 Destillierkolben und dazu gehörigen Destillationsvorrichtungen, um das nach dem Kjeldahl'schen Verfahren der Stickstoffbestimmung aus organischen Substanzen erhaltene Ammoniak abzudestillieren.

dass etwa aufspritzende Natronlauge mit in das Destillat gelangt. In einfacherer Weise erreicht man denselben Zweck, wenn man den Destillationskolben mit einem zunächst rückwärtsgebogenen Rohr versieht, das in das Destillationsrohr einmündet, wie es Abb. 32 veranschaulicht. Das Destillationsrohr ist mittels eines Gummischlauchstückes mit einer Kugelröhre verbunden und diese taucht in in einem Erlenmeyerkolben von ca. 250 ccm Inhalt befindliche 50 ccm $^1/_4$ Normalschwefelsäure nur wenig ein. Abb. 31 veranschaulicht eine Vereinigung von 6 Destillierkolben und den dazu gehörigen Destillationsvorrichtungen. Zur Abkühlung des ammoniakhaltigen

Wasserdampfes genügt Luftkühlung. Man destilliert bei kleiner Flamme ca. 100 ccm Flüssigkeit ab und titriert die durch Ammoniak nicht gebundene Schwefelsäure unter Benutzung von Kochenilletinktur als Indikator mit $^1/_4$ Normalnatronlauge zurück.

Die Berechnung des Stickstoffgehaltes, bez. der Eiweisssubstanz geschieht, wie folgt:

Gesetzt, es wären 1,0 g Brot nach dem Kjeldahl'schen Verfahren zerstört worden. Zum Zurücktitrieren der vorgeschlagenen 50 ccm $^1/_4$ Normalschwefelsäure hätte man 47 ccm $^1/_4$ Normalnatronlauge gebraucht. So beziehen sich 50 — 47 ccm = 3 ccm auf Ammoniak, bez. Stickstoff.



Abb. 32. Kolben mit einfachem Aufsatzrohr zum Abdestillieren von Ammoniak.

Durch 1 ccm einer $^1/_4$ Normalschwefelsäure werden, da Stickstoff das Atomgewicht rund 14 besitzt, $\frac{0{,}014}{4}$ = 0,0035 g Stickstoff angezeigt, durch 3 ccm daher = $0{,}0035 \times 3 = 0{,}0105$ g N.

In 1,0 g Brot konnten 0,0105 g N, in 100 g daher 1,05 g N nachgewiesen werden. Rechnet man diese Zahl durch Multiplikation mit 6,25 auf Eiweiss um, so hat man in dem vorliegenden Brot $1{,}05 \times 6{,}25 = 6{,}5625\,\%$ Eiweiss, bez. Stickstoffsubstanz ermittelt.

Enthält ein Nahrungsmittel ausser Eiweissstickstoff noch andere stickstoffhaltige Bestandteile in beträchtlicherer Menge, so bestimmt man in diesem, aber auch nur in diesem Fall den Eiweissstickstoff nach gesondertem, von Stutzer angegebenem Verfahren.

Man übergiesst 1—2 g der betreffenden, durch ein 1 mm Sieb geriebenen Substanz in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 0,3 bis 0,4 g aufgeschlämmtem Cuprihydroxyd. Bei stärkemehlhaltigen Substanzen erwärmt man diese nach dem Übergiessen mit Wasser zuvor im Wasserbad 10 Minuten lang.

Das Cuprihydroxyd wird in haltbarer Form nach Stutzer wie folgt bereitet: 100 g krystallisierten Cuprisulfats löst man in 5 l Wasser und versetzt mit 2,5 g Glycerin. Das aus dieser Lösung mit verdünnter Natronlauge abgeschiedene Cuprihydroxyd wird abfiltriert, durch Anreiben mit Wasser, welches auf 1 l 5 g Glycerin enthält, aufgeschlämmt, und durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren das Alkali-, beziehentlich Natriumsulfat entfernt. Den Filterrückstand verreibt man mit Wasser, das 10% Glycerin enthält, und ver-

dünnt die Masse soweit mit Wasser, dass sie sich mit einer Pipette gut aufsaugen lässt. Diese Masse wird in gut verschlossenen Flaschen im Dunklen aufbewahrt. Den Gehalt des Breis ermittelt man durch Eindunsten und Glühen eines abgemessenen Volums.

Ist die mit Cuprihydroxyd versetzte Flüssigkeit erkaltet, so filtriert man durch ein Filter von schwedischem Filtrierpapier (der Stickstoffgehalt eines solchen ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann), wäscht den auf das Filter gebrachten Rückstand mit Wasser aus und zerstört ihn noch feucht samt Filter nach dem Kjeldahl'schen Verfahren.

Liegen an phosphorsauren Alkalien reiche Substanzen vor, bei welchen neben Cuprìphosphat freies, Eiweiss lösendes Alkali entstehen kann, so fügt man der Abkochung vor dem Zusatz von Cuprihydroxyd etwas Alaunlösung hinzu. Hierdurch werden die gelösten Phosphate unter Bildung unlöslicher phosphorsaurer Thonerde zersetzt.

Der auf diese Weise ermittelte Stickstoffgehalt ist der in den Eiweissstoffen enthaltene, während aus der Differenz des Gesamtstickstoffs und des letzteren derjenige Stickstoff berechnet werden kann, der sich auf Nichteiweissverbindungen bezieht.

Um die letzteren näher zu charakterisieren, verfährt man nach der von R. Sachsse angegebenen Methode.

Siehe darüber Königs menschliche Nahrungs- und Genussmittel. III. Auflage. Bd. II, S. 17. Verlag von Julius Springer-Berlin, 1893.

Zur Bestimmung des unverdaulichen Nukleïns neben dem verdaulichen Eiweiss bedient man sich des von Stutzer angegebenen Verfahrens. Zu dem Zwecke extrahiert man 2 g der sehr fein gepulverten Substanz zunächst im Soxhlet-Apparat mit Äther, um das Fett abzuscheiden, trocknet den entfetteten Rückstand und bringt ihn in ein $^1/_2$ Liter fassendes Becherglas. Man übergiesst das Pulver mit 250 ccm Magensaft und lässt damit bei 37—40° C. 12—24 Stunden lang in Berührung, indem man in den ersten 6—8 Stunden und zwar in Zwischenräumen von je einer Stunde je 2,5 ccm einer 10prozentigen Salzsäure unter Umrühren hinzufügt. Die Masse wird nach beendigter Digestion am besten durch ein Asbestfilter filtriert: man legt in einen Glastrichter einen Platinconus, darauf grobfaserigen und zuletzt geschlämmten feinen Asbest und giesst auf diesen die zu filtrierende Masse. Man kann auch das Filtrat unter Benutzung der Saugpumpe abziehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0066-8

Der mit etwas Wasser abgespülte Rückstand auf dem Asbestfilter wird nun nebst diesem mit 100 ccm alkalischem Pankreassaft in ein Becherglas gespült und damit 6 Stunden bei 37—40° C. unter häufigerem Umrühren digeriert. Sodann wird filtriert, der Filterrückstand mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und darin der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Dieser, der sogenannte Nukleïnstickstoff, von der Gesamtmenge Stickstoff subtrahiert, ergiebt die für verdauliches Eiweiss in Rechnung zu stellende Stickstoffmenge.

Herstellung des Magensaftes: Die abgelöste Schleimhaut eines frischen, mit kaltem Wasser abgewaschenen Schweinemagens wird in kleine Stücke geschnitten und mit 5 l Wasser und 100 ccm Salzsäure (10 g *H Cl* enthaltend) übergossen. Zur Konservierung des Saftes fügt man 25 g Salicylsäure hinzu. Nach dreitägigem Stehenlassen an einem kühlen Orte koliert man die Masse durch ein Flanelltuch und filtriert. In gut verschlossener Flasche hält sich die Flüssigkeit mehrere Monate lang wirksam.

Herstellung des Pankreassaftes: Rinderpankreas wird von Fett möglichst befreit, zerkleinert, mit Sand verrieben, und nach eintägigem Liegen an der Luft werden je 1000 g mit 3 l Kalkwasser und 1 l Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,23 unter häufigerem Umschütteln fünf Tage stehen gelassen. Man presst ab, erwärmt die kolierte Flüssigkeit zwei Stunden lang auf 37—40° C. und filtriert. Die Flüssigkeit wird, mit einigen Tropfen Chloroform versetzt, in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Für den obigen Verdauungsversuch werden 250 ccm der Flüssigkeit mit 750 ccm Sodalösung vermischt, in welchen 5 g wasserfreies Natriumkarbonat enthalten sind. Die Mischung bleibt im Wasserbade bei 37—40° C. zwei Stunden stehen und wird sodann filtriert. — Es ist ratsam, die letztere Flüssigkeit für jeden Verdauungsversuch frisch zu bereiten.

Übungsbeispiele:

1. Brot. Ein Stück Roggen- oder Weizenbrot wird in kleine Stücke geschnitten (Krume sowohl wie Rinde) und hiervon 1—2 g nach dem Kjeldahl'schen Verfahren auf Stickstoffgehalt untersucht.

Nach König hat gröberes Weizenbrot 6,15%, feineres Weizenbrot 7,06%, Roggenbrot 6,11%, Pumpernickel 7,59% Stickstoffsubstanz.

2. Nestlé's Kindermehl. a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz. b) Bestimmung des verdaulichen Eiweisses. c) Bestimmung des unverdaulichen Eiweisses oder Nukleïns.

a) wird ausgeführt nach der Kjeldahl'schen Methode. b) und c) werden nach der oben angegebenen Stutzer'schen Methode ermittelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0067-4

Die Gesamt-Stickstoffsubstanz beträgt im Nestléschen Kindermehl ca. 10%, das Verhältnis von verdaulichem Eiweiss zu unverdaulichem oder Nukleïn nach Stutzer 91,68% zu 4,10%.

3. Milch. a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz b) Bestimmung des Caseïns, Albumins und Lactoproteïns.

a) Zur Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz lässt man 20 ccm der gut durchmischten Milch auf 20 ccm des Schwefelsäuregemisches zur Kjeldahl-Bestimmung fliessen, durchmischt unter Umschütteln und erwärmt zunächst auf dem Wasserbade, dann über kleiner Flamme unter den oben angegebenen Bedingungen bis zur vollendeten Zerstörung der organischen Substanz. Zweckmässiger noch trocknet man die 20 ccm Milch nebst etwas Gyps in dem Zerstörungskolben auf dem Wasserbade ein und giebt nun erst das Schwefelsäuregemisch hinzu. Nach beendigter Zerstörung destilliert man das Ammoniak in der oben beschriebenen Weise ab.

b) Zur Trennung des Caseïns, Albumins und Lactoproteïns benutzt man die Eigenschaft des Caseïns, aus schwach essigsaurer Lösung schon bei gegen 40° C. gefällt zu werden, während das Albumin erst bei Siedehitze aus einer solchen Lösung niedergeschlagen und das peptonisierte Eiweiss, das Lactoproteïn, überhaupt nicht gefällt wird.

Die Ausführung dieser Trennungsmethode gestaltet sich, wie folgt: 20 ccm der gut durchmischten Milch werden mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und auf höchstens 40° C. im Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz weniger Tropfen Essigsäure scheidet sich das Caseïn in dicken Flocken ab. Das Coagulum wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und zur Bestimmung von Albumin und Lactoproteïn zurückgestellt. Das feuchte Caseïn wird nun auf dem Filter mit Alkohol übergossen, indem man mittels eines Glasstäbchens eine gleichmässige Zerteilung vorsichtig bewirkt. Nach Abtropfen der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit beseitigt man mit Äther das vom Caseïn eingeschlossene Fett. Hierauf trocknet man bei 100° C. und wägt.

Das oben erhaltene Filtrat wird über freier Flamme vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, worauf sich das Albumin abscheidet. Dieses wird, wie das Caseïn, auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das nach dem Auswaschen des gefällten Albumins mit Wasser erhaltene Filtrat wird unter Zusatz von Gyps im Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockene eingedampft, der Rückstand nebst Schale zerrieben und nach dem Kjeldahl'schen Verfahren auf Stickstoff untersucht. Die erhaltene Zahl wird in bekannter Weise mit 6,25 multipliziert und zeigt so den Gehalt an Lactoproteïn an.

Die Gesamt-Stickstoffsubstanz der Kuhmilch giebt König auf Grund von 800 Analysen im Mittel zu 3,55% an. Hiervon entfallen auf das Caseïn 3,02%, auf Albumin und Lactoproteïn 0,53%.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0068-9

4. Käse. a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz, b) des Caseïns.

a) Die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs erfolgt nach dem Kjeldahl'schen Verfahren in üblicher Weise. Zur Untersuchung genügt 0,5 g Käse.

b) Der Käse wird mit Wasser zu einer dünnen Flüssigkeit angerieben (auf 1 g Käse ca. 100 g Wasser) und aus der so erhaltenen Suspension das Caseïn nach dem unter 3 b beschriebenen Verfahren gefällt.

V. Fettbestimmung.

Unter Fett wird das im Pflanzen- wie im Tierreich weit verbreitete und daraus im flüssigen, halbfesten oder bei gewöhnlicher Temperatur festen Zustande vorkommende Gemisch der Triglyceride verschiedener Fettsäuren, bez. ungesättigter Säuren verstanden. Die Fette gehören zu den wichtigsten Nährstoffen. Ihre quantitative Bestimmung in den Nahrungsmitteln ist daher von grosser Wichtigkeit für die Wertschätzung solcher.

Da die Fette ohne Ausnahme von Äther leicht gelöst werden, so benutzt man diesen zur Isolierung jener, indem man das betreffende Material in geeigneten Apparaten kalt oder warm mit Äther extrahiert. In dem Pflanzen- oder Tiermaterial finden sich aber neben dem Fett noch andere ätherlösliche Bestandteile, so dass in diesen Fällen von dem Äther nicht nur das Fett aufgenommen wird, sondern auch andere Körper in den Äther übergehen, die beim Verdampfen des letzteren auf dem Wasserbade dem Fettrückstande beigemengt bleiben und als Fett mitgewogen werden.

Wenn man also eine Fettbestimmung dadurch ausführt, dass man die Substanzen mit Äther extrahiert und den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung als Fett bezeichnet, so begeht man in vielen Fällen einen Fehler. Da jedoch die ätherlöslichen Fremdbestandteile fast überall, wo sie vorhanden sind, hinsichtlich ihrer Menge gegenüber dem Fett erheblich zurücktreten, so ist man dahin übereingekommen, das durch Äther Extrahierbare als Fett zu bezeichnen. Richtiger wäre es — und das geschieht auch von einigen Seiten — den Rückstand der Ätherlösung als Ätherextrakt zu kennzeichnen.

Zur Extraktion der Nahrungsmittel mit Äther kommen verschiedene Apparate in Anwendung, von denen die wichtigsten nachfolgend abgebildet und erläutert sind.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0069-8

Für Fettextraktionen hat sich der Apparat nach Soxhlet (Abb. 33) am meisten eingebürgert. In den weiteren Teil des Apparates bringt man die zu extrahierende Substanz in Filtrierpapier eingeschlagen und zu einer Patrone geformt und setzt mittels eines durchbohrten Stopfens den Apparat auf ein teilweise mit Äther gefülltes Kölbchen. Erwärmt man dieses auf dem Wasserbade, so verflüchtigt sich der Äther, nimmt seinen Weg durch das weitere Umhüllungsrohr, dann links an dem Apparat hinauf und gelangt in einen auf die weite Öffnung oben aufgesetzten, gut schliessenden Rückflusskühler. Man benutzt hierzu meist den Kugelkühler der Abb. 34.

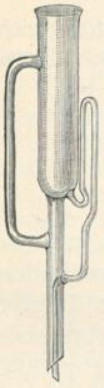


Abb. 33. Extraktionsapparat nach Soxhlet.

Der Äther verdichtet sich und tropft in den weiteren Raum des Soxhlet-Apparates, worin sich die zu extrahierende Substanz befindet, zurück. Der mit Fett beladene Äther wird, sobald er die Höhe des rechts seitlich aufgebogenen dünnen Glasrohres überschritten hat, durch dieses, welches eine Heberwirkung äussert, in den Kolben zurückgeleitet. Während nun neue Mengen Äther verflüchtigt werden und mit der Substanz in Berührung kommen, findet nach und nach eine vollkommene Extraktion jener statt. Dampft man schliesslich die im Kolben befindliche ätherische Fettlösung auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt das Fett. Es wird bei 100° im Trockenschrank völlig ausgetrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

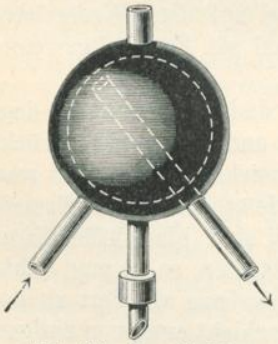


Abb. 34. Kugelkühler.

Abb. 35 zeigt einen auf ein Wasserbad mit konstantem Niveau gesetzten und mit einem Kugelkühler versehenen Soxhlet-Apparat. Durch Aufwärts- oder Abwärtsverschiebung des in einer weiteren Blechhülle steckenden Glasrohres *a* lässt sich das Niveau des Wasserstandes im Kochgefässe erhöhen oder erniedrigen. Der Überschuss des bei *e* einlaufenden Wassers wird durch das Rohr *a* fortgeleitet, so dass das Niveau in dem Bade stets das gleiche bleibt. Da die Ätherextraktion in dem Soxhlet-Apparat eine kontinuierliche ist, so bedarf der Apparat, nachdem er beschickt

und auf den Wärmegrad, den das Wasser haben soll, eingestellt ist, weiter keiner Beaufsichtigung. Man extrahiert in der Regel zwei Stunden lang.

Abb. 36 zeigt eine Anordnung von drei Soxhlet-Apparaten, von denen der mittlere mit einem Kugelkühler, die beiden anderen mit Liebig'schen Kühlern versehen sind, deren innere Verdichtungsröhren kugelig aufgebaucht sind.

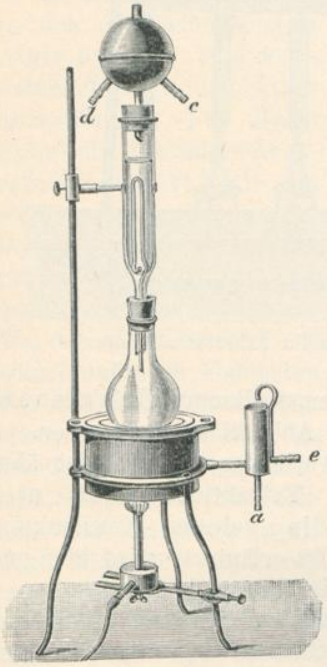


Abb. 35. Soxhlet-Apparat.

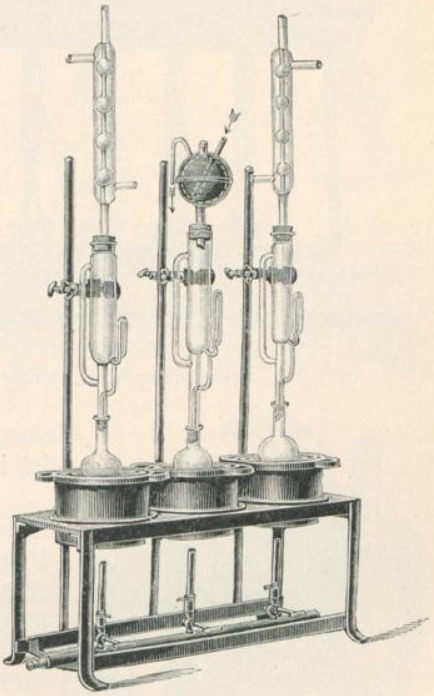


Abb. 36. Anordnung von drei Soxhlet-Apparaten.

In Abb. 37 ist eine Vereinigung von Extraktionsapparaten wiedergegeben, deren Kühler in einem gemeinsamen Kühlgefäss sich befinden. Die Ätherkölbchen werden auf Drahtnetzen durch kleine Flämmchen erhitzt. Die Extraktionsgefässe bestehen einfach in weiten, unten sich verjüngenden Glasrohren. Die zu extrahierende Substanz befindet sich in einer in das Glasrohr eingesenkten, für Äther durchlässigen Hülle von Asbest, und diese ruht auf einer kleinen Spirale in dem verjüngten Teil des Glasrohres.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0071-5

Ein dem Soxhlet-Apparat nachgebildeter, von Lehmann konstruierter Extraktionsapparat zum Extrahieren voluminöser Sub-

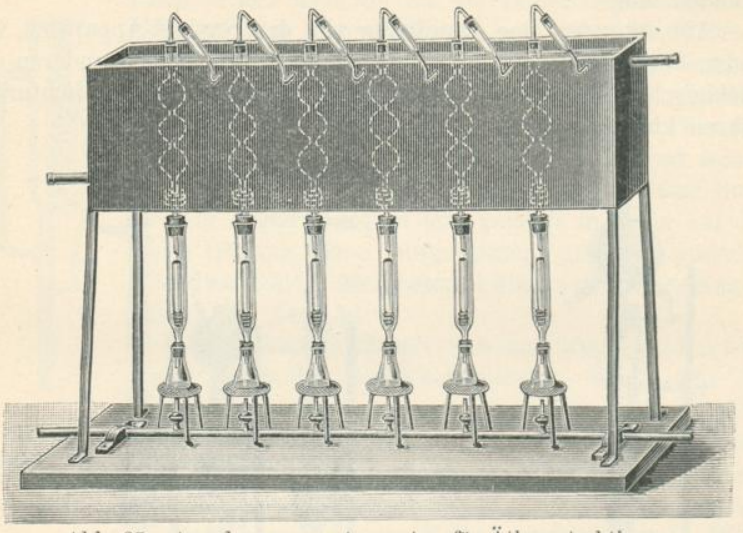


Abb. 37. Anordnung von Apparaten für Ätherextraktionen.



Abb. 38. Extraktionsapparat nach Lehmann.



Abb. 39. Extraktionsapparat nach Frühling.

stanzen, wie Baumwolle, Wolle u.s.w. ist in Abb. 38 wiedergegeben.

Auch der dem Soxhlet ähnliche Extraktionsapparat nach Frühling, dessen Konstruktion Abb. 39 erläutert, wird hier und dort in Gebrauch gezogen.

Als zweckmässig, besonders für Extraktionen grösserer Mengen, sei es mit Äther, Chloroform, Alkohol oder anderen Flüssigkeiten, kann der in Abb. 40 erläuterte Extraktionsapparat nach Drechsel bezeichnet werden. Schliesslich mag noch des Extraktionsapparates von Gerber (Abb. 41) gedacht sein, dessen Konstruktion aus dem Bilde leicht verständlich ist.

Das Abdampfen der Ätherfettlösung geschieht meist, indem

man die Lösung aus dem Kölbchen in ein Becherglas oder zweckmässiger, um das Überkriechen der Ätherfettlösung beim Erwärmen zu verhindern, in ein Erlenmeyerkölbchen mit weitem Hals giesst und den Äther auf dem Wasserbade frei verdunstet. Das kann aber nur geschehen, wenn, wie es in der Regel der Fall, es sich um kleine Mengen Äther handelt. Man kann natürlich auch den Äther abdestillieren. Für diesen Zweck sind besondere Apparate konstruiert, wie ein solcher durch Abb. 42 erläutert ist. Die Abflussröhren münden in eine gemeinschaftliche Kühlröhre. Man kann ferner auch die Kölbchen, die, mit Äther beschickt, zur Extraktion verwendet wurden, vorher wägen und nach Abdunsten des Äthers dieselben Kölbchen, ohne umzufüllen, im Trockenschrank bei 100° eine Stunde lang austrocknen und das Gewicht erneut feststellen. Die Gewichtsvermehrung bezieht sich dann auf das extrahierte Fett. Da es sich jedoch nicht immer vermeiden lässt, dass kleine Anteile der Substanz mit in das Ätherextrakt gelangen, so muss man die Ätherlösung vor dem Verdunsten des Äthers durch ein mit Äther angenässtes Filter filtrieren, mit Äther gut nachwaschen und nun erst die Lösung verdunsten. Die Verwendung eines zweiten Gefässes ist daher meist nicht zu umgehen.

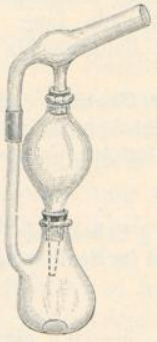


Abb. 40. Extraktionsapparat nach Drechsel.



Abb. 41. Extraktionsapparat nach Gerber.

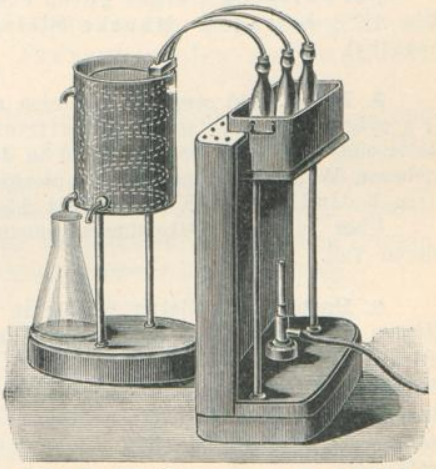


Abb. 42. Destillationsapparat zum Abdestillieren des Ätherextraktes.

Übungsbeispiele:

1. Erbsenmehl oder **Bohnenmehl.** 10 g werden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert und der Abdampfrückstand der Ätherlösung bei 100° im Trockenschrank 1 Stunde lang ausgetrocknet. Normalgehalt des Erbsenmehls 2,01%, des Bohnenmehls 2,13% Fett.

2. Sog. entfetteter Cacao. 5 g Cacao, am besten mit Sand gemischt, werden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert.

Die teilweise entfetteten Cacaosorten des Handels enthalten nach König 20—34% Fett.

3. Schokolade. 5 g Schokolade werden mit der gleichen Gewichtsmenge Sand verrieben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Fettgehalt: 21—25%.

4. Fleischextrakt. 5—10 g eines festen, mit Wasser aufgeweichten oder 10—20 g eines flüssigen Präparates werden mit ausgeglühtem Seesand in einem Hoffmeister'schen Glasschälchen im Wasserbade eingetrocknet. Man zerreibt hierauf die Masse nebst dem Schälchen und bringt das ganze in die Extrahierhülse. Die im Mörser anhängenden Substanzteilchen verreibt man mit etwas ausgeglühtem Sande und vereinigt diesen mit der ganzen Masse. Die Extraktion erfolgt sodann, wie oben angegeben.

Der Fettgehalt eines guten Fleischextraktes soll höchstens bis 1,5% betragen. Manche Fleischextraktsorten sind völlig fettfrei.

5. Milch. 20 ccm Milch werden mit 10 g ausgeglühtem Sand und 1 g gebranntem Gyps in einem Hoffmeister'schen Schälchen im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in der unter 4 (Fleischextrakt) angegebenen Weise verrieben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die Vollmilch der Kuh enthält 2,5—4,0% Fett.

Über sonstige Fettbestimmungsmethoden der Milch siehe den besonderen Teil.

6. Butter. 5 g Butter werden in ein mit ausgeglühtem Sand unter Zusatz von etwas Gyps gefülltes Hoffmeister'sches Schälchen gegeben. Dieses wird auf ein Wasserbad gesetzt, damit das Butterfett schmilzt und in das Sand-Gypsgemisch einziehen kann, die gleichmässige Durchmischung hiermit eventuell noch durch Umrühren mit einem Glasstäbchen befördert, nach dem Erkalten das Ganze zerrieben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert.

Die Milchbutter enthält ca. 80%, die Rahmbutter ca. 84% Fett. Da der Wassergehalt der Butter zwischen 14 und 16,5% schwankt, so beträgt der Fettgehalt in der Trockensubstanz der Milchbutter ca. 95,75%, der Rahmbutter ca. 97,3%.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0074-2

VI. Bestimmung der Jodzahl der Fette.

Die Fette bestehen der Hauptsache nach aus wechselnden Mengen Triglyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Von diesen gehört die letztgenannte Säure zu den ungesättigten Säuren, d. h. sie enthält in ihrem Molekül doppelt gebundene Kohlenstoffatome. Zufolge dieser Eigenschaft vermag die Ölsäure unter Aufhebung der Doppelbindung Halogenatome anzulagern. Dieses Verhalten ist für eine annähernde quantitative Ölsäurebestimmung in Fetten zur Charakterisierung dieser nutzbar gemacht worden. Da nun aber nicht in allen Fetten nur Ölsäure als ungesättigte Säure, sondern auch z. B. der Leinölsäurereihe angehörende ungesättigte Säuren auftreten, so hat man als Grundlage der Beurteilung das Halogenabsorptionsvermögen eines Fettes ohne Rücksicht auf die Art der betreffenden ungesättigten Säure angenommen und als Halogen das Jod hierzu in Vorschlag gebracht. Während Chlor und Brom meist direkt an ungesättigte Säuren sich anzulagern vermögen, ist das beim Jod nicht der Fall. Hierzu ist ein Jodüberträger nötig, als welcher Quecksilberchloridlösung in Anwendung kommt. Die Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der Jodzahl der Fette wurde von v. Hübl[1]) ausgearbeitet.

Die Hübl'sche Jodzahl drückt die von einem Fette absorbierte Jodmenge in Prozenten des angewandten Fettes aus.

Bei der Ausführung dieser Methode[2]), die nachfolgend eingehend erörtert ist, muss sorgfältiges Arbeiten beobachtet werden, da schon sehr geringe Ablesungsfehler die Jodzahl um 0,5—1 % verschieben können. Zum Abmessen der Lösungen sind daher genau kalibrierte Pipetten und Büretten zu benutzen, und für eine Lösung wird stets dasselbe Messinstrument anzuwenden empfohlen.

Erforderliche Lösungen.

1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95 prozentigem, fuselfreiem Alkohol gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide

1) Dingler's Polyt. Journ. 253 S. 281.

2) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w. Heft 1. Berlin, Verlag von Julius Springer 1897.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0075-8

Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen für jeden Versuch erfolgt zu gleichen Teilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauch stattfinden (weil der sog. Titer nach dieser Zeit erst eine gewisse Konstanz erreicht hat).

2. Natriumthiosulfatlösung. Diese enthält ca. 25 g des Salzes auf ein Liter in Wasser gelöst. Die beste Methode zur Titerstellung ist die Volhard'sche: 3,8740 g wiederholt umkrystallisiertes und nach Volhards Angabe geschmolzenes Kaliumdichromat löst man zum Liter auf. Man giebt 15 ccm einer 10prozentigen Kaliumjodidlösung in ein dünnwandiges Stöpselglas, säuert mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und verdünnt mit 100 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln fügt man hierauf 20 ccm der Dichromatlösung hinzu. Jeder ccm derselben macht genau 0,01 g Jod frei, die Umsetzung erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$Cr_2\ O_7\ K_2 + 6\ KJ + 14\ HCl = Cr_2\ Cl_6 + 8\ KCl + 7\ H_2\ O + 3\ J_2.$$

Man lässt nun unter Umschütteln von der Thiosulfatlösung zufliessen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und lässt unter jeweiligem, kräftigem Schütteln noch so viel Thiosulfat vorsichtig zufliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Dichromatlösung lässt sich lange unverändert aufbewahren und ist so stets zur Kontrolle des Titers der Thiosulfatlösung vorrätig, welcher besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 ccm der Dichromatlösung 0,2 g Jod frei machen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl ccm Thiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wie viel Jod 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, den Koeffizienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

3. Chloroform, mit Wasser gewaschen, nochmals rektifiziert und mit 1 Prozent reinem Alkohol versetzt.

4. 10prozentige Kaliumjodidlösung.

5. Stärkelösung. Man erhitzt eine Messerspitze voll löslicher Stärke in etwas destilliertem Wasser; einige Tropfen der unfiltrierten Lösung genügen für jeden Versuch.

Ausführung der v. Hübl'schen Jodadditionsmethode.

Man bringt von trocknenden Ölen (z. B. Mohnöl) 0,15—0,18 g, von nichttrocknenden 0,3—0,4 g, von festen Fetten 0,8—1 g in ein

dünnwandiges Stöpselglas. Dieses fasst 270 ccm und hat als Verschluss einen eingeschliffenen Glasstöpsel. Zufolge des geringen Gewichtes (40—50 g) und Umfanges kann in ihm ein genaues Abwägen auf der analytischen Wage erfolgen.[1]) Man löst das Fett in 15 ccm Chloroform und lässt 30 ccm Jodlösung hinzufliessen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muss so gross sein, dass noch nach $^1/_2$—2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion bei nichttrocknenden Ölen, sowie bei festen Fetten wie Rindsfett, Schweinefett, Kokosöl beendet; bei trocknenden Ölen ist 18 stündige Einwirkungszeit erforderlich. Man operiert am besten bei Temperaturen von 15—18° C., vor Einwirkung direkten Sonnenlichtes geschützt.

Man versetzt dann mit 15 ccm Kaliumjodidlösung, schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Kaliumjodid ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Kaliumjodid verbessern. Man lässt nun unter oftmaligem Schütteln so lange Thiosulfatlösung zufliessen, bis die wässerige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert.

Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes zur Prüfung der Reinheit der Reagenzien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titers der Jodlösung zu verbinden.

Bei längerer als zweistündiger Einwirkungsdauer, also bei trocknenden Ölen, ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Hübl'schen Lösung sowohl bei Beginn des Versuchs als auch am Ende der Einwirkung nach 18 Stunden auszuführen, da innerhalb so langer Zeit eine merkliche Abnahme des Titers der Jodlösung stattfinden kann.

Nach H. Bremer genügen in der Regel 10 p. Ct. Jodüberschuss vollkommen, nur bei trocknenden Ölen empfiehlt sich ein solcher von 30 p. Ct. der absorbierten Jodmenge.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen.

1) Nach R. Sendtner's Angabe können solche Stöpselgläser von Joh. Greiner in München bezogen werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0077-9

Übungsbeispiele:

Von einer Reihe verschiedener fetter Öle und fester Fette sind die Jodzahlen nach der oben erläuterten Methode zu bestimmen.

In nachfolgender Tabelle sind die Minimal- und Maximalzahlen, sowie die Durchschnittszahlen dieser von verschiedenen flüssigen und festen Fetten zusammengestellt.[1])

Jodzahlen flüssiger und fester Fette.

Name des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Baumwollensamenöl . .	102[2])	112	108
Bucheckernöl.	104	111,2	107,8
Butterfett	19,5	38,0	30
Dorschleberthran . . .	123	166,6	148
Gänsefett	—	—	71,5
Hammeltalg	32,7	46,2	42
Japanwachs	4,2	6,6	6,0
Kakaobutter	33	41,7	34,5
Knochenöl	66	70	68
Kokosnussöl	7,9	9,4	8,8
Leinöl, frisches	170	183,4	178
— des Handels	148	181	170
Lorbeeröl	49	80	64
Mandelöl	93	102	97
Mohnöl.	134	143,3	138
Muskatbutter.	31	52	41,5
Oleomargarin	47,5	60	53
Olivenöl	79	88,5	82,8
Palmkernöl	10,3	17,5	14
Palmöl	50,3	53,9	51
Pferdefett.	71,4	86,1	78,7
Pfirsichkernöl	92,5	102	97,8
Ricinusöl	82	85,9	84,5
Rindertalg	36	44	41
Rüböl	98	105	101
Schweinefett	56	63	59
Sesamöl	103	112	108
Sheabutter	56,2	56,9	56,5
Wollschweissfett . . .	25,8	28,9	28

1) Unter Benutzung der bezüglichen Tabelle von Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. Berlin 1897. Verlag von Julius Springer.

2) D. h. 100 Teile Baumwollensamenöl absorbieren 102 Teile Jod.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0078-5 DFG

Zur Abwägung der flüssigen Fette zwecks Bestimmung der Jodzahl bedient man sich zweckmässig des nebenstehend abgebildeten Mangold'schen Apparats (Abb. 43). Derselbe besteht im wesentlichen aus einer Pipette, an deren Hals mittels zweier kurzer Schlauchstückchen ein durchbohrtes Uhrglas festgehalten wird, das man auf das das flüssige Fett enthaltende Becherglas auflegt. Der obere Teil der Pipette ist mit einer kleinen Gummikappe verschlossen. Drückt man diese gelinde zusammen, so zieht sich beim Aufhören des Druckes eine kleine Menge des flüssigen Fettes in die Pipette und kann durch Zusammendrücken der Kappe wieder austropfen.



Abb. 43. Vorrichtung zum Abwägen flüssiger Fette nach Mangold.

VII. Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl.

Organische Säuren finden sich in Nahrungs- und Genussmitteln teils in freier, teils in gebundener Form. Der säurebindende Körper kann eine anorganische Base oder von organischer Natur (Base, Alkohol) sein.

Die freien Säuren können durch Basen (Kali- oder Natronlauge) gesättigt werden, und der Sättigungsgrad lässt sich auf titrimetrischem Wege bestimmen. Aber auch die in organischer Bindung, z. B. die mit Alkoholen als Ester vorhandenen Säuren lassen sich durch Behandeln mit Alkali, besonders leicht mit alkoholischer Kalilauge sättigen, wobei der Ester zerlegt („verseift") wird.

Die Bestimmung der Säure, die in freier oder organisch-gebundener Form in einem Nahrungs- oder Genussmittel vorkommt, also die Bestimmung der Säure- und Ester-, bez. Verseifungszahl bietet eine wichtige Handhabe zur Wertbeurteilung eines Nahrungs- und Genussmittels und gestattet zuweilen einen Schluss auf eine vorliegende Verfälschung zu ziehen.

Man hat nun in der Nahrungsmittelchemie mit der Säure-,

Ester- und Verseifungszahl ganz bestimmte Begriffe verknüpft und versteht darunter Folgendes:

Säurezahl ist die Zahl, welche angiebt, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die in einem Gramm Substanz vorhandene freie Säuremenge zu binden.

Verseifungszahl ist die Zahl, welche angiebt, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd beim Kochen von einem Gramm Substanz mit alkoholischer Kalilauge gebunden werden.

Esterzahl ist die durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl ermittelte Zahl.

Das folgende Beispiel mag diese Begriffe näher erläutern:

Es liege eine Flüssigkeit vor, in welcher neben freier Essigsäure Essigäther (Essigsäureäthylester) sich befinde. Man gebrauche, um 1 g dieses Gemisches mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolpthaleïn als Indikator zu sättigen, um also eine bestehen bleibende Rötung der Flüssigkeit zu erzielen, 9 ccm der Lauge. Wird bei einem zweiten Versuch 1 g des obigen Gemisches mit 50 ccm alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert, und werden zur Beseitigung der durch überschüssiges freies Alkali bewirkten Rötung nunmehr 27 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure gebraucht, so sind 50—27 = 23 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge nötig gewesen, um die teils in freier, teils in Ester-Form vorhandene Essigsäure zu binden. Man berechnet hieraus die folgenden Werte: 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge enthält 0,0056 g *KOH*, 9 ccm daher 0,0056.9 = 0,0504 oder 50,4 Milligramm Kaliumhydroxyd. Diese Menge war erforderlich, um die freie Säure in jenem Gemische zu binden.

Das Gemisch hat deshalb die Säurezahl 50,4.

Bei dem zweiten Versuch, der in der Wärme und mit alkoholischer Lauge ausgeführt, wodurch auch die Essigsäure des Äthylesters gebunden wurde, waren 23 ccm der $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, also 0,0056.23 = 0,1288 g *KOH* oder 128,8 Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich.

Das Gemisch hat deshalb die Verseifungszahl 128,8.

Nach der letzteren Methode wurden die freie Säure und die gebundene Säuremenge ermittelt. Zieht man die Säurezahl von

der Verseifungszahl ab, so erhält man die auf die gebundene Säure bezügliche Zahl, die Esterzahl.

Das Gemisch hat deshalb die Esterzahl 128,8—50,4 = 78,4.

Je nach der Natur der vorliegenden Substanzen löst man diese in indifferenten Körpern (Wasser, Alkohol, Äther, Petroleumbenzin) und titriert mit $^1/_1$ oder $^1/_2$ oder $^1/_4$ oder $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Auch zur Spaltung mit alkoholischer Lauge benutzt man entweder $^1/_1$ oder $^1/_2$ oder $^1/_4$ oder $^1/_{10}$ alkoholische Normal-Kalilauge.

Es giebt ausser den oben erwähnten Bezeichnungen für die Säurezahlen in der Nahrungsmittelchemie noch einige andere, z. B. Säuregrade, deren Begriff aus den folgenden Übungsbeispielen hervorgeht.

Übungsbeispiele.

1. Bestimmung des Säuregrads der Milch. Nach Soxhlet und Henkel. 50 ccm Milch werden unter Zusatz von 2 ccm zweiprozentiger Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_4$ Normal-Natronlauge titriert, wobei als Endreaktion das Auftreten einer eben bemerkbaren Rötlichfärbung der Flüssigkeit zu betrachten ist. Man kann hieraus die Säurezahl nach obigen Formeln berechnen. Bei der Milch versteht man jedoch auf Grund eines Übereinkommens unter einem Aciditäts- oder Säuregrad die Anzahl ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge, welche zur Neutralisation von 100 ccm Milch erforderlich sind.

Frische Kuhmilch zeigt 2—4 Säuregrade; Milch, welche beim Kochen gerinnt, 5,5—6,5 und Milch kurz vor dem freiwilligen Gerinnen in der Kälte 15—16 Säuregrade.

2. Bestimmung freier Säure (Milchsäure) im Käse. 10 g frische Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge auf 200 ccm filtriert und in 100 ccm die Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge (1 ccm = 0,009 g Milchsäure) titriert.

3. Bestimmung der freien Fettsäuren in einem Fette.[1]) 5—10 g Fett werden a. in säurefreiem Äther gelöst und mit alkoholischer $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator gesättigt oder b. in einem säurefreien Gemisch von gleichen Teilen Äther gelöst und mit wässeriger $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator gesättigt, wobei man, falls sich die Lösung trübt, gelinde erwärmt.

Die zur Sättigung der freien Fettsäuren verbrauchte Anzahl ccm Alkalilauge drückt man aus entweder in

a. Säuregraden, worunter man die Anzahl ccm Normal-Kalilauge

1) Nach den Vereinbarungen zur einheitl. Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungsmitteln u.s.w. Heft I. Berlin, Verlag von Julius Springer 1897. S. 5.

versteht, welche zur Sättigung von 100 g des Fettes erforderlich sind, oder

b. als freie Säure (= Ölsäure) in Prozenten des Fettes.
1 ccm Normal-Alkalilauge entspricht 0,282 g Ölsäure.

4. Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl im gelben Bienenwachs. Hierfür sind zwei verschiedene Methoden in Anwendung: a. die sogenannte heisse Methode nach v. Hübl und b. die auf kaltem Wege bewirkte Verseifungsmethode nach Henriques. Es sind beide Methoden vergleichend zu prüfen.

a. Heisse Methode nach v. Hübl.

Man löst 3 g Wachs in 40 g Alkohol von 96 Prozent (heiss), fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und titriert dann bis zur Rotfärbung mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge. Die Menge der verbrauchten ccm *KOH* mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet giebt die Säurezahl. Dieselbe titrierte Lösung versetzt man nun mit 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge, kocht $^3/_4$ Stunden im Dampfbad und verdünnt mit 96 prozentigem Alkohol. Man titriert mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure zurück und bestimmt die gebundene Menge *KOH*. Durch Multiplikation mit 28 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Esterzahl. Durch Addition von Säure- und Esterzahl erhält man die Verseifungszahl. Das Verhältnis von Säure- zur Esterzahl giebt die Verhältniszahl.

b. Kalte Methode nach Henriques.

Man löst 3 g Wachs unter Erwärmen in 25 ccm Petroleumbenzin (hochsiedendes Petroleumbenzin, aus welchem im Wasserbade die niedriger siedenden Anteile abdestilliert sind, ist zu verwenden) und titriert mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge (zur Herstellung dieser ist 96 prozentiger Alkohol zu verwenden) und mit Phenolphtaleïn bis zur bleibenden Rotfärbung. Hat man so die Säurezahl bestimmt, so setzt man 25 ccm alkoholische Normalkalilauge hinzu, bestimmt nach 24 stündigem Stehen in der Kälte durch Zurücktitration die gebundene Menge Kali und erhält somit die Esterzahl.

Im Durchschnitt hat Dieterich[1]) bei verschiedenen echten Wachssorten folgende Zahlen ermittelt:

	Nach Methode a	Nach Methode b.
Säurezahl	20,07	19,37
Esterzahl	76,30	70,07
Verseifungszahl	95,90	90,80
Verhältniszahl[2])	1:3,3	1:3,6

VIII. Bestimmung der Acetylzahl bei Fetten.

Substanzen mit alkoholischen Hydroxylgruppen lassen sich beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure oder noch besser mit Essigsäuranhydrid acetylieren, d. h. der Hydroxylwasserstoff jener Sub-

1) Helfenberger Annalen 1897. S. 221.

2) Verhältnis der Säurezahl zur Esterzahl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0082-6

stanzen wird durch den Acetyl- oder Essigsäurerest substituiert:

$$R - O \boxed{H + HO} OC.CH_3 = R - O - OC.CH_3 + H_2O.$$

Man kann daher durch Acetylierung den Hydroxylgehalt einer Substanz quantitativ bestimmen. In der Nahrungsmittelchemie wird bei der Prüfung der Fette hiervon Gebrauch gemacht, um den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandteils eines Fettes an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen zu erfahren. Vielfach ist der Ausfall dieser Bestimmung für die Beurteilung, ob ein Fett rein oder verfälscht ist, von Wichtigkeit.

Nach Benedikt und Ulzer verfährt man zur Bestimmung der Acetylzahl von Fettsäuren, wie folgt:

20—50 g der aus dem Fett abgeschiedenen, nicht flüchtigen Fettsäuren (siehe später!) werden mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 Liter Inhalt entleert, mit 500—600 ccm Wasser übergossen und mindestens eine halbe Stunde gekocht. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man mittels eines nahe dem Boden des Bechers mündenden Kapillarrohres einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit hindurch. Nach einiger Zeit hebt man das Wasser ab und kocht noch dreimal in gleicher Weise aus. Dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtriert man die acetylierten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und bestimmt nun die „Acetyl-Säurezahl“ und die „Acetylzahl“ der Fettsäuren. Zu dem Zwecke verfährt man genau so, wie bei der Bestimmung der Säure- und Esterzahl (siehe dort!) angegeben ist. Man löst 3—5 g der acetylierten Fettsäuren in säure- und fuselfreiem Alkohol, setzt Phenolphtaleïn hinzu und titriert mit $^1/_2$ Nomal-Kalilauge bis zur Rotfärbung. Dann fügt man einen Überschuss alkoholischer Kalilauge hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum schwachen Sieden und titriert mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurück.

Die Summe der Acetyl-Säurezahl und der Acetylzahl heisst „Acetyl-Verseifungszahl.“ Man kann demnach zur Ermittelung der Acetylzahl auch die Verseifungszahl und Säurezahl der acetylierten Fettsäuren bestimmen und die Acetylzahl aus der Differenz finden. Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0083-2

Beispiel:[1]) 3,379 g acetylierte Fettsäure aus Ricinusöl verbrauchten zur Absättigung 17,2 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge oder $17{,}2 \times 0{,}02805 = 0{,}4825$ g *KOH*, woraus sich die Acetylsäurezahl $\frac{482{,}5}{3{,}379} =$ 142,5 ergiebt. Zu der neutralisierten Probe wurden noch 32,8 ccm, somit im ganzen 50 ccm Kalilauge zufliessen gelassen. Nach dem Kochen wurde mit 14,3 ccm $^1/_2$ Normalsalzsäure zurücktitriert. Somit verbleiben zur Absättigung der abgespaltenen Essigsäure $32{,}8 - 14{,}3 =$ 18,5 ccm $^1/_2$ Normalkalilauge oder $18{,}5 \times 0{,}02805 = 0{,}5189$ g *KOH*, woraus sich die Acetylzahl $\frac{518{,}9}{3{,}379} = 153{,}5$ ergiebt.

Vergl. Kapitel VII. Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl.

Übungsbeispiele:

Es sind von aus verschiedenen Fetten abgeschiedenen Fettsäuren die Acetylzahlen zu bestimmen.

Benedikt und Ulzer haben die Fettsäuren bei folgenden Ölen, wie angegeben, gefunden:

Fettsäuren aus	Nicht acetyliert Säurezahl	Acetyliert Acetyl-Säurezahl	Acetyliert Acetyl-Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198,8	193,3	196,7	3,4
Leinöl	201,3	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	194,1	207,2	13,1
Olivenöl	197,1	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	196,0	202,4	6,4
Ricinusöl	177,4	142,8	296,2	153,4
Rüböl	182,5	178,5	184,8	6,3
Sesamöl	200,4	192.0	203,5	11,5
Robbenthran	—	217,1	183,2	33,9
Dorschthran	—	224,9	182,2	42,7

IX. Extraktbestimmungen.

Unter Extrakt versteht man die beim Behandeln einer Substanz mit Wasser, Alkohol, Äther oder anderen Lösungsmitteln von diesen

1) Siehe Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. 1897. Verlag von Julius Springer, Berlin. S. 147.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0084-8

bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur ausgezogene und durch Wiederverdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Masse. Je nachdem Wasser, Alkohol oder Äther zum Ausziehen („Extrahieren") benutzt wurden, nennt man die Masse wässeriges, alkoholisches oder ätherisches Extrakt. Dasselbe kann nach völligem Austrocknen im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ein fester, zu einem Pulver zerreiblicher oder ein weicher, zäher, sirupartiger Körper sein, der trotz weiteren Austrocknens seinen Aggregatzustand nicht wesentlich verändert.

Auch die beim Abdampfen gewisser Flüssigkeiten (Bier, Wein) erhaltenen Rückstände, welche dicke, sirupartige Massen bilden, werden als Extrakt bezeichnet, weil die Herstellung jener Flüssigkeiten auf dem Wege der Extraktion erfolgt ist.

Die Bestimmung des Extraktes ist für die Beurteilung des Wertes und der Unverfälschtheit einer Anzahl Nahrungs- und Genussmittel von gewisser Bedeutung. Im allgemeinen hat man jedoch früher die Extraktbestimmung als Wertmesser für die Güte eines Nahrungs- oder Genussmittels überschätzt. Zur Zeit werden eigentlich nur noch die Extraktbestimmungen des Kaffees, Bieres und Weines für nötig erachtet, um das Urteil über die Zusammensetzung und die richtige Beschaffenheit dieser Nahrungs-, beziehentlich Genussmittel zu vervollständigen.

Die Bestimmung des Extraktes kann entweder direkt oder indirekt geschehen. Direkt, indem die Substanz in einem geeigneten Apparat mit dem betreffenden Lösungsmittel bei gewöhnlicher oder Siedetemperatur des letzteren derart in Berührung gebracht wird, dass nur geringe Mengen des Lösungsmittels zur Extraktion der Substanz benutzt werden brauchen.

Ein solcher Apparat ist der Soxhlet'sche, wie er zu Fettextraktionen in Anwendung kommt. (Siehe unter „Fettbestimmung" die Beschreibung dieses und anderer Extraktionsapparate!) Nach beendigter Extraktion dampft man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab, trocknet das zurückbleibende Extrakt, wenn die Beschaffenheit desselben es zulässt, im Wasserdampf-Trockenschrank und lässt im Exsikkator erkalten. Man wägt, trocknet nochmals im Trockenschrank eine Stunde nach und wägt nach dem Erkalten. Man wiederholt dieses Nachtrocknen so lange, bis Gewichtskonstanz erzielt ist. Da viele Extrakte sehr hygroskopisch sind, so nehmen sie schon beim Wägen schnell an Gewicht zu. Es ist daher ohne Aufschub das Gewicht des vom Exsikkator auf die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0085-3

Wage gestellten Schälchens mit dem Extrakt zu bestimmen. Von einigen Seiten wird empfohlen, das Austrocknen im Trockenschrank überhaupt zu vermeiden, vielmehr nach Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserbade das Extrakt im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz stehen zu lassen. In diesen Fällen darf das Extrakt den Boden des flachen Schälchens von grösserem Durchmesser nur in sehr dünner Schicht bedecken. Beim Biere und bei Süssweinen lässt sich nach der direkten Methode der wirkliche Extraktgehalt nur schwierig ermitteln; man giebt daher in diesen Fällen der indirekten Methode der Extraktbestimmung den Vorzug. Diese besteht darin, dass man ein bestimmtes Volum von Bier oder Wein durch teilweises Abdampfen entgeistet, das ursprüngliche Volum durch Hinzufügung von Wasser bei 15° C. wieder herstellt und nach gutem Durchmischen der Flüssigkeiten das spezifische Gewicht bestimmt. Die Dichte einer solchen wässerigen Extraktlösung ist, wie leicht verständlich, bei höherem Extraktgehalt eine grössere. Aus den betreffenden Tabellen, die am Schlusse des chemischen Teiles dieses Buches aufgeführt sind, erfährt man sodann, welcher Extraktgehalt einem bestimmten spezifischen Gewicht entspricht.

Eine indirekte Bestimmungsmethode besteht ferner darin, dass man feste Substanzen, deren Gewicht man nach dem Austrocknen im Trockenschrank genau ermittelt hat, mit dem betreffenden Lösungsmittel in der Kälte oder Wärme behandelt und das nicht Gelöste auf einem bei 100° C. ausgetrockneten und gewogenen Filter sammelt, mit dem entsprechenden Lösungsmittel so lange auswäscht, als noch etwas aufgenommen wird, sodann bei 100° C. trocknet und abermals das Gewicht bestimmt. Die Differenz der ersten und letzten Wägung der Substanz bezieht sich auf den Extraktgehalt. Eine solche indirekte Extraktbestimmung wird z. B. beim Kaffee auszuführen befürwortet, weil beim Eindampfen des Extraktes flüchtige Stoffe verloren gehen, die sich nicht auf Wasser beziehen.

Übungsbeispiele:

1. Bestimmung des alkoholischen Extraktes des schwarzen Pfeffers. 10 g gepulverter schwarzer Pfeffer werden in eine Filtrierpapier- oder Asbesthülse gegeben und im Soxhlet-Apparat (s. unter Fettbestimmung!) mit 96 prozentigem Alkohol bis zur Erschöpfung extrahiert. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand in einen Exsikkator bis zum völligen Austrocknen ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0086-9

stellt, d. h. das Wägen in gewissen Zwischenräumen so lange fortgesetzt, als noch ein Gewichtsverlust bemerkbar ist.

Die Menge des erhaltenen Extraktes schwankt zwischen 8,0 und 13,5 Prozent bei den einzelnen Pfeffersorten. Diese Grenzzahlen sind so weit von einander entfernt, dass auf Grund des Ausfalles einer Extraktbestimmung eine etwaige Verfälschung des Pfeffers nicht festgestellt werden kann. Denn es giebt Verfälschungsmittel, wie Kleie, Olivenkerne, Pfefferabfälle, die eine geringere, und solche, wie Cayenne-Pfeffer, Dattelkerne u. s. w., welche eine höhere Extraktausbeute geben. Dennoch pflegt man bei Pfefferanalysen auch den Extraktgehalt als eventuell bestätigendes Moment für die Unverfälschtheit einer Pfeffersorte mit anzugeben.

2. Bestimmung des wässerigen Extraktes von gebranntem Kaffee nach C. Krauch. 30 g gebrannter und gemahlener Kaffee werden mit 500 ccm Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, die Masse durch ein gewogenes Filter filtriert und der Filterrückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 ccm beträgt. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet, gewogen und aus der Differenz $(30 - x)$ g die Menge der in Wasser löslichen Stoffe berechnet.

Gebrannter Kaffee giebt nach C. Krauch an Wasser 23,81 Prozent lösliche Stoffe ab.

3. Bestimmung des Extraktes von Bier. Man verbindet die Extraktbestimmung des Bieres mit einer Alkoholbestimmung desselben (siehe Alkoholbestimmung!) Zu dem Zweck wägt man 100 ccm Bier von 15° C. in einem Kölbchen, das diese Marke im engen Hals trägt, genau ab, wodurch man das spezifische Gewicht des Bieres feststellt, befreit sodann das Bier durch Destillation von Alkohol (siehe dort!), füllt das bis auf $^1/_3$ Volum abgedunstete Bier nach dem Erkalten mit Wasser genau auf das ursprüngliche Volum auf und mischt gut durch. Nach dem Durchmischen kontrolliert man nochmals, ob das Niveau der in dem Kölbchen befindlichen Flüssigkeit bei 15° C. mit der Marke im Hals des Kölbchens auch wirklich zusammenfällt. Von dieser Flüssigkeit bestimmt man bei 17,5° C. das spezifische Gewicht und liest den entsprechenden Extraktgehalt nach der Extrakttabelle von Balling ab (siehe am Schluss des chemischen Teiles).

Die Tabellen von Schultze-Ostermann und Ellion beziehen sich auf das bei 15° C. ermittelte spezifische Gewicht und unterscheiden sich dadurch, dass die Zahlen der Schultze-Ostermann'schen Tabelle das Krystallwasser der Maltose mit einschliessen, da das Austrocknen von ihnen nur bei 75° C. bewirkt wurde, während in Ellion's Tabelle die Zahlen auf wasserfreie Maltose sich beziehen, da Ellion das Austrocknen bei 97° C. im Vakuum bewirkte.

Gewöhnliches Lagerbier enthält ca. 5,3—6,3 Prozent, Weissbier ca. 5,2—5,5 Prozent, Bockbier ca. 7,25 Prozent, Malzextraktbier ca. 12 Prozent Extrakt.

4. Bestimmung des Extraktes von Wein.

a) Nach der direkten Methode. 50 ccm Wein werden bei 15° C.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0087-5

abgemessen und in einer Platinschale (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, Gewicht ca. 20 g) auf dem Wasserbade abgedampft. Den Rückstand erhitzt man $2^1/_2$ Stunden im Wasserdampftrockenschrank, lässt das Schälchen im Exsikkator erkalten und wägt. Bei zuckerreichen Weinen, d. h. solchen, welche über 0,5 g Zucker in 100 ccm Wein enthalten, verwendet man zur Extraktbestimmung eine geringere Menge, so dass nur 1 bis 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen.

b) Nach der indirekten Methode. 100 ccm Wein von 15° C. werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf den dritten Teil abgedampft. Nach dem Erkalten bringt man mit Wasser von 15° C. den Rückstand wieder auf 100 ccm und bestimmt das spezifische Gewicht. Aus der Extrakttafel, wie diese von der Kaiserlichen-Normal-Aichungskommission für Zucker aufgestellt und für die Zwecke der Weinanalyse vom Kaiserlichen Gesundheitsamt umgerechnet wurde (siehe am Schluss des chemischen Teiles) erfährt man den entsprechenden Extraktgehalt.

X. Bestimmung von Alkoholen.

Von den Alkoholen, die bei der Prüfung und Wertbestimmung von Nahrungs- und Genussmitteln eine Rolle spielen, sind es

der Äthylalkohol, der im Bier, Wein, Branntwein, in den Liqueuren das anregende oder berauschende Prinzip bildet,

der Gärungsamylalkohol oder das Fuselöl, das bei der normalen Gärung entsteht und auf dem Wege der Rektifikation aus dem Branntwein nach Möglichkeit entfernt sein soll,

das Glycerin, das ebenfalls als normales Gärungsprodukt in den alkoholischen Getränken vorkommt, und dessen Menge für die Beurteilung der Echtheit, beziehentlich Unverfälschtheit jener, z. B. des Weins, von Wichtigkeit ist.

Des weiteren sind an dieser Stelle zwei hochmolekulare Alkohole zu nennen:

das Cholesterin und Phytosterin, von welchen das erstere ein regelmässiger Begleiter tierischer, das letztere ein solcher pflanzlicher Fette ist. Es sind in der Neuzeit Methoden des Nachweises von Verfälschungen tierischer Fette durch pflanzliche, z. B. des Schweinefettes durch Baumwollensamenöl, auf den Nachweis von Phytosterin im Cholesterin begründet worden.

Nachweis und Bestimmung von Äthylalkohol.

Der Äthylalkohol, $C_2H_5 . OH$, ist ein Produkt der „alkoholischen Gärung", d. h. der direkten Zerlegung von Zuckerarten der Formel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0088-1

$C_6H_{12}O_6$, vor allem der Dextrose und der Lävulose, sowie von den Biosen der Maltose durch die Einwirkung der zu den Sprosspilzen gehörigen Hefe. E. Buchner hat nachgewiesen, dass die Zerlegung des Zuckers in Äthylalkohol und Kohlensäure nicht an die Lebensthätigkeit der Hefepilze, wie man vordem annahm, gebunden ist, sondern durch ein „Zymase" genanntes, von den Hefepilzen erzeugtes Ferment bewirkt wird. Die Umsetzung des Zuckers in Äthylalkohol und Kohlensäure im Sinne der Gleichung:

$$C_6 H_{12} O_6 = 2 C_2H_5 OH + 2 CO_2$$

verläuft jedoch nicht glatt, denn gegen 6 Prozent Zucker werden bei der Gärung in andere Körper, wie Gärungsamylalkohol, Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w. umgewandelt. Die Gärung verläuft am schnellsten bei einer Temperatur von 20—30° C., geht jedoch auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen vor sich. So werden die untergärigen Biere, bei welchen Maltoselösungen so langsam vergären, dass das Hefegut unten am Boden der Gärbottiche verbleibt, bei einer Temperatur von gegen 6° C. vergoren. Werden sehr zuckerreiche Flüssigkeiten der Gärung unterworfen, so vermag nicht die Gesamtmenge Zucker die erwähnte Zersetzung zu erleiden, sondern die Gärung hört auf, wenn die Flüssigkeit gegen 14 Prozent Alkohol erhalten hat. Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass z. B. ein Süsswein, der neben Alkohol noch unvergorenen Zucker enthält, nur dann auf dem Wege der Gärung entstand, wenn sein Alkoholgehalt die erwähnte Prozentzahl nicht wesentlich überschreitet.

Als Ausgangsmaterialien für die alkoholische Gärung sind zu nennen:

1. Zuckerhaltige Pflanzensäfte und Milch,
2. Stärkemehlhaltige Substanzen.

Bei den zuckerhaltigen Pflanzensäften wird durch die Thätigkeit der Hefen sogleich die Gärung eingeleitet; bei der Milch erleidet der Milchzucker durch das Kefirferment eine alkoholische Gärung, und es entsteht ein dem Kumys ähnliches Getränk.

Um aus stärkemehlhaltigen Substanzen (Samen von Getreide, Reis, Kartoffeln) alkoholische Getränke zu gewinnen, muss das Stärkemehl durch die Einwirkung der in Grünmalz gebildeten Diastase zunächst verzuckert werden. Erst dann erfolgt durch die Hefepilze die Gärung.

Durch Vergärenlassen zuckerhaltiger Pflanzensäfte, wie der Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfel entstehen die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0089-9

als Wein (Traubenwein, Stachelbeer-, Johannisbeer-, Apfelwein) bezeichneten alkoholischen Getränke. Die südländischen Traubenweine (spanischer, griechischer, Ungar-Wein), die bei hohem Zuckergehalt gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt besitzen, sind Kunsterzeugnisse. Sie werden bereitet, indem man entweder die Traubensäfte (den „Most“) durch Eindampfen konzentriert, an Zucker also anreichert, oder indem man Trockenbeeren mit Wasser oder Most extrahiert und nun vergären lässt.

Durch Vergärenlassen von Gerstenmalzauszügen unter Zusatz von Hopfen wird das Bier gewonnen.

Unterwirft man den Traubenwein der Destillation, so geht im Anfange der Destillation eine alkoholreichere Flüssigkeit über, in welcher ausserdem ätherisch riechende Körper (Fruchtäther) enthalten sind. Das so erhaltene Weindestillat mit einem Alkoholgehalt von ca. 50 Prozent führt den Namen Cognac.

Aus vergorenem Reis oder vergorenem Palmensaft stellt man in Ostindien den Arrac, aus vergorener Zuckermelasse den Rum, aus vergorenen reifen Zwetschen den Zwetschenbranntwein, aus vergorenen, mit den Kernen zerstossenen Kirschen das Kirschwasser dar, indem man durch Destillation die alkoholische Flüssigkeit von der „Maische“ trennt.

Zur Alkoholgewinnung aus Kartoffeln werden diese gekocht, zerkleinert, mit Wasser zu einem Brei angerührt, zwecks Überführung der Stärke in Zucker mit 5 Prozent Malz versetzt und bei einer Temperatur von 60° C. belassen. Die jetzt dünnflüssig gewordene Masse (die Maische) lässt man in Bottichen abkühlen und leitet bei einer Temperatur von 15—20° C. mit Hefe die alkoholische Gärung ein. Die vergorene Masse unterwirft man sodann der Destillation und reinigt das Destillat von Nebenkörpern wie Acetaldehyd, Acetal, Fuselöl durch fraktionierte Destillation in sogenannten Kolonnenapparaten (Dephlegmatoren). Als Vorlauf gehen in das Destillat Acetaldehyd, Acetal u. s. w. über, während in den letzten Anteilen (dem Nachlauf) das dem Organismus schädliche Fuselöl (das Phlegma) enthalten ist.

Durch Verzuckerung des Stärkemehls der Samen der Getreidearten, nachfolgendes Vergärenlassen und Destillation gewinnt man das als Kornbranntwein bekannte Getränk. —

Den qualitativen Nachweis von Alkohol in Flüssigkeiten führt man, indem man entweder das aus diesen erhaltene Destillat

mit Benzoylchlorid erwärmt, wobei der eigenartige Geruch des Benzoësäureäthylesters auftritt, oder indem man die Lieben'sche Jodoformreaktion ausführt. Diese besteht darin, dass man eine mit überschüssigem Jod gesättigte Alkalilösung mit der alkoholischen Flüssigkeit erwärmt. Noch bei sehr geringen Mengen Alkohol tritt der charakteristische Jodoformgeruch auf, bei grösseren Mengen Alkohol scheidet sich das Jodoform in gelben Krystallen aus. Es ist zu beachten, dass ausser Äthylalkohol auch andere Alkohole, ferner Aceton u. s. w. die gleiche Reaktion geben.

Die quantitative Bestimmung des Äthylalkohols in alkoholischen Flüssigkeiten geschieht, wie folgt:

Liegt eine alkoholisch-wässerige Lösung vor, in welcher Fremdbestandteile nicht enthalten sind, so genügt es, das spezifische Gewicht der Lösung bei einer bestimmten Temperatur festzustellen und aus für diesen Zweck ausgearbeiteten Tabellen (siehe am Schluss des chemischen Teiles) den Alkoholgehalt zu ersehen. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt man entweder Aräometer, die Mohr'sche Wage oder Pyknometer (s. Physikalische Methoden). Die Aräometer für Alkoholbestimmungen sind mit einer Skala versehen, welche direkt den Alkoholgehalt entweder nach Gewichtsprozenten (Richter) oder nach Volumprozenten (Tralles) angeben. Man nennt diese Apparate Alkoholometer.

Um den Alkoholgehalt von Flüssigkeiten zu ermitteln, in welchen ausser Alkohol noch andere Bestandteile (Zucker, Extrakt) enthalten sind, muss man diese Flüssigkeiten einer Destillation unterwerfen, wodurch die flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen getrennt werden. Verfährt man in der Weise, dass man ein bestimmtes Volum einer alkoholischen Flüssigkeit auf die Hälfte oder ein Drittel abdestilliert und das Destillat auf das Volum der angewendeten Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser bringt, so hat man, da der Gesamt-Alkohol in den ersten Anteilen des Destillates sich findet, eine Flüssigkeit mit gleichem Alkoholgehalt wie die verwendete. Durch Bestimmen des spezifischen Gewichtes des auf das gleiche Volum gebrachten Destillates erfährt man dann den Alkoholgehalt der untersuchten alkoholischen Flüssigkeit. Zwar ist dieses Verfahren nicht genau, da in den alkoholischen Getränken (Bier, Wein) auch noch andere flüchtige Körper (z. B. Ester, flüchtige Säuren) enthalten sind, deren gleichzeitige Anwesenheit im Destillat das spezifische Gewicht modifizieren.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0091-9

Dennoch sind die Nahrungsmittelchemiker dahin übereingekommen, die Alkoholbestimmung, in der erwähnten Weise ausgeführt, als für die Beurteilung von hinreichender Genauigkeit anzusehen.

Um z. B. den Alkoholgehalt eines Weines zu ermitteln, verfährt man folgender Weise[1].)

Man füllt ein 50 ccm fassendes trockenes Pyknometer mit dem betreffenden Wein, führt diesen in einen Destillierkolben von 150 bis 200 ccm Inhalt über und spült das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nach. Zur Verhinderung etwaigen Schäumens giebt man ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebig'schen Kühler; als

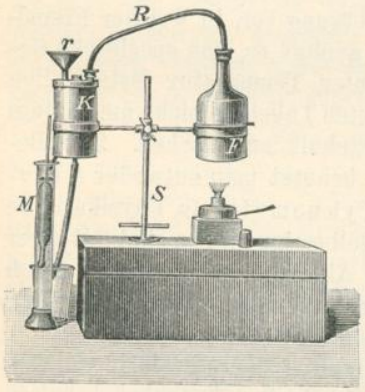


Abb. 44. Destillationsapparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Liqueuren, Branntwein, Fruchtsäften.

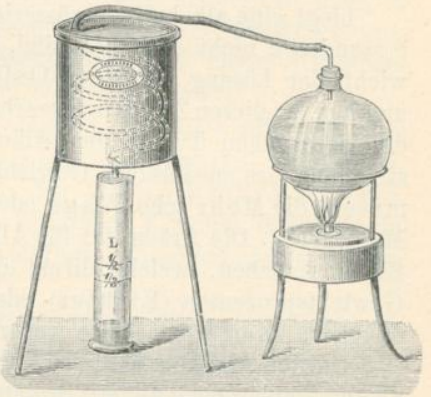


Abb. 45. Destillationsapparat nach Salleron zur Alkoholbestimmung in Wein und anderen Getränken.

Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° C. zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren

1) Vom Bundesrat erlassene Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines vom 25. Juni 1896.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0092-5

Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das spezifische Gewicht des Destillates.

Für die Bestimmung des Alkohols in alkoholischen Flüssigkeiten durch Destillation sind besondere kleine Destillierapparate konstruiert worden, von welchen Abb. 44 zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Liqueuren, Branntweinen, Fruchtsäften dienen soll. Abb. 45 bringt den Destillierapparat nach Salleron zur Alkoholbestimmung in Wein und anderen Spirituosen zur Anschauung.

In Abb. 46 ist der von Barth für die Weinanalyse konstruierte Destillierapparat wiedergegeben, in welchem gleichzeitig sechs Destillationen vorgenommen werden können. Die Kühlrohre gehen durch ein gemeinsames Kühlbassin.

Es genügt zur Alkoholbestimmung natürlich auch ein einfacher Rundkolben, der mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist und auf dem Drahtnetz über freier Flamme vorsichtig erhitzt wird.

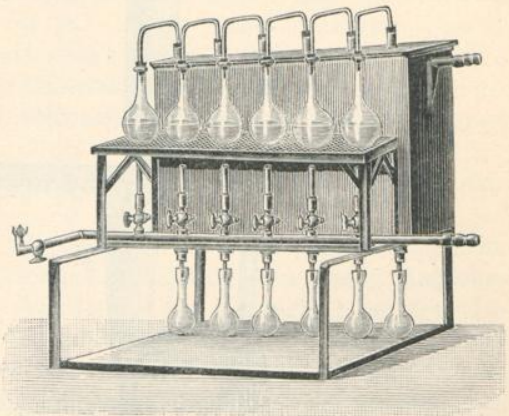


Abb. 46. Destillationsapparat für die Weinanalyse nach Barth.

Ausser der Destillationsmethode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Flüssigkeiten giebt es noch eine andere Methode, welche darauf beruht, dass man in einem geeigneten Apparat den Siedepunkt einer wässerig-alkoholischen Flüssigkeit feststellt. Mischungen von Alkohol und wässerigen Flüssigkeiten haben einen um so niedrigeren Siedepunkt, je mehr Alkohol sie enthalten, und umgekehrt.

Man benutzt zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode das Malligand'sche Ebullioskop (Abb. 47). Es besteht aus dem konischen Kessel *F*, welcher mit dem ringförmigen Siederohr *P* versehen ist. Die beiden in den Kessel mündenden Enden des Siederohres sind offen, während der entgegengesetzte Teil des Ringes durch den Schornstein *S* geführt ist und durch die Flamme des Behälters *L* erhitzt wird. Es findet eine schnelle und gleich-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0093-1

mässige Erwärmung der Flüssigkeit statt. Im Kühlrohr R werden die entweichenden Dämpfe kondensiert. Das seitlich angebrachte Thermometer T, welches die verschiebbare Skala c trägt, gestattet, den Alkoholgehalt direkt abzulesen.

Beim Gebrauch dieses Instrumentes ist zu berücksichtigen, dass die Flüssigkeiten nicht mehr als 25 Prozent Alkohol enthalten

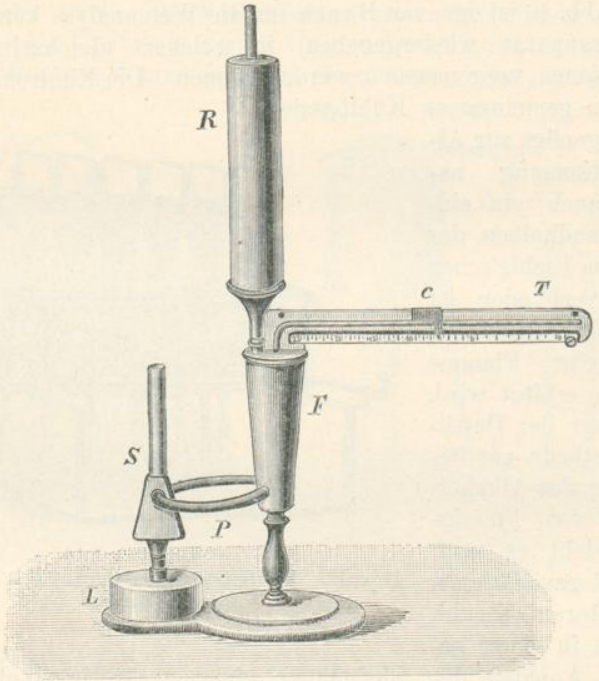


Abb. 47. Ebullioskop nach Malligand zur Bestimmung des Alkoholgehaltes und direkten Ablesung desselben.

dürfen. Will man kohlensäurehaltige alkoholische Flüssigkeiten in dem Ebullioskop auf ihren Alkoholgehalt untersuchen, so muss man die Kohlensäure zuvor beseitigen, z. B. durch Binden an Calciumhydroxyd. Organische Körper, wie Zucker, Weinsäure u. s. w. beeinträchtigen nicht die Richtigkeit der Resultate.

Das Ebullioskop findet in chemischen Laboratorien nur noch sehr vereinzelt Anwendung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0094-7

Nachweis und Bestimmung des Gärungsamylalkohols oder Fuselöls.

Zum qualitativen Nachweis des Gärungsamylalkohols, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2OH$, in einem Branntwein verdünnt man 30—40 ccm des mit Kalilauge versetzten und destillierten Branntweins mit Wasser, so dass der Alkoholgehalt 12—15 Prozent beträgt. Diese Lösung schüttelt man mit 15 ccm Chloroform aus, wäscht die Chloroformlösung durch Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser und verdunstet das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur. Den Rückstand säuert man mit wenig verdünnter Schwefelsäure an und giebt so viel Kaliumpermanganatlösung hinzu, dass die Mischung nach 24 Stunden noch rot ist. Die in einer verkorkten Flasche aufbewahrte Flüssigkeit zeigt alsbald den Geruch nach Valerianaldehyd, darauf nach Baldriansäure-Amyläther, schliesslich den der Baldriansäure. Bei schwachem Erwärmen tritt der Geruch noch deutlicher hervor.

Quantitative Bestimmung des Fuselöls nach Roese-Herzfeldt.

Man destilliert von 200 ccm des zu untersuchenden Branntweins (bei 15° C. abgemessen) nach Zusatz von wenig Kalilauge ca. 150 ccm ab. Sollte ein Stossen der Flüssigkeit bei dem Destillieren eintreten, so empfiehlt sich, einige Stückchen Bimstein in den Destillierkolben zu geben. Man verdünnt das Destillat auf 200 ccm bei 15° C. und bestimmt mit einem Pyknometer das spezifische Gewicht. Hierauf bringt man den destillierten Branntwein genau auf einen Alkoholgehalt von 30 Volum Prozent. Hat sich aus dem spezifischen Gewicht ergeben, dass eine alkoholreichere Flüssigkeit vorliegt, so verdünnt man entsprechend mit Wasser. Aus der Brix'schen Verdünnungstabelle (S. 82) ersieht man, welche Menge Wasser zum Verdünnen eines stärkeren Alkohols auf 30 Volum-Prozent verwendet werden muss.

Um einen weniger als 30 Prozent enthaltenden Branntwein zu verstärken, fügt man absoluten Alkohol hinzu. Die zuzusetzende Menge berechnet man nach der Gleichung

$$(100 + x) : (v + x) = 100 : 30$$

$$x = \frac{300 - 10v}{7},$$

d. h. zu 100 ccm eines Branntweins von v Volumprozent sind

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol. Prozent bei 15° C.

Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser	Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser	Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser	Zu 100 ccm Alkohol von Vol. Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser
30	0,0	44	47,1	58	94,9	72	14 ,2
31	3,3	45	50,5	59	89,3	73	146,7
32	6,6	46	53,9	60	101,8	74	150,2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64,1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,9	79	167,6
38	26.8	52	74,3	66	122,4	80	171,1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6



Abb. 48. Roese-Herzfeldt'scher Apparat.

$\frac{300-10v}{7}$ ccm absoluter Alkohol hinzuzufügen, um einen 30 Volumprozent-haltigen zu gewinnen.

Das spezifische Gewicht eines 30 prozentigen Alkohols beträgt bei 15° C. = 0,96564.

100 ccm des 30 prozentigen Alkohols schüttelt man nach Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,2857 mit Chloroform und beobachtet, welche Zunahme das letztere nach kräftigem Schütteln erfahren hat.

Man führt diese Prüfung mit dem Roese-Herzfeldt'schen Apparat (s. Abb. 48) aus.

Zu dem Zweck giebt man in den völlig trockenen Apparat mit Hilfe eines langröhrigen Trichters bis zum Teilstriche 20 (= 20 ccm) reinstes, wasserfreies Chloroform von 15° C., füllt hierauf 100 ccm des 30 prozentigen Branntweins hinzu und sodann 1 ccm einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,2857. Nach 100 bis 150 maligem Durchschütteln der Flüssigkeiten lässt man absetzen und beobachtet die Zunahme des Chloroform-Volums. Auch bei Abwesenheit von

Fuselöl wird sich das Chloroform-Volum vergrössern und zwar um 1,64. Die über 21,64 ccm sich erhebende Chloroformschicht deutet daher auf einen mehr oder weniger grossen Fuselölgehalt. Durch Versuche ist festgestellt worden, dass eine Steighöhe von 0,01 ccm einem Amylalkoholgehalt von 0,006631 Volumprozent entspricht.

Auf Grund dieser Feststellungen ist von E. Sell folgende Tabelle zur Ermittelung des Fuselölgehaltes ausgearbeitet worden:

ccm	Volumprozent Fuselöl	ccm	Volumprozent Fuselöl
21,64	0	21,96	0,2122
21,66	0,0133	21,98	0,2255
21,68	0,0265	22,00	0,2387
21,70	0,0398	22,02	0,2520
21,72	0,05305	22,04	0,26524
21,74	0,0663	22,06	0,2785
21,76	0,0796	22,08	0,2918
21,78	0,0928	22,10	0,3050
21,80	0,1061	22,12	0,3183
21,82	0,1194	22,14	0,3316
21,84	0,1326	22,16	0,3448
21,86	0,1459	22,18	0,3581
21,88	0,15914	22,20	0,37134
21,90	0,1724	22,22	0,3846
21,92	0,1857	22,24	0,3979
21,94	0,1989	22,26	0,4111

Da man zur Herstellung eines 30 prozentigen Alkohols unter Benutzung der oben mitgeteilten Verdünnungstabelle eine Verdünnung des Destillates eintreten lassen muss, so ist es nötig, die aus der letzten Tabelle entnommene Zahl für das Fuselöl auf den unverdünnten Branntwein umzurechnen.

Bezeichnet f den Fuselölgehalt, a die Anzahl ccm Wasser oder Alkohol, die zu 100 ccm des Destillates hinzugefügt werden mussten, um das spezifische Gewicht 0,96564 zu erreichen, so lässt sich, da f ccm Fuselöl in 100 ccm der $(100 + a)$ ccm Flüssigkeit enthalten sind, folgende Gleichung aufstellen;

$$100 : f = (100 + a) : x$$

$$x = \frac{(100 + a)\, f}{100}.$$

Die $(100 + a)$ ccm des verdünnten Branntweins entsprechen 100 ccm des ursprünglichen Destillats, die x ccm Fuselöl in den $(100 + a)$

ccm des verdünnten Destillats beziehen sich daher auf 100 ccm des Branntweins, also ist x der Volum-Prozentgehalt des Branntweins an Fuselöl.

Bestimmung des Glycerins in alkoholischen Getränken.

Die Bestimmung des Glycerins auszuführen ist für die Beurteilung von Weinen unerlässlich. Hier kommen meist zwei Methoden in Anwendung: Erstens die Methode, welche in der vom Bundesrat erlassenen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines mitgeteilt ist, und zweitens die Methode, welche von Partheil unter Zugrundelegung der Fox und Wanklyn'schen Vorschläge und Anlehnung an die Baumert-Schaumann'sche Ausführung ausgearbeitet ist.

1. Bestimmung des Glycerins in Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch von 40 Prozent Kalkhydrat, dass auf je 1 g Extrakt 1,5 bis 2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockene. Den feuchten Rückstand versetzt man mit 5 ccm Alkohol von 96 Volumprozent, löst die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel los und zerreibt mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Volumprozent zu einem feinen Brei.

Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Man erhitzt die Schale sodann auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zum Beginne des Siedens der Flüssigkeit und giesst die trübe alkoholische Lösung durch einen Trichter in ein 100 ccm Kölbchen. Den in der Schale zurückbleibenden pulverigen Rückstand zieht man unter Umrühren wiederum mit 10 bis 12 ccm Alkohol von 96 Volumprozent heiss aus, giesst den Auszug in das 100 ccm Kölbchen und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt. Dann spült man das auf dem 100 ccm Kölbchen befindliche Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° C. ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Volumprozent auf 100 ccm auf. Nach gehörigem Mischen filtriert man den alkoholischen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0098-1

Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingeteilten Glascylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbade (unter Vermeidung eines allzu lebhaften Siedens des Alkohols) eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit kleinen Mengen absoluten Alkohols auf, giesst die Lösung in einen eingeteilten Glascylinder mit Stopfen und wäscht die Schale mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nach, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung fügt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Aether und schüttelt nach jedem Zusatze tüchtig durch. Der verschlossene Cylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf giesst man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glascylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und 1 $^1/_2$ Raumteilen absolutem Aether nachgewaschen und die Flüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Lösung auf einem heissen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung vermieden werden muss.

Ist der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden, so stellt man das Gläschen in einen Dampftrockenkasten, lässt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten

$x = 1{,}111 . a$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

2. Bestimmung des Glycerins in Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

Man erwärmt 50 ccm Wein in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade und versetzt mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch erwärmt man auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln und setzt nach dem Erkalten 100 ccm Alkohol von 96 Volumprozent zu. Nach dem Absetzen des sich bildenden Niederschlags filtriert man die alkoholische Lösung und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Volumprozent nach. Das Filtrat dampft man ein und behandelt den Rückstand nach Methode 1) weiter.

Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten

$x = 2{,}222 . a$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0099-8

3. Glycerinbestimmung nach Partheil:

Die Bestimmung des Glycerins nach dieser Methode beruht darauf, dass nach geeigneter Trennung des Glycerins von Begleitkörpern das Glycerin in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydiert wird im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3\,O_2 = CO_2 + 3\,H_2\,O + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

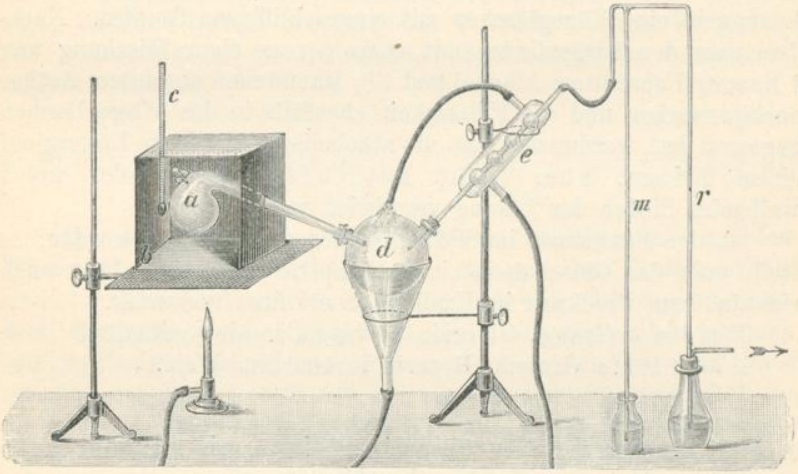


Abb. 49. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Partheil.

Partheil verfährt, wie folgt:

50 ccm Wein oder Bier werden nach Zusatz von 2 g Calciumkarbonat bis auf 10—15 ccm eingedampft, die Flüssigkeit durch ein kleines Filter in eine tubulierte, etwa 100 ccm fassende Retorte *a* (Abb. 49) filtriert und das Filter mit wenig Wasser nachgewaschen. Den Tubus der Retorte verschliesst man mit einem weichen Kork, durch dessen Bohrung man einen mit etwas Vaselin bestrichenen Glasstab schiebt. Die Retorte wird hierauf mit einer Kugelvorlage *d*, in deren zweiter Oeffnung ein Kühler eingepasst ist, luftdicht in Verbindung gebracht. Die Retorte placiert man in ein Luftbad, welches aus einem Eisenblech als Boden besteht; die Seitenwände werden aus mit Wasserglas zusammengeklebter Asbestpappe ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0100-5

bildet, und ein Stück Asbestpappe dient als Deckel. Die Vorder- und Rückenwand des Luftbades versieht man zweckmässig mit Fenstern aus Glimmerplatten, die eine Seitenwand mit einem Ausschnitt zur Aufnahme des Retortenhalses. Der Boden der Retorte sei etwa 2—3 cm von der Eisenplatte entfernt. In dem abnehmbaren Deckel des Luftbades ist ein Thermometer befestigt. Man destilliert nun zunächst bei gewöhnlichem Luftdruck bis fast zur Trockene, indem man das Luftbad auf 120° erhitzt. Steigert man die Temperatur höher, so findet leicht ein Überspritzen des Retorteninhalts statt. Während der Destillation ist die Vorlage *d* durch das aus dem Kühler *e* abfliessende Wasser zu kühlen. Das Kühlwasser fliesst von der Oberfläche von *d* in einen untergestellten Trichter und wird von diesem aus weggeleitet.

Ist die erste Destillation bei 120° beendet, d. h. das Wasser bis auf Spuren übergegangen, so lässt man die Retorte auf etwa 60° abkühlen, evakuiert den Apparat durch eine Wasserstrahlluftpumpe, welche mit Manometer *m* und Rückschlagventil *r* versehen ist. Ist fast bis auf die Tension des Wasserdampfes evakuiert, so erhöht man die Temperatur des Luftbades auf 180° C. und setzt hierbei, unter einem Druck von 25—30 mm die Destillation noch $1^1/_2$ Stunden fort. Hierauf lässt man, unter Aufhebung der Druckverminderung abkühlen, bringt durch die Bohrung des Stopfens ca. 10 ccm Wasser in die Retorte und destilliert nochmals bei 120° und gewöhnlichem Luftdruck soweit als möglich ab. Das Glycerin befindet sich alsdann vollständig in der Vorlage *d*. Sollte das Destillat infolge Überspritzens gefärbt sein, was bei extraktreicheren Flüssigkeiten meist der Fall ist, so ist dasselbe in demselben Apparat unter den gleichen Bedingungen noch einmal der Destillation zu unterwerfen.

Das glycerinhaltige Destillat wird nunmehr in einen etwa $^1/_2$ l fassenden weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben gespült, Vorlage und Kühler nachgespült und die gesamte Flüssigkeit auf etwa 200 ccm verdünnt. In derselben löst man sodann 10 g festes Natriumhydroxyd, versetzt die kalte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von 5%, bis die anfänglich grüne Färbung in ein bleibendes Blauschwarz übergegangen ist, und erwärmt sodann eine Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf leitet man in die heisse Mischung gasförmiges Schwefeldioxyd ein, bis eine völlig wasserklare Lösung erzielt ist, und erwärmt mit 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale, bis das Schwefeldioxyd verjagt ist. Man verdünnt hierauf auf 200 ccm mit Wasser und fällt mit Calcium-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0101-1

chloridlösung die Oxalsäure aus. Neben dem Calciumoxalat scheiden sich reichliche Mengen Calciumsulfat aus. Den gesamten Niederschlag sammelt man nach dem Absetzen am besten auf einem Asbestfilter, wäscht aus, bis das ablaufende Waschwasser gegen Kaliumpermanganatlösung indifferent ist, und bestimmt die vorhandene Oxalsäure mit titrierter Chamäleonlösung (etwa 5:1000).

Zu diesem Zwecke spült man den Trichter samt dem Asbest in einen Titrierkolben, löst das Calciumoxalat auf dem Wasserbade in verdünnter Schwefelsäure auf und titriert diese heisse Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt.

Nach den Gleichungen:

$$\alpha)\ \underbrace{C_3H_5(OH)_3}_{92{,}08} + 3\,O_2 = \underbrace{C_2H_2O_4}_{90{,}02} + 3\,H_2O + CO_2$$

$$\beta)\ \underbrace{5\,C_2H_2O_4}_{450{,}1} + \underbrace{Mn_2O_8K_2}_{316{,}3} + 3\,SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

entsprechen je 316,3 Teile Kaliumpermanganat $90{,}02 \times 5 = 450{,}1$ Teilen Oxalsäure oder $5 \times 92{,}08 = 460{,}4$ Teilen Glycerin. Da 50 ccm Wein oder Bier zur Anwendung kommen, hat man die durch Rechnung nach obigem Ansatz ermittelte Zahl mit 2 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an Glycerin zu ermitteln.

Diese Partheil'sche Methode der Glycerinbestimmung ist zwar umständlich und für die Praxis des Nahrungsmittelchemikers daher kaum verwendbar, sie liefert aber verlässliche Resultate. Aus didaktischen Gründen dürfte die Methode, weil sie ein durchaus exaktes Arbeiten verlangt und eine grössere Anzahl verschiedener sich aneinander reihender Operationen erforderlich macht, an dieser Stelle eine Würdigung verdienen.

Abscheidung des Cholesterins aus tierischen Fetten.

Wie erwähnt, findet sich das Cholesterin, ein hochmolekularer Alkohol der Zusammensetzung $C_{27}H_{45}OH$, ausser in der Galle, im Blut, im Gehirn als regelmässiger Bestandteil der tierischen Fette. In welchem genetischen Zusammenhang dieser Alkohol zu den Fettsäuren steht, ob es ein Reduktionsprodukt dieser, oder ob das Cholesterin als primärer Körper durch Oxydation in Fettsäuren übergeht, ist noch nicht entschieden. Wahrscheinlich ist das Erstere der Fall. Das Cholesterin ist ein in perlmutterglänzenden

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0102-6

Blättchen krystallisierender farbloser Körper vom Schmelzpunkt 146°—147°.

In Pflanzenfetten findet sich an Stelle des Cholesterins der tierischen Fette das Phytosterin, welches die gleiche empirische Formel wie jenes besitzt, aber in seidenglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 132°—133° krystallisiert. Das optische Drehungsvermögen ist bei beiden Körpern nahezu das gleiche. O. Hesse fand für Cholesterin aus Gallensteinen die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -(36{,}61 + 0{,}249p)$, für das Phytosterin $= -34{,}2°$.

Die Farbreaktionen beider sind ebenfalls nahezu die gleichen.

a. Liebermann's Reaktion: Reine konzentrierte Schwefelsäure wird in eine kalt gehaltene, gesättigte Lösung von Cholesterin (Phytosterin) in Essigsäureanhydrid getropft. Die Lösung wird hierbei rosenrot-blau-grün.

b. Hesse's Reaktion: Einige Centigramm Cholesterin (Phytosterin) werden in 2 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,76 geschüttelt. Die Chloroformlösung färbt sich blutrot.

Die einzigen Unterschiede, die zwischen Cholesterin und Phytosterin bisher aufgefunden wurden und für die praktische Prüfung nutzbar gemacht werden können, sind die Verschiedenheiten des Schmelzpunktes und der Krystallform. Diese beiden Momente sind denn auch von Salkowski herangezogen worden, als ihm die Frage vorgelegt wurde, Pflanzenfett in einem tierischen Fett (Leberthran) nachzuweisen. Salkowski fand, dass das aus einem mit Pflanzenfett verfälschten Leberthran abgeschiedene Cholesterin einen Schmelzpunkt besass, der zwischen dem des reinen Cholesterins und des Phytosterins lag. Des weiteren wurden die Krystallformen des Cholesterin-Phytosterin-Gemisches für das Vorhandensein eines solchen für beweiskräftig erachtet. Die Salkowskische Arbeit ist neuerdings von Wichtigkeit geworden für die Prüfung des Schweinefettes, das in zunehmendem Maasse Verfälschungen, besonders mit Talg und Baumwollensamenöl ausgesetzt ist.

Mit der Ausarbeitung von Methoden für die Abscheidung des Cholesterins, bez. Phytosterins aus Fetten haben sich ausser Salkowski neuerdings Forster und Riechelmann, Hilger und Juckenack, Zetzsche und besonders eingehend und erfolgreich A. Bömer beschäftigt. Im Nachfolgenden ist die Bömer'sche Methode der Abscheidung zur Ausführung empfohlen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0103-2

Abscheidung des Cholesterins aus Schweinefett, beziehentlich des Phytosterins aus Baumwollensamenöl.

50 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 1 *l* Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kaliumhydroxyd + 1 *l* Alkohol von 70° Tr.) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler[1]) — als solcher kann ein etwa $^3/_4$ m langes, hinreichend weites Glasrohr dienen — verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln klar geworden ist, und dann noch $^1/_2$ bis 1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln die Seife auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf giebt man die Seifenlösung noch warm in einen Schütteltrichter von etwa 1 bis $1^1/_2$ Liter Inhalt und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 200 ccm Wasser in den Schütteltrichter. Nachdem die Seifenlösung hinreichend abgekühlt ist, setzt man 500 ccm Äther hinzu und schüttelt den Inhalt etwa $^1/_2$ bis 1 Minute unter mehrmaligem Öffnen des Hahnes oder Stopfens kräftig durch. Nachdem die Mischung 2 bis 3 Minuten der Ruhe überlassen ist, hat sich die Ätherlösung vollständig klar abgesetzt. Man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtriert wenn nötig, um etwa vorhandene geringe Wassermengen zu entfernen, in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben und destilliert den Äther nach Zusatz von 1—2 Bimsteinstückchen ab. Die Seife schüttelt man noch 2 bis 3 mal in derselben Weise mit 200 bis 250 ccm Äther aus, giebt die Ätherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstande der vorhergehenden Ausschüttelung und destilliert die Auszüge in derselben Weise ab.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben in dem Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück[2]). Man entfernt dieselben durch Eintauchen in das kochende Wasserbad unter Einblasen von Luft und verseift den vorwiegend aus Cholesterin (beziehentlich Phytosterin) und der durch den Äther gelösten Seife bestehenden Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen unverseiften Fettes nochmals mit 100 ccm obiger Kalilauge etwa 5 bis 10 Minuten im Wasserbade am Rückflusskühler (wie oben angegeben). Den Inhalt des Kolbens führt man

1) Zieht man ein Verseifen ohne Rückflusskühler vor, so ergänzt man nach dem Wägen des Kolbens vor und nach der Verseifung die verdunstete Alkoholmenge.

2) Bei langsamem Erkalten scheiden sich meist aus dieser Lösung bereits gut ausgebildete Kryställchen von Cholesterin, beziehentlich Phytosterin ab.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0104-8

alsdann sofort in einen kleinen Scheidetrichter über, spült mit 20 ccm Wasser nach, setzt nach hinreichendem Erkalten 80—100 ccm Äther hinzu und schüttelt etwa $^1/_2$ bis 1 Minute kräftig durch. Nachdem sich (etwa in 2 bis 3 Minuten) die Ätherlösung klar abgesetzt hat, lässt man die untenstehende wässerig-alkoholische Schicht abfliessen und wäscht die Ätherlösung 3 mal mit 5 bis 10 ccm Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther zur Entfernung etwa vorhandener Wassertröpfchen in ein kleines Becherglas oder einen Erlenmeyer-Kolben und dunstet oder destilliert den Äther langsam ab.

Beim Trocknen im Wasserbade erhält man einen festen, bei tierischen Fetten schön strahlig krystallinischen Rückstand, der das Cholesterin, beziehentlich Phytosterin enthält, und aus welchem diese Körper durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein dargestellt werden.

Übungsbeispiele.

1. **Alkoholbestimmung im Biere, verbunden mit einer Extraktbestimmung.** (s. dort.)

Die Lagerbiere enthalten 3,5—5 Gewichts-Prozent Alkohol und 5,5—7 Prozent Extrakt.

Das Weissbier (obergäriges Bier) enthält 2,5—3 Gewichts-Prozent Alkohol und 4—5,5 Prozent Extrakt.

2. **Alkoholbestimmung in Wein, verbunden mit einer Extraktbestimmung.** (s. dort.)

Die Mosel- und Rheinweine enthalten 7—10 Gewichts-Prozent Alkohol und 2,2—3 Prozent Extrakt.

3. **Fuselölbestimmung mit dem Roese-Herzfeldtschen Apparat in einem** künstlichen Gemisch von Gärungsamylalkohol und 50prozentigem Weingeist.

4. **Glycerinbestimmungen.** Nach der sogenannten „Reichsmethode“ und nach Partheil in künstlichen Gemischen.

z. B.	a. Dextrose 10,0 g	b. Dextrose 100,0 g
	Glycerin 5,0 g	Glycerin 10,0 g
	Alkohol 100,0 g	Alkohol 100,0 g
	Wasser auf 1 l verdünnt.	Wasser auf 1 l verdünnt.

5. **Cholesterin- und Phytosterinbestimmungen.**

a) Nach der Bömerschen Methode ist aus 50 g Schweinefett das Cholesterin, aus 50 g Baumwollensamenöl das Phytosterin abzuscheiden. Von den aus Alkohol umkrystallisierten Präparaten sind mikroskopische Bilder anzufertigen und die Schmelzpunkte zu nehmen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0105-4

Zum Umkrystallisieren des Cholesterins, bez. Phytosterins aus Alkohol empfiehlt sich am besten, wie folgt, zu verfahren:

Man löst das Cholesterin, bez. Phytosterin in wenig kaltem, absolutem Alkohol, fügt einige Tropfen destilliertes Wasser hinzu, bis die dabei entstehende Trübung nicht wieder verschwindet und erhitzt bis zur Wiederauflösung des Gefällten. Das Cholesterin, bez. Phytosterin krystallisiert dann in den charakteristischen Formen aus.

b) Aus einem durch Zusammenschmelzen von 25 g Baumwollensamenöl, 25 g Talg und 50 g Schweinefett hergestellten Gemisch wird nach der Bömerschen Methode das Cholesterins isoliert und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt und die Krystallformen des Cholesterin-Phytosteringemisches werden festgestellt.

Da die Ester des Phytosterins einen höheren Schmelzpunkt zeigen, als diejenigen des Cholesterins — also umgekehrt wie die Schmelzpunkte der freien Alkohole — so hat Bömer neuerdings empfohlen, zum Nachweis des Phytosterins dessen Essigsäure- und Buttersäureester darzustellen.

XI. Nachweis und Bestimmung ätherischer Öle und anderer Riechstoffe.

In vielen Nahrungs- und Genussmitteln, besonders den Gewürzen, kommen als wertbestimmende Körper der letzteren ätherische Öle vor. Der Nachweis, die Identifizierung und die quantitative Bestimmung derselben bietet daher ein erhebliches Interesse dar.

Von ätherischen Ölen, die hier in Frage kommen, sollen genannt werden:

Das ätherische Öl des Pfeffers, das Senföl, Zimmtöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Anisöl, denen sich noch das Vanillin anschliesst.

Die ätherischen Öle sind mit Wasserdämpfen flüchtige, sich in Wasser nur in geringer Menge lösende, grösstenteils ölartig auf Wasser schwimmende Flüssigkeiten, die aus Kohlenwasserstoffen (Terpenen), Aldehyden, Säuren, Ketonen, Phenolen, Estern oder Gemischen dieser bestehen. Die ätherischen Öle besitzen meist einen angenehmen Geruch, an welchem sie erkannt werden können.

Bei der Wertbestimmung verschiedener Gewürze spielt die Menge der in ihnen enthaltenen ätherischen Öle und die Beschaffenheit dieser eine nicht unwichtige Rolle. Im Nachfolgenden seien daher einige Methoden der Abscheidung ätherischer Ole aus Gewürzen angegeben, während die Methoden der Erkennung der

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0106-9

Gewürze in Pulverform im botanisch-mikroskopischen Teil dieses Buches abgehandelt sind.

Die Quantitätsbestimmungen ätherischer Öle in Gewürzen werden meist in der Weise ausgeführt, dass man das klein geschnittene oder gepulverte Gewürz in einen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Stopfen giebt, durch dessen eine Öffnung das bis auf den Boden des Kolbens geführte und mit einem Dampfentwickler in Verbindung stehende Glasrohr reicht; durch die andere Öffnung des Stopfens ist ein unterhalb des Stopfens abgeschnittenes, über dem Stopfen durch eine Biegung in einen Liebigschen Kühler mündendes Glasrohr gesteckt. Man schüttelt das Gewürz mit etwas Wasser an, erwärmt auf dem Wasserbade und treibt durch den lebhaft eintretenden Dampfstrom das ätherische Öl ab. Es sammelt sich auf dem in der Vorlage sich kondensierenden Wasser. Man sättigt dieses mit Natriumchlorid und schüttelt die Lösung mit Äther aus, welcher das ätherische Öl aufnimmt. Verdampft man den Äther bei sehr geringer Wärme, so bleibt das ätherische Öl zurück und kann zur Wägung gebracht werden. Dass diese Methode absolut genaue Resultate nicht geben kann, liegt auf der Hand, denn beim Abdampfen des Äthers verdunsten auch meist kleine Mengen des ätherischen Öles.

Bessere Resultate erhält man, wenn die Natur des ätherischen Oles gestattet, es beim Gelangen in die Vorlage in chemischer Bindung unlöslich abzuscheiden. Die nachfolgenden Beispiele werden dies erläutern.

Das ätherische Öl des schwarzen Pfeffers.

Von den bekannten Bestandteilen dieses Öles sind das Phellandren (Terpen $C_{10}H_{16}$) und Cadinen (Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$) zu nennen.

Man bestimmt das ätherische Öl des Pfeffers nach der oben mitgeteilten Methode oder verfährt in etwas modifizierter Weise, wie folgt:

Man extrahiert 20 g Pfefferpulver im Soxhlet-Apparat mit Äther, verdunstet die ätherische Lösung bei niedriger Temperatur, trocknet und wägt den Rückstand. Hierauf treibt man mit Wasserdämpfen aus dem Rückstande, welcher vorwiegend fettes und ätherisches Öl enthält, letzteres ab, trocknet sodann den Fettrückstand und bestimmt dessen Gewicht von neuem. Aus der Differenz der ersten und zweiten Wägung erfährt man den Gehalt an ätherischem Öl.

Der schwarze Pfeffer liefert 1,3—2,2 Prozent ätherisches Öl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0107-5

Senföl.

Das Senföl, welches durch Destillation von zerstossenem schwarzen Senfsamen (Brassica nigra oder Sinapis nigra) mit Wasserdämpfen gewonnen wird, ist nicht fertig im Senfsamen gebildet, sondern entsteht durch die Einwirkung eines darin vorkommenden Fermentes, des Myrosins, auf das Glykosid myronsaures Kalium bei Gegenwart von Wasser. Die Reaktion vollzieht sich schon bei 0^0, und es bildet sich hierbei in geringer Menge Rhodanallyl. Die Zersetzung des myronsauren Kaliums geschieht im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2}_{\text{Myronsaures Kalium}} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}} + \underbrace{SO_4HK}_{\text{Kalium-bisulfat}} + \underbrace{CS.N.C_3H_5}_{\text{Allylsenföl (Allylisosulfocyansäureester)}}$$

Zur quantitativen Senfölbestimmung übergiesst man 50 g Senfmehl in einem 750 g Wasser fassenden Kolben mit so viel Wasser, dass nach gehörigem Umschwenken ein dünner Brei erhalten wird. Man destilliert nun mit Wasserdämpfen das Senföl ab und fängt das Destillat in 50 ccm Ammoniakflüssigkeit auf.

Das Allylsenföl bildet mit dem Ammoniak Allylthioharnstoff:

$$\underbrace{\begin{matrix} C=S \\ =N-CH_2-CH=CH_2 \end{matrix}}_{\text{Senföl}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\begin{matrix} C=S \\ NH.CH_2-CH=CH_2 \end{matrix}}_{\text{Allylthioharnstoff (Thiosinamin)}}$$

Man behandelt das Destillat hierauf mit einem geringen Überschuss von Silbernitratlösung, lässt unter öfterem Umschütteln an einem dunklen Ort 10—12 Stunden stehen und bringt das ausgefällte Silbersulfid (Ag_2S) auf ein getrocknetes und gewogenes Filter. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakalischem Wasser, darauffolgend mit gewöhnlichem Wasser aus, trocknet und wägt.

1 Molekül $\underbrace{Ag_2S}_{247{,}92}$ entspricht 1 Molekül Senföl

$$= \underbrace{\begin{matrix} C=S \\ =N-CH_2-CH=CH_2 \end{matrix}}_{99{,}15}$$

$$247{,}92 : 99{,}15 = 1 : x$$

$$x = \frac{99{,}15}{247{,}92} = 0{,}4 \text{ abgerundet.}$$

Man müsste demgemäss, um das erhaltene Schwefelsilber auf Senföl umzurechnen, ersteres mit der Zahl 0,4 multiplizieren. Er-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0108-1

fahrungsgemäss besteht aber das Senföl nicht allein aus Allylsulfocyansäureester, sondern enthält noch schwefelreichere Verbindungen in kleiner Menge beigemischt.

Nach E. Dietrich's Vorschlag multipliziert man die erhaltene Menge Schwefelsilber mit der Zahl 0,4301. Hat man, wie oben, 50 g Senfmehl zur Destillation verwendet, so erhält man den Prozentgehalt durch weitere Multiplikation mit 2.

Aus russischem Senfsamen wurden in meinem Laboratorium nach dieser Methode 0,428 Prozent, ein anderes Mal 0,4635 Prozent Senföl ermittelt.

Holländische Samen geben nach Schimmel & Co. 0,7—0,8, italienische 0,6—0,7, ostindische 0,6—0,7, deutsche 0,7 Prozent Senföl.

Zimmtöl oder Cassiaöl.

Man unterscheidet drei Sorten Zimmt, Ceylon-Zimmt (von Cinnamomum acutum), Chinesischen Zimmt (Cinnamomum Cassia), Malabar-Zimmt, die sogenannte Cassia lignea oder den Holzzimmt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen erhält man das ätherische Öl, welches im Wesentlichen aus Zimmtaldehyd $C_6H_5CH = CH - CHO$, Essigsäurezimmtester $C_6H_5CH = CHCH_2OCOCH_3$ und β-Methyläthercumarsäurealdehyd besteht. Das Cassiaöl aus Rinde enthält mindestens 75 Prozent Zimmtaldehyd, meist mehr (bis über 80 Prozent); der Aldehyd bestimmt daher den Wert eines Öles nicht nur, sondern auch die Rinde, woraus das Öl durch Destillation gewonnen werden kann.

Es ist daher wünschenswert, um den Wert eines Zimmts festzustellen, einerseits die Menge des daraus durch Destillation zu gewinnenden Öles und andererseits den Aldehydgehalt dieses Öles zu bestimmen. Das Cassiaöl wird nach der oben erläuterten Methode aus der Zimmtrinde abgeschieden (— es kommt darin zu ca. 1,2 Prozent vor) und das Öl sodann auf seinen Aldehydgehalt geprüft. Diese Prüfung wird man nach der Schimmelschen Methode nur vornehmen können, wenn man ca. 1 Kilo Zimmtrinde mit Wasserdämpfen destilliert — was von dem Nahrungs- und Genussmittelexperten meist nicht ausgeführt werden dürfte. Die sehr einfache Schimmelsche Methode der Ölprüfung beruht darauf, dass ein bestimmtes Volum Cassiaöl mit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0109-9

Natriumbisulfitlösung geschüttelt wird, welche den Aldehyd aufnimmt und dadurch das Volum des Öls vermindert. Man benutzt hierzu ein besonderes Glaskölbchen von ungefähr 100 ccm Inhalt mit einem etwa 13 cm langen Halse von 8 mm innerer Weite, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Mit einer Pipette giebt man 10 ccm des zu prüfenden Öles in das Kölbchen, schüttelt mit ca. 20 ccm einer 30 prozentigen Natriumbisulfitlösung und setzt in ein siedendes Wasserbad. Ist das anfangs entstandene Gerinnsel flüssig geworden, so fügt man noch so viel derselben Natriumbisulfitlösung hinzu, dass der Kolben zu stark $^3/_4$ angefüllt ist. Man erwärmt unter häufigerem Umschütteln noch einige Zeit im Wasserbade, bis der Zimmtaldehydgeruch verschwunden ist und auf der Salzlösung ein klares Öl schwimmt. Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Natriumbisulfitlösung, dass das Öl in den Hals steigt und die untere Grenze der Ölschicht mit der unteren Marke des Kölbchens zusammenfällt. Man liest das Volum des übrig gebliebenen Öls an der im Halse des Kölbchens befindlichen Skala ab. Durch Subtraktion der Cubikcentimeter von 10 und Multiplikation der so erhaltenen Zahl mit 10 erfährt man den Prozentgehalt des Cassiaöls an Zimmtaldehyd.

Nelkenöl.

Das Nelkenöl, Oleum Caryophyllorum, wird aus den getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaumes, Caryophyllus aromaticus, mit Wasserdämpfen destilliert. Es ist bis zu 20 % darin enthalten. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 1,060 und 1,065, der Siedepunkt gegen 250°. Das Nelkenöl besteht hauptsächlich aus Eugenol, einem Phenol der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ und der Konstitution:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2-CH=CH_2 & (1)\\ OCH_3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$$

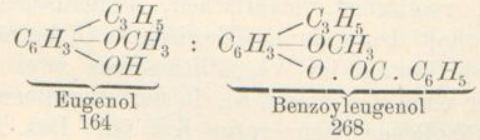
neben Estern und Caryophyllen, einem Sesquiterpen. Man kann mit einer Quantitätsbestimmung des in Nelken enthaltenen Öles (nach der Destillationsmethode) eine Eugenolbestimmung des abgeschiedenen Öles verbinden, wenn man nach meiner Methode, wie folgt, verfährt:

In einem ca. 150 ccm fassenden tarierten Becherglas werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge [15 % $NaOH$ haltend] übergossen

und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmässig verteilt ist. Die Bildung von Benzoyleugenol vollzieht sich nach wenigen Minuten.

Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergiesst den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von neuem mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise mit 50 ccm Wasser. Das überschüssige Natron, sowie das Natriumsalz sind dann entfernt.

Das noch feuchte Benzoyleugenol wird im Becherglase sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, und das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in klein krystallinischer Form auskrystallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den krystallinischen Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und lässt das Filtrat in einen graduierten Cylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit so viel Alkohol von 90 Gewichtsprozent nach, dass das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° getrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90prozentigen Alkohols werden bei 17° = 0,55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befund an Benzoyleugenol hinzugezählt werden muss.



Bezeichnet a die gefundene Menge Benzoesäureester, b die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g), und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Be-

dingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöles an Eugenol nach der Formel

$$\frac{4100\ (a + 0{,}55)}{67\ .\ b.}$$

Diese Formel resultiert aus den beiden Gleichungen:

$$268 : 164 = (a + 0{,}55) : \text{Eugenol}$$

$$\text{Eugenol} = \frac{164\ .\ (a + 0{,}55)}{268}.$$

$$\text{Daher } b : \frac{164\ .\ (a + 0{,}55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{164\ .\ (a + 0{,}55)\ .\ 100}{268\ .\ b} = \frac{4100\ (a + 0{,}55)}{67\ .\ b}.$$

Kümmelöl.

Kümmel werden die Früchte der Umbellifere Carum Carvi genannt. Kümmel wird in Deutschland, Holland, Österreich, Schweden und Norwegen, Russland kultiviert, aber auch von wildwachsenden Pflanzen gesammelt. Er ist ein beliebtes Gewürz, das mannigfache Verwendung findet. Je reicher der Kümmel an ätherischem Öl, desto geschätzter ist er. Der Gehalt des Kümmels an ätherischem Öle beträgt 4—7%.

Das Kümmelöl besteht im Wesentlichen aus dem Terpen Limonen, $C_{10}\ H_{16}$, und dem Keton Carvon, $C_{10}\ H_{14}\ O$. Eine quantitative Bestimmung des ätherischen Öles des Kümmels kann nach der oben erläuterten allgemeinen Methode vorgenommen werden. An einer praktischen Methode für die quantitative Bestimmung des Carvons im Kümmelöl fehlt es zur Zeit noch.

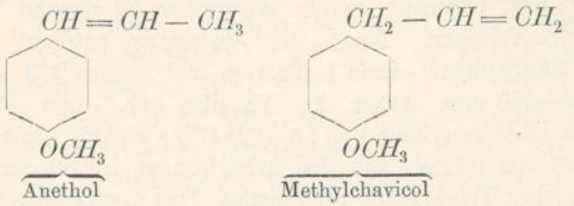
Anisöl.

Anis sind die Früchte der Umbellifere Pimpinella Anisum. Man unterscheidet im Handel deutschen (thüringischen, ostpreussischen), russischen, mährischen, italienischen, spanischen Anis. Der Gehalt des Anis an ätherischem Öl beträgt 1,9—3,2%.

Das Anisöl besteht im Wesentlichen aus zwei Bestandteilen, von denen der eine, das Anethol, in der Hauptmenge vorhanden und bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Das Anethol verleiht dem Anisöl den charakteristischen Geruch. Neben dem Anethol kommt in dem Öl das jenem isomere Methylchavicol vor, welches flüssig ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0112-2

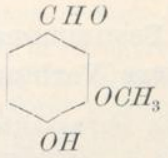
Anethol ist der Methylester des Parapropenylphenols, das Methylchavicol ist ein Paraallylphenolmethylester.



Zur Charakterisierung des aus dem Anis durch Destillation gewonnenen Öles dient sein physikalisches Verhalten. Der Erstarrungspunkt des Anisöles liegt zwischen + 14° und + 19° C. Geschmolzen bildet es eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0,980—0,990. Die optische Drehung ist sehr schwach nach links.

Vanillinbestimmung der Vanille.

Die Vanille des Handels entstammt der zu den Neottieae gehörigen, im östlichen Mexiko heimischen und in den Tropen viel kultivierten Vanilla planifolia. Die Vanilleschoten enthalten als wesentlichen Riechbestandteil das Vanillin, ein Methylprotocatechualdehyd vom Schmelzpunkt 81°.



Die quantitative Vanillinbestimmung der Vanille geschieht nach Tiemann und Haarmann, wie folgt:

30 bis 50 g fein zerschnittene und mit trockenem Sand verriebene Vanille lässt man in einer Stöpselflasche mit 1 bis 1 ½ Liter Äther stehen, zieht den Rückstand nochmals mit 1 Liter Äther aus, giesst den Äther von der Vanille ab und wäscht diese auf einem Filter mit Äther aus. Von den vereinigten ätherischen Auszügen destilliert man den Äther bis auf 150—200 ccm ab und schüttelt den Rückstand 10 bis 20 Minuten lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Wasser und kalt gesättigter Natriumbisulfitlösung, giesst ab und schüttelt die ätherische Lösung abermals mit 100 ccm des Bisulfit-

gemisches. Die vereinigten Ausschüttelungen schüttelt man zunächst nochmals mit 200 ccm reinem Äther aus und zerlegt die Bisulfitverbindung des Vanillins durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Nach der Zerlegung entfernt man die schweflige Säure durch einen Luftstrom und schüttelt 3 bis 4 mal mit je 400—500 ccm Äther das Vanillin aus. Den Äther destilliert man im Wasserbade von 50—60° C. bis auf ein kleines Volum ab und lässt den letzten Teil der Ätherlösung auf einem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das krystallisiert zurückbleibende Vanillin trocket man über Schwefelsäure.

Verfasser erhielten aus Mexiko-Vanille 1,32—1,69% Vanillin.
Bourbon-Vanille 0,75—2, 9% „
Java-Vanille 1,56—2,75% „

Übungsbeispiele:

1. Vergleichende Prüfung verschiedener Pfeffersorten hinsichtlich des Gehaltes an ätherischem Öl.
2. Vergleichende Prüfung verschiedener Senfmehle auf die aus ihnen zu erhaltenden Mengen Senföl.
3. Zimmtaldehydbestimmung in käuflichem Zimmtöl.
4. Eugenolbestimmung in Nelkenöl.
5. Vanillinbestimmung der Vanille.

XII. Nachweis und Bestimmung organischer Säuren und ihrer Verbindungen.

In den Nahrungs- und Genussmitteln finden sich organische Säuren teils in freier, teils in gebundener Form. Sie sind nur in vereinzelten Fällen wertbestimmend für jene. Es kann bei einem in den Handel gebrachten Citronensaft die darin enthaltene Menge Citronensäure, bei einem Essig die Essigsäuremenge zur Wertschätzung dieser Substanzen herangezogen werden. Neben quantitativen Bestimmungen wird in diesen Fällen aber auch eine Qualitätsprüfung notwendig sein durch die Feststellung, dass der Säurecharakter wirklich und allein durch die betreffende Säure bedingt ist, und dass nicht etwa in betrügerischer Absicht z. B. die Citronensäure eines Citronensaftes durch billigere Ersatzmittel, die Essigsäure in einem Essig teilweise durch Mineralsäuren ersetzt sind.

Der Nachweis und die Bestimmung freier Säuren in Nahrungs-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0114-4

und Genussmitteln erweisen sich aber noch nach anderer Richtung hin vielfach als notwendig und wertvoll, und zwar

1) zur Feststellung der normalen Beschaffenheit eines Nahrungs- oder Genussmittels (z. B. Gehalt des Weines an flüchtigen Säuren und an Weinsäure);
2) zur Feststellung des Verdorbenseins von Substanzen (z. B. Milchsäuregehalt in verdorbenen Früchten, im Bier);
3) zur Feststellung des Grades der Giftigkeit in zu Genusszwecken verwendeten Substanzen (z. B. zu hoher Gehalt an Oxalsäure in den Rumex-Arten oder in den Rhabarberstengeln).

Von den Verbindungen organischer Säuren sind es besonders die Ester und Salze, deren Bestimmung aus diesem oder jenem Grunde zur Ausführung gelangen muss.

Zu den Frucht- und Rumessenzen werden meist auf synthetischem Wege hergestellte Ester verwendet, so der Ameisensäureäthylester, Essigsäureäthylester, Acetessigester, Buttersäureester u. s. w.

In einigen Nahrungsmitteln ist das Verhältnis der den Estern zu Grunde liegenden flüchtigen organischen Säuren zu den nichtflüchtigen für die Beurteilung der Unverfälschtheit von Wichtigkeit. So kommen in der Butter mehr als in jedem anderen tierischen Speisefett an Glycerin gebundene, mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren vor, so dass durch eine quantitative Bestimmung dieser festgestellt werden kann, ob die Butter mit fremden Fetten in betrügerischer Absicht vermischt ist.

Handelt es sich um die Bestimmung des Säuregehaltes einer sauren Flüssigkeit, deren Säure bekannt oder durch qualitative Reaktionen identifiziert ist, so genügt es meist, auf titrimetrischem Wege die Bestimmung auszuführen.

Citronensäurebestimmung im Citronensaft.

Es soll der Citronensäuregehalt eines Citronensaftes festgestellt werden. Zur Neutralisierung von 10 ccm des Saftes wären 15 ccm Normalkalilauge erforderlich, so entsprechen diese, da

$$\begin{array}{l} CH_2\,COOH \\ | \\ C(OH)\,COOH \\ | \\ \underbrace{CH_2\,COOH}_{192{,}08} \end{array} + 3\,KOH = \begin{array}{l} CH_2.\,COOK \\ | \\ C(OH)\,COOK \\ | \\ CH_2\,COOK \end{array} + 3\,H_2O,$$

also durch 1 ccm Normalkalilauge $\frac{192{,}08}{3.1000} = 0{,}064$ g Citronensäure angezeigt wird, $0{,}064 \times 15 = 0{,}96$ g Citronensäure.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung der Citronensäure führt man nach Creuse derart aus, dass man die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und hierauf mit dem doppelten Volum Alkohol (von 95%) versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag von Baryumcitrat abfiltriert, mit Alkohol von 63% nachgewaschen, hierauf das Baryumcitrat in Baryumsulfat übergeführt und dieses gewogen.

Enthält eine Flüssigkeit neben Citronensäure auch Weinsäure, so bewirkt man nach Fleischer eine quantitative Trennung beider Säuren, wie folgt: Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volum Alkohol von 95% versetzt. Nach einstündigem Stehen wird das abgeschiedene Kaliumbitartrat auf einem Filter gesammelt und mit einem Gemisch aus 1 Volum Wasser und 2 Volumen Alkohol abgewaschen. Aus dem Filtrat fällt man mit Bleiacetat die Citronensäure, wäscht den Niederschlag mit 50 prozentigem Weingeist aus und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Dieses Filtrat, welches die Citronensäure enthält, wird mit $^1/_2$ Normal-Ammoniak titriert.

Essigprüfung.

Unter Essig wird eine Flüssigkeit verstanden, welche entweder nur aus 3 bis 12% reiner Essigsäure und Wasser besteht oder ausserdem noch jene Extraktivstoffe enthält, welche aus den zur Darstellung des Essigs dienenden Substanzen (Wein, Bier, Obstwein, Trester- oder Malzauszug) in entsprechenden Mengen in die Flüssigkeit gelangen können. Aromatische Essige, wie Estragon-, Himbeeren-, Erdbeeren-Essig u. s. w., enthalten auch die Extraktivstoffe der betreffenden Pflanzenteile. Die im Handel als „Essig" zu bezeichnende Flüssigkeit muss einen Gehalt von mindestens 3% Essigsäure besitzen. Essig muss absolut frei sein von freien anorganischen (Mineral-) Säuren und den Oxyden schwerer Metalle, sowie von sogenannten empyreumatischen Stoffen, welche in unreiner, aus Holz dargestellter Essigsäure enthalten sind.[1])

Zur Prüfung eines Essigs auf freie Mineralsäuren ist das Verhalten derselben gegenüber gewissen organischen Farbstoffen,

[1]) Vgl. Codex alimentarius austriacus.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0116-5

auf welche die Essigsäure selbst verändernd nicht einwirkt, in Vorschlag gebracht worden.

Als solche Farbstoffe finden Verwendung: Methylviolett, Tropäolin 00, Rosanilinchlorhydrat, ferner Phloroglucin bei Gegenwart von Vanillin, bez. Coniferin.

Nachweis von Mineralsäuren durch

a) Methylviolett. 0,1 g Methylviolett löst man in 1 l Wasser und fügt von dieser Lösung 4 bis 5 Tropfen zu 20 ccm Essig. Sind freie Mineralsäuren zugegen, so entsteht eine blaugrüne bis grüne Farbe.

b) Tropäolin 00. Einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Tropäolin rufen in 20 ccm mineralsäurehaltigem Essig eine rote Fällung hervor. Man soll noch 0,1—0,05% freie Mineralsäure auf diese Weise erkennen können.

c) Rosanilinchlorhydrat. Zu 1 ccm des in einer flachen Porzellanschale verteilten Essigs lässt man einen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Rosanilinchlorhydrat (25 g Fuchsin in 100 ccm 99 prozentigen Alkohols) hinzutropfen. Bei Anwesenheit von Mineralsäuren nimmt die Flüssigkeit selbst bei nur 1 pro Mille Gehalt eine schmutzig gelbe Farbe an, während reiner Essig die rotviolette Färbung des Fuchsins nicht verändert, vielmehr deren Intensität noch steigert.

d) Phloroglucin und Vanillin (nach Nickel). Setzt man dem zu untersuchenden Essig reichlich Phloroglucin zu, hierauf ein Stück Coniferen- oder Bambusaholz und kocht zur vollständigen Lösung des Phloroglucins auf, so entsteht bei Gegenwart von Mineralsäuren nach und nach eine kräftige Färbung.

Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes werden 10 ccm Essig mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter Hinzufügung von Phenolphtaleïn als Indikator mit Normal-Kalilauge oder Normal-Ammoniak titriert.

1 ccm Normal-Lauge entspricht 0,06 g Essigsäure ($CH_3\ COOH$).

Um die durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 10 erhaltenen Volumprozente auf Gewichtsprozente umzurechnen, dividiert man die ermittelte Zahl durch das spezifische Gewicht des Essigs. Sollen dunkelgefärbte Essige titriert werden, so wendet man die sog. Tüpfelmethode an, indem man einen Tropfen der mit Alkali gesättigten Essigsäurelösung auf einen mit roter Lackmustinktur

getränkten Papierstreifen bringt und beobachtet, wann eine den Endpunkt der Reaktion bezeichnende Bläuung des Papierstreifens bemerkbar wird.

Nach R. Fresenius empfiehlt sich bei gefärbten Essigsorten, besonders auch, wenn neben den empyreumatischen Stoffen freie Mineralsäuren zugegen sind, wie folgt zu verfahren: Man sättigt die Säurelösung mit Natriumkarbonat oder Barytwasser, übersättigt sodann mit Phosphorsäure und destilliert unter Einleiten von Wasserdampf zu zwei Drittteilen ab. Das Destillierte fängt man in einem im Überschuss vorhandenen bestimmten Volum Normal-Kalilauge auf und titriert die überschüssige Lauge mit Normal-Säure zurück.

Untersuchung des Weines auf Säuren und deren Verbindungen.

Bei der Untersuchung des Weines kann die Prüfung folgender Säuren, bez. deren Verbindungen in Frage kommen:

Gesamt-Menge der flüchtigen Säuren und der nichtflüchtigen Säuren, Weinsäure und Weinstein, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, der flüchtigen und nichtflüchtigen Ester des Weines.

1) Bestimmung der Gesamt-Säure.[1]) Man erhitzt 25 ccm Wein bis zum beginnenden Sieden und titriert die heisse Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, die nicht schwächer als $^1/_4$ normal ist. Den Sättigungspunkt stellt man fest durch Tüpfeln auf empfindliches Lackmuspapier. Die freien Säuren werden auf Weinsäure berechnet.

Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein a ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge benutzt, so sind enthalten $x = 0{,}075 \,.\, a$ Gramm freie Säuren (Gesamtsäure), als Weinsäure berechnet, in 100 ccm Wein, denn

$$\underbrace{\begin{matrix} CH(OH) - COOH \\ | \\ CH(OH) - COOH \end{matrix}}_{150{,}06};$$

1 ccm $^1/_4$ Normalkalilauge sättigt von dieser zweibasischen Säure $= \frac{0{,}15006}{2.4}$. Da 25 ccm Wein verwendet wurden, so berechnet sich auf 100 ccm $= \frac{a.0{,}15006.100}{2.4.25} = a \,.\, 0{,}075$.

[1]) Unter teilweiser Berücksichtigung der vom Bundesrat vorgeschriebenen Methoden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0118-7 DFG

2) Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Man benutzt hierzu entweder den in Abbildung 50 oder in Abbildung 51 erläuterten Apparat, deren Konstruktionen leicht verständlich sind.

Zur Bestimmung bringt man 50 ccm Wein in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt und verschliesst den Kolben mit einem Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen; durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünnes, unten fein ausgezogenes, oben recht- oder stumpfwinklig umgebogenes Glasrohr, durch die zweite ein (kugelig aufgeblasenes) Destillierrohr, welches zu einem Liebig'schen Kühler führt. Als Destillationsvorlage dient eine am besten 300 ccm fassende Flasche, welche bei der einem Volum von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt.

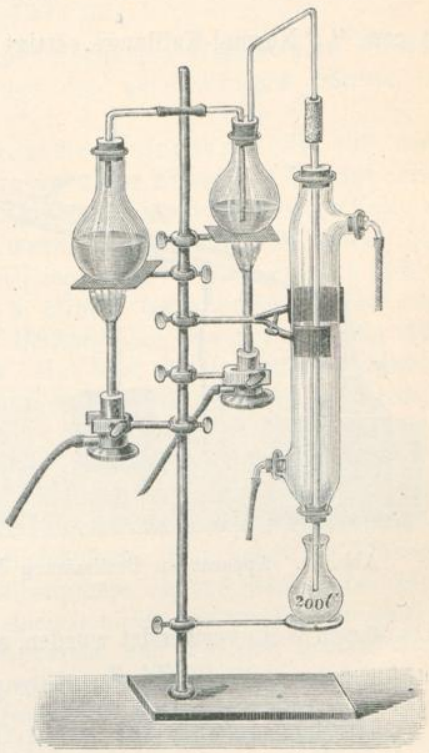


Abb. 50. Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.

Die flüchtigen Säuren destilliert man mit Wasserdämpfen über. (S. Abbildungen.) Durch Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme dampft man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf etwa 25 ccm ein und sorgt dann durch fortgesetztes Erwärmen des Kolbens dafür, dass die Flüssigkeitsmenge in demselben konstant bleibt. Sind 200 ccm Destillat übergegangen, so hört man mit dem Destillieren auf. Man fügt zu dem Destillat Phenolphtaleïn und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure berechnet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0119-5

Wurden zur Sättigung der flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein a ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge verbraucht, so ist

$x = 0{,}012 \,.\, a$ Gramm flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, denn

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{60{,}04}$$

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge sättigt daher $\frac{0{,}06004}{10}$.

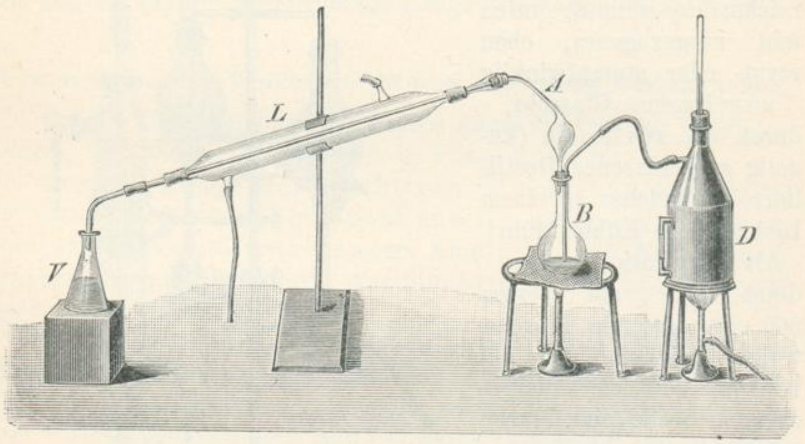


Abb. 51. Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.

Da 50 ccm Wein verwendet wurden, so berechnet sich auf 100 ccm =

$$\frac{a \,.\, 0{,}06004 \,.\, 2}{10} = a \,.\, 0{,}012 \text{ (abgekürzt).}$$

3) Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren. Man berechnet diese aus den nach 1) und 2) gefundenen Zahlen.

Bezeichnet a die Gramme freie Säure in 100 ccm Wein, als Weinsäure berechnet, b die Gramme flüchtige Säure in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet, und x die Gramme nichtflüchtige Säuren in 100 ccm Wein als Weinsäure berechnet, so ist

$x = (a - 1{,}25\, b)$ Gramm nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet, in 100 ccm Wein. Diese Rechnung ergiebt sich aus folgendem: Man bezieht die Gesamtmenge der Säuren, also auch der flüchtigen Säuren auf Weinsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0120-6

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}}_{60{,}04} \qquad \underbrace{\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix}}_{\begin{matrix}150{,}06;\ \text{das halbe} \\ \text{Äquivalent } 75{,}03\end{matrix}}$$

Die den flüchtigen Säuren (Essigsäure) entsprechende Menge Weinsäure in 100 ccm erhält man daher durch Multiplikation mit

$$\frac{75{,}03}{60{,}04} = 1{,}25.$$

Diese von der als Weinsäure berechneten Gesamtsäure subtrahierte Zahl ergiebt die Menge der nichtflüchtigen Säuren in 100 ccm.

4) Bestimmung der Gesamt-Weinsäure. Zu 100 ccm Wein fügt man in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 3 Tropfen einer 20prozentigen Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes reines Kaliumchlorid. Dieses wird durch Umrühren grösstenteils in Lösung gebracht, worauf man 15 ccm Alkohol von 95 Volumprozent hinzufügt. Durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases bewirkt man die Abscheidung des Kaliumbitartrats. Man lässt die Mischung mindestens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und sammelt den Niederschlag sodann auf einem Filter. Zweckmässig bedient man sich hierzu eines Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, die mit einem Platindrahtnetze von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Witt'schen Porzellansiebplatte. Man saugt die Flüssigkeit mittels einer Wasserstrahlluftpumpe ab und wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einem Gemisch von 15 g Kaliumchlorid, 20 ccm Alkohol von 95 Volumprozent und 100 ccm destilliertem Wasser nach. Das Becherglas spült man dreimal mit wenigen ccm dieser Lösung aus und lässt jedesmal gut abtropfen. Hierauf werden Filter und Niederschlag durch dreimaliges Abspülen und Aufgiessen von wenigen ccm der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von dieser sollen im Ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Den auf dem Filter befindlichen Niederschlag spült man hierauf mit siedendem, alkalifreiem destillierten Wasser in das Becherglas zurück und titriert die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedehitze mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier.

Dienten zur Neutralisation a ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, so ist $x = 0{,}0375\ (a + 0{,}6)$ Gramm Gesamtweinsäure in 100 ccm Wein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0121-2

Die Zahl 0,6, welche nach vorstehender Formel der verbrauchten Anzahl a ccm hinzugezählt werden muss, dient zur Korrektion, da der Weinstein sich nicht völlig aus der Lösung abscheidet. Die Zahl 0,6 hat sich als Mittel auf empirischem Wege durch eine grössere Anzahl Bestimmungen ergeben. Da nun ferner

1 Molekül $\begin{matrix} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOK \end{matrix}$ + 1 Molekül KOH zur Sättigung benötigt, so entspricht in diesem Fall 1 Molekül KOH = 1 Molekül $\underbrace{\begin{matrix} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOH. \end{matrix}}_{150{,}06}$ 1 ccm einer $^1/_4$ Normal-Kalilauge zeigt daher $\frac{150{,}06}{4 \cdot 1000}$ = 0,0375 g Weinsäure an.

5) Bestimmung der freien Weinsäure. 50 ccm Wein (bei sehr zuckerreichen Weinen verwendet man nur 25 ccm) werden auf einem Wasserbade in einer Platinschale abgedampft und verascht. Zu der Asche fügt man vorsichtig 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure, versetzt mit 20 ccm destilliertem Wasser und erhitzt über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden. Hierauf titriert man die heisse Flüssigkeit mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier zurück.

Wurden a ccm Wein benutzt und bei der Titration b ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge verbraucht, sind in dem Wein ferner c Gramm Gesamtweinsäure in 100 ccm enthalten, so ist $x = c - \frac{3{,}75\ (20 - b)}{a}$ Gramm freie Weinsäure in 100 ccm Wein.

Das Verfahren beruht auf folgenden Erwägungen: Die Gesamt-Weinsäure eines Weines setzt sich zusammen aus der in freiem Zustande vorhandenen und der an Kalium oder andere Metalle gebundenen Weinsäure. Kennt man ein Mittel, die letztere zu bestimmen, so findet man durch Subtraktion dieser von der Gesamt-Weinsäuremenge die freie Weinsäure.

Alle organisch-sauren Metallsalze erfahren beim Glühen eine Zerlegung in kohlensaures Salz. Weinsaures Kalium geht in Kaliumkarbonat, weinsaures Calcium in Calciumkarbonat über. Da bei einem Überschuss von Weinsäure die Salze derselben in Form der Bitartrate vorhanden sind, so wird z. B. aus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0122-8

1 Molekül $\underbrace{\begin{matrix}CH(OH)\,COOH\\|\\CH(OH)\,COOK\end{matrix}}_{\text{Weinstein}}$ $^1/_2$ Molekül CO_3K_2 und

aus 1 Molekül $\left[\begin{matrix}CH(OH)COOH\\|\\CH(OH)COO\end{matrix}\right]_2Ca$ 1 Molekül CO_3Ca gebildet werden, oder 1 Molekül CO_2 entspricht 2 Molekülen der an Metall gebundenen Weinsäure.

Es verhalten sich demnach

$$2\,\underbrace{\begin{matrix}CH(OH)\,COOH\\|\\CH(OH)\,COOH\end{matrix}}_{2\,.\,150{,}06} : \underbrace{CO_2}_{\text{1 Molekül}} = 150{,}06 : {}^1/_2 \text{ Molekül } CO_2.$$

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure; zu ihrer völligen Sättigung sind daher 2 Mol. Kaliumhydroxyd erforderlich. 1 Mol. Kaliumhydroxyd zeigt daher $^1/_2$ Molekül CO_2 oder zufolge obiger Auseinandersetzung 1 Mol. Weinsäure an.

Behandelt man den Glührückstand nach obiger Vorschrift mit 20 ccm einer $^1/_4$ Normal-Salzsäure, so wird dadurch das vorhandene Metallkarbonat zerlegt. Entfernt man durch vorsichtiges Erwärmen die abgeschiedene Kohlensäure und sättigt den Überschuss von $^1/_4$ Normal-Salzsäure durch Titration mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge, so bezieht sich die Differenz von 20 und der zum Zurücktitrieren benutzten Menge $^1/_4$ Normal-Kalilauge auf die vorhandene Kohlensäuremenge, beziehentlich auf die in gebundenem Zustande vorhandene Weinsäuremenge. Durch 1 ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge wird daher $\frac{0{,}15006}{4} = 0{,}0375$ g Weinsäure angezeigt.

Die Differenz von 20 und b ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, mit der Zahl 0,0375 g multipliziert, giebt daher die Menge Weinsäure an, welche in a ccm Wein in gebundenem Zustande enthalten ist. Will man auf den Prozentgehalt berechnen, so geschieht dies nach folgender Gleichung:

$$a : 0{,}0375\,(20-b) = 100 : x$$

$$x = \frac{0{,}0375\,(20-b)\,.\,100}{a} = \frac{3{,}75\,(20-b)}{a}.$$

Man erfährt also hierdurch die an Metalle gebundene Weinsäuremenge. Zieht man diese von der nach dem Verfahren 4. bestimmten Gesamt-Weinsäuremenge (c) ab, so ist

$$x = c - \frac{3{,}75\,(20-b)}{a}.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0123-3

Beispiel: Es wären 50 ccm Wein (*a*) verwendet worden und nach dem Erwärmen des Aschenrückstandes mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure zur Zurücktitration der nicht gebundenen Salzsäure 17 ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge (*b*) notwendig gewesen, ferner die nach 4) ermittelte Gesamt-Weinsäuremenge habe 0,279 g betragen, so ist

$$x = 0{,}279 - \frac{3{,}75\,(20-17)}{50} = 0{,}279-0{,}225 = 0{,}054 \text{ g}$$

freie Weinsäure.

Hätte man an Gesamt-Weinsäure (*c*) z. B. 0,219 g ermittelt gehabt, so erhält man 0,219—0,225 = — 0,006, ein Beweis, dass sich freie Weinsäure in dem Wein überhaupt nicht befand, denn die Minusmenge ist als durch Analysenfehler bedingt zu erklären. Es könnte auch ein Teil der weinsauren Salze in Form neutraler Tartrate vorhanden sein, was jedoch meist nicht der Fall ist.

6) Bestimmung des Weinsteins (Kaliumbitartrats).

Man verascht 50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines oder 25 ccm eines erheblichere Mengen Zucker enthaltenden Weines in einer Platinschale und laugt die Asche mit heissem, destilliertem Wasser aus. Die Lösung filtriert man durch ein kleines Filter und wäscht die Schale, sowie das Filter mit heissem Wasser sorgfältig nach. Den wässerigen Auszug versetzt man vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure und erhitzt über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden. Die heisse Lösung titriert man mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier.

Wurden *d* ccm Wein angewendet und bei der Titration *e* ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein *c* Gramm Gesamt-Weinsäure in 100 ccm, so berechnet man zunächst den Wert von *n* aus nachstehender Formel:

$$n = 26{,}61\,.\,c - \frac{100\,(20-e)}{d}.$$

α) Ist *n* gleich Null oder negativ, so ist sämtliche Weinsäure in der Form von Weinstein in dem Weine vorhanden; dann sind enthalten:

$y = 1{,}254\,.\,c$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

β) Ist *n* positiv, so sind enthalten:

$x = \frac{4{,}7\,(20-e)}{d}$ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0124-9

Dieses Verfahren beruht auf folgenden Erwägungen: Beim Veraschen des Weines werden, wie unter 5) näher erläutert, Kaliumbitartrat in Kaliumkarbonat und Calciumbitartrat in Calciumkarbonat übergeführt. Von diesen beiden Körpern ist aber nur das Kaliumkarbonat in Wasser löslich. Man kann daher durch Extraktion des Glührückstandes mit Wasser eine Trennung des Kaliumkarbonats vom Calciumkarbonat ermöglichen.

Hat man d ccm Wein verwendet, und sind nach dem Übersättigen der alkalischen Lösung mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure zum Zurücktitrieren der nicht gebundenen Salzsäure e ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge verbraucht worden, so ist nach der Gleichung:

$$d : (20 - e) = 100 : x$$

$$x = \frac{100\,(20-e)}{d}$$

x die Zahl ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure, welche zur Neutralisation des aus dem Weinstein gebildeten Kaliumkarbonats aus 100 ccm Wein erforderlich ist.

Hierbei ist jedoch Voraussetzung, dass das beim Veraschen des Weines gebildete und mit Wasser aus dem Glührückstande extrahierte Kaliumkarbonat seine Entstehung lediglich dem Kaliumbitartrat verdankt. Das ist aber nicht immer sicher, denn auch andere im Weine vorkommende organisch-saure Kaliumsalze, wie Kaliumacetat, geben beim Veraschen Kaliumkarbonat. Um über das Vorhandensein solcher Kaliumsalze eine Aufklärung zu erlangen, muss man die schon vorher bestimmte Menge Gesamt-Weinsäure berücksichtigen.

Unter der Annahme, dass die Gesamt-Weinsäure in Form des Kaliumbitartrats als c in 100 ccm Wein vorhanden ist, kann man daraus folgenden Weinsteingehalt berechnen:

$$\underbrace{\overbrace{\begin{matrix}CH(OH)\,COOH\\|\\CH(OH)\,COOH\end{matrix}}^{\text{Weinsäure}}}_{150{,}06} : \underbrace{\overbrace{\begin{matrix}CH(OH)\,COOH\\|\\CH(OH)\,COOK\end{matrix}}^{\text{Weinstein}}}_{188{,}2} = c : y$$

$$y = \frac{188{,}2 \cdot c}{150{,}06}.$$

y bezeichnet also den Weinsteingehalt, welcher dem Gehalt an c Gesamt-Weinsäure, auf 100 ccm Wein berechnet, entspricht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0125-5

Beim Glühen geben nun 2 Moleküle Weinstein 1 Molekül Kaliumkarbonat:

$$2\underbrace{\begin{cases}CH(OH)COOH\\|\\CH(OH)COOK\end{cases}}_{2\,.\,188{,}2\,=\,376{,}4} : \underbrace{CO_3K_2}_{138{,}3}$$

Es liefern daher 376,4 Teile Weinstein 138,3 Kaliumkarbonat, die obigen $y = \frac{188{,}2\,.\,c}{150{,}06}$ also:

$$376{,}4 : 138{,}3 = \frac{188{,}2\,.\,c}{150{,}06} : z \text{ Gramm Kaliumkarbonat.}$$

$$z = 0{,}46\,.\,c \text{ Gramm Kaliumkarbonat.}$$

1 Molekül Kaliumkarbonat ($CO_3K_2 = 138{,}3$) erfordert 2 Moleküle Salzsäure zur Sättigung.

Durch 1 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure werden daher $\frac{0{,}1383}{2\,.\,4}$ Gramm Kaliumkarbonat gesättigt. Man hat nunmehr den Ansatz:

$$\frac{0{,}1383}{2\,.\,4} : 1 = 0{,}46\,.\,c : w \text{ ccm } {}^1/_4 \text{ Normal-Salzsäure.}$$

$$w = 26{,}61\,.\,c \text{ ccm } {}^1/_4 \text{ Normal-Salzsäure.}$$

Wäre die Gesamt-Weinsäure des Weines in Form von Weinstein darin enthalten, so würden zur Sättigung des aus 100 ccm Wein durch Veraschen gebildeten Kaliumkarbonats $26{,}61\,.\,c$ ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure erforderlich sein.

Durch den Versuch hat man jedoch erfahren, dass zur Sättigung des Kaliumkarbonats (siehe das obige x) $\frac{100\,(20-e)}{d}$ ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure nötig waren. Es muss demnach, wenn keine anderen organisch-sauren Kaliumsalze ausser Weinstein vorhanden sind,

$$26{,}61\,.\,c - \frac{100\,(20-e)}{d} = 0 \text{ sein.}$$

In der obigen Vorschrift ist diese Differenz mit n bezeichnet, und der vorstehende Fall in α) vorgesehen.

Ist hiernach $n = 0$ oder negativ, so ist daher sämtliche Weinsäure in der Form von Weinstein vorhanden, und man rechnet den obigen Wert für y aus.

$$y = \frac{188.2\,.\,c}{150{,}06} = 1{,}254\,.\,c \text{ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.}$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0126-1 DFG

Ist n positiv, so kann in dem betreffenden Wein entweder noch freie Weinsäure vorhanden oder diese kann ausser an Kalium auch an alkalische Erden gebunden sein. Man ermittelt in diesem Falle den Weinsteingehalt, indem man das obige $x = \frac{100\ (20 - e)}{d}$ ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure auf Weinstein umrechnet:

$$1 \text{ Mol. } HCl = {}^1/_2 \text{ Mol. } CO_3K_2 = 1 \text{ Mol } \underbrace{\begin{matrix} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOK \end{matrix}}_{188{,}2}$$

1 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure zeigt daher $\frac{0{,}1882}{4}$ g Weinstein, jenes x oder $\frac{100\ (20 - e)}{d}$ also $\frac{0{,}1882}{4} \cdot \frac{100\ (20 - e)}{d} = \frac{4,\ 7\ (20 - e)}{d}$ g Weinstein an.

Beispiele. 1) Es wären 50 ccm Wein (d) verwendet worden und nach dem Erwärmen des wässerigen Auszuges des Aschenrückstandes mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure zur Zurücktitration der nicht gebundenen Salzsäure 16,2 ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge (e) notwendig gewesen; ferner die nach 4) ermittelte Gesamt-Weinsäure-Menge habe 0,279 g (c) betragen, so ist

$$n = 26{,}61 \cdot 0{,}279 - \frac{100\ (20 - 16{,}2)}{50} = 7{,}42319 - 7{,}6 = -\ 0{,}17681.$$

n ist gleich minus, folglich kann die Gesamt-Weinsäure nur in Form von Weinstein vorhanden sein. Man rechnet die Menge nach obiger Formel $y = 1{,}254 \cdot c$ aus. In vorliegendem Falle:

$1{,}254 \cdot 0{,}279 = 0{,}349866$ g Weinstein in 100 ccm Wein.

2) Es wären 50 ccm Wein (d) verwendet worden und nach dem Erwärmen des wässerigen Auszuges des Aschenrückstandes mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure zur Zurücktitration der nicht gebundenen Salzsäure 16,9 ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge (e) notwendig gewesen; ferner die nach 4) ermittelte Gesamt-Weinsäure-Menge habe 0,279 g (c) betragen, so ist

$$n = 26{,}61 \cdot 0{,}279 - \frac{100\ (20 - 16{,}9)}{50} = 7{,}42319 - 6{,}2 = 1{,}22319.$$

n ist positiv, folglich ist eine grössere Menge Weinsäure in dem Wein vorhanden, als durch Kalium in Form von Weinstein gebunden ist.

Man ermittelt den Weinsteingehalt nunmehr nach β):

$$x = \frac{4{,}7\ (20 - 16{,}9)}{50} = 0{,}29 \text{ g Weinstein in 100 ccm Wein.}$$

7) Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure.

Diese berechnet man aus den bei der Bestimmung der freien Weinsäure und des Weinsteins gefundenen Zahlen. Ist n (siehe No. 6) $= 0$ oder negativ, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsäure in dem Weine nicht vorhanden. Ist n positiv, so sind enthalten $x = \frac{3{,}75\ (e - b)}{d}$ g an alkalische Erden gebundene Weinsäure in 100 ccm Wein. In dieser Formel bedeutet b die Anzahl ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, die zur Sättigung der mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure extrahierten Asche aus d ccm Wein erforderlich waren, e die Anzahl ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, die zur Sättigung des mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzten wässerigen Aschenauszuges aus d ccm Wein notwendig waren.

Die Formel $\frac{3{,}75\ (e - b)}{d}$ ist auf folgendem Wege ermittelt worden. Man findet die an alkalische Erden gebundene Weinsäure, indem man von der Gesamt-Weinsäure in 100 ccm ($= c$) die freie Weinsäure und die in Form des Weinsteins gebundene Weinsäure in Abzug bringt.

Die freie Weinsäure findet man nach 5) auf Grund der Formel

$$x = c - \frac{3{,}75\ (20 - b)}{a}\ (a \text{ ist } = d).$$

Den Weinsteingehalt eines Weines bestimmt man nach 6 β):

$$x_1 = \frac{4{,}7\ (20 - e)}{d}$$

Zur Umrechnung des Weinsteins auf Weinsäure hat man folgenden Ansatz zu berücksichtigen:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOK \end{matrix}}_{188{,}2} : \underbrace{\begin{matrix} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOH \end{matrix}}_{150{,}06} = \frac{4{,}7\ (20 - e)}{d} : x_2$$

$$x_2 = \frac{150{,}06 \cdot 4{,}7\,(20 - e)}{188{,}2 \cdot d}.$$

Man findet daher die an alkalische Erden gebundene Weinsäure:

$$x = c - \left(c - \frac{3{,}75\ (20 - b)}{d}\right) - \frac{150{,}06 \cdot 4{,}7\,(20 - e)}{188{,}2 \cdot d} =$$

$$\frac{3{,}75\ (20 - b)}{d} - \frac{3{,}75\ (20 - e)}{d} =$$

$$\frac{75 \cdot 20 - 3{,}75b - 3{,}75 \cdot 20 + 3{,}75e}{d} = \frac{3{,}75\ (e - b)}{d}.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0128-2

Über die Bestimmung von Apfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure im Wein siehe

K. Windisch: „Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines." Berlin 1896. Verlag von Julius Springer.

Bestimmung der flüchtigen und festen Fettsäuren in der Butter.

Für die Feststellung der Unverfälschtheit einer Butter ist, wie erwähnt, die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes von grosser Wichtigkeit.

Man führt die Bestimmung zur Zeit nach dem Reichert-Meissl-Wollny'schen Verfahren aus.

Eine Bestimmungsmethode der festen Fettsäuren hat Hehner ausgearbeitet. Auf die „Hehner'sche Zahl" wird jedoch bei der Beurteilung einer Butter geringer Wert gelegt, da nur grobe Fälschungen durch die Bestimmung der festen Fettsäuren sich erweisen lassen.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert-Meissl-Wollny.

5 g klares, filtriertes Butterfett werden nach Reichert-Meissl in eine Porzellanschale, nach Wollny in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt genau eingewogen, ohne dass an dem oberen Teil des Kölbchens Fett haften bleibt. Zu dem Zwecke schmilzt man die Butter im Wasserbade und filtriert nach dem Absetzen das klare Butterfett. Man zieht mit einer Pipette von diesem Butterfett ca. 5,5 ccm auf und wägt durch Abtropfenlassen in die auf der Wage stehende Schale oder den Kolben die vorgeschriebenen 5 g hinein.

Nach Reichert-Meissl giebt man sodann zu dem abgewogenen Fett 2 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm 80 prozentigen Alkohol oder nach Wollny 10 ccm Alkohol von 96 Volumprozent und 2 ccm 50 prozentige Natronlauge und dampft die Mischung in der Schale ein, oder erwärmt bei Verwendung des Kolbens $^1/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Hierauf destilliert man den Alkohol durch Einsenken des Kolbens in das kochende Wasserbad ab, füllt in den Kolben 100 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser und erwärmt, bis die Seife klar gelöst ist. Nach dem Erkalten giebt man 40 ccm Schwefelsäure (von einer Lösung, die durch Verdünnen von 25 ccm konzentrierter englischer Schwefel-

säure auf 1 l mit Wasser hergestellt ist) in den Kolben, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur festen und die flüchtigen Fettsäuren abgeschieden werden, fügt 2 Bimsteinstückchen hinzu, welche bei der nachfolgenden Destillation das Stossen der Flüssigkeit verhindern, und verbindet schnell mit dem Kühler.

Als Verbindungsstück bedient man sich eines 7 mm weiten Glasrohres, das 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2 cm Durchmesser aufgeblasen ist, an welche sich in 6 cm langer Ausdehnung in stumpfem Winkel das aufwärts gebogene Glasrohr ansetzt, um dann abermals in stumpfem Winkel abzweigend in den Liebig'schen Kühler zu münden (Abb. 52). Diese Vorrichtung verhindert, dass bei der Destillation etwa aufspritzende verdünnte Schwefelsäure mit in das Destillat gelangt. Hierdurch würde bei der nachfolgenden Titration ein unrichtiges Resultat sich ergeben.

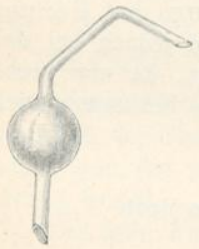


Abb. 52. Verbindungsstück zum Destillationsapparat für die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

Die Mischung wird nunmehr mit kleiner Flamme erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren geschmolzen sind; dann werden bei grösserer Flamme innerhalb einer halben Stunde genau 110 ccm in ein vor den Kühler gelegtes Messkölbchen, das bei 110 ccm eine Marke hat, abdestilliert. Das Destillat wird durch Umschütteln gemischt, worauf man 100 ccm in einen Messkolben abfiltriert und in einem Becherglase mit $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge unter Zusatz von 1 ccm Phenolphtaleïnlösung titriert. Hierauf giesst man die rotgefärbte Flüssigkeit in den Messkolben zurück, aus diesem wieder entfärbt in das Becherglas und titriert, bis eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit bestehen bleibt. Nach Wollny empfiehlt es sich, Barytlauge zur Titration zu verwenden, weil bei Benutzung von Kali- oder Natronlauge zufolge des Vorhandenseins einer kleinen Menge Kohlensäure im Destillat der Farbenübergang des Phenolphtaleïns in Rot sich nicht scharf beobachten lässt.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren und der Verseifungszahl nach H. Bremer.[1])

Bremer hat ein sehr zweckmässiges Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, die Koettstorfer- oder Verseifungs-Zahl mit der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren zu verbinden.

1) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. 1895. 2, 431.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0130-2

Hierzu sind folgende Lösungen erforderlich:

a. Alkoholische Kalilauge: 20 Teile möglichst blanke Stangen von Ätzkali werden in ca. 60 Teilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in verschlossener Flasche gelöst. Man lässt absetzen und giesst die klare Lösung durch Glaswolle oder Asbest. Man bestimmt den Gehalt der Lösung und verdünnt mit Wasser und Alkohol auf eine Stärke von ca. 1,3 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm und auf einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Volumprozent.

b. Alkoholische Normal-Schwefelsäure: Verdünnte Schwefelsäure wird mit Wasser und Alkohol vermischt, so dass eine Normal-Schwefelsäure in 70 volumprozentigem Alkohol erhalten wird.

c. Verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 10 Vol. Wasser).

d. Phenolphtaleïn in 1 prozentiger alkoholischer Lösung als Indikator.

e. $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, mit Phenolpthaleïn gegen Säure eingestellt.

Ausführung: Genau 5 g des geschmolzenen, klar filtrierten und gut durchmischten wasserfreien Fettes werden in einem starkwandigen Schott'schen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt gewogen, dann mit einer genau geaichten Pipette 10 ccm der Lösung a mit der Vorsicht hinzugemessen, dass man nach Ablauf von nahezu 10 ccm erst 1 bis 2 Minuten wartet, ehe man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 m langen, ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil abgeschlossen ist, und auf das siedende Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destilliert und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbad kräftig unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, so lange um, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohr zurücktropft, lässt man durch das Bunsenventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titriert sofort nach Zusatz von 8 Tropfen Phenolphtaleïn mit Lösung b bis zur rotgelben Farbe.

Hierauf fügt man noch 0,5 ccm Phenolphtaleïnlösung hinzu und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0131-8 DFG

titriert mit einigen Tropfen der Lösung b scharf bis zur rein gelben Farbe. Die verbrauchten ccm Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 ccm Lauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz durch Multiplikation mit $(0{,}2 \times 56) = 11{,}2$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiele: 10 ccm Lösung a = 22,80 ccm Lösung b.

α) 5,0 g Butterfett zurücktitriert mit 2,95 ccm Lösung b.

Somit $\begin{array}{r} 22{,}80 \\ - \ 2{,}95 \\ \hline 19{,}85 \end{array}$ und $19{,}85 \times 11{,}2 = 222{,}32$ Verseifungszahl.

β) 5,0 g Margarine zurücktitriert mit 5,10 ccm Lösung b.

Somit $\begin{array}{r} 22{,}80 \\ - \ 5{,}10 \\ \hline 17{,}70 \end{array}$ und $17{,}7 \times 11{,}2 = 198{,}24$ Verseifungszahl.

Zu dem Kolbeninhalte werden dann ca. 10 Tropfen der Lösung a hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbade zuerst unter Schütteln des Kolbens, schliesslich durch Einblasen von Luft in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt.

Die trockene Seife wird in 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt; nach Zusatz von einigen Bimsteinstückchen werden hierauf 400 ccm der Lösung c hinzugeben. Der Kolben wird nun sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge nicht unter 50 cm) verbunden, wobei der Kolben auf ein doppeltes Drahtnetz zu stehen kommt. Es werden genau 110 ccm abdestilliert. Abpipettierte 100 ccm des filtrierten Destillates werden mit $^1/_{10}$ Normallauge und Phenolpthaleïn titriert, die gefundene Menge wird mit 1,1 multipliziert und davon die in einem blinden Versuche gefundene Menge abgezogen.

Für den blinden Versuch werden 10 ccm Lösung a mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Fettverseifung durchschnittlich ungebunden bleibt; sonst wird wie beim Hauptversuch verfahren.

Bestimmung der festen Fettsäuren nach Hehner.

Man verseift 3—4 g klares ausgeschmolzenes Butterfett nach Hehner entweder mit 50 ccm Alkohol und 1 bis 2 g Kaliumhydroxyd oder nach Wollny mit 2 ccm konzentrierter Natronlauge und 10 ccm Alkohol in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0132-3

und bringt darauf zur Trockene. Die Seife wird in 100 ccm heissem Wasser gelöst, mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Schale mit den ausgeschiedenen Fettsäuren noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die geschmolzenen Fettsäuren bringt man sodann auf ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes und vor der Filtration mit Wasser angefeuchtetes Filter von 11 cm Durchmesser und wäscht auf diesem Filter die Fettsäuren mit $1^1/_2$ Liter kochendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert.

Um das Filtrat vollkommen klar zu erhalten, muss man dafür Sorge tragen, dass das Filter stets mit heissem Wasser gefüllt bleibt. Nach beendigtem Auswaschen bringt man das Filter mit den erstarrten Fettsäuren in ein Filterglas, dessen Gewicht man vorher nebst dem Filter bestimmt hatte, trocknet im Dampftrockenschrank zwei Stunden lang und bestimmt das Gewicht.

Übungsbeispiele.

1. Essig.

a. Der Säuregehalt einer Flüssigkeit, durch Mischen von 3—6 g Essigsäure mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, wird titrimetrisch bestimmt.

b. Ein Gemisch von 0,5 g Salzsäure, 5,0 g Essigsäure und Wasser, auf 100 ccm Flüssigkeit verdünnt, wird mit den für den Nachweis von Mineralsäuren in Betracht kommenden Reagenzien (s. unter Essigprüfung!) geprüft.

2. Bestimmung flüchtiger Säuren.

In einer wässerigen Lösung von 0,5—1,0 g Essigsäure und 5,0 bis 10,0 g Weinsäure bestimmt man

a. den Gehalt an flüchtiger Säure (Essigsäure) nach dem oben beschriebenen Verfahren.

b. den Gehalt an nicht flüchtiger Säure (Weinsäure) durch Titration nach dem oben beschriebenen Verfahren.

3. Bestimmung von Weinsäure und Weinstein.

a. In einer wässerigen Lösung von 0,8—1,0 g Weinsäure und 2,0—5,0 g Weinstein in 1 Liter Wasser, das mit einem indifferenten roten Farbstoff gefärbt ist, bestimmt man nach den oben erläuterten Verfahren:

α. Die freie Säure durch Titration (nach der Tüpfelmethode),
β. die Gesamt-Weinsäure,
γ. die freie Weinsäure,
δ. den Weinstein.

b. In einer wässerigen Lösung von 0,5—1,0 g Essigsäure, 0,6—0,8 g Weinsäure und 3,0—4,0 g Weinstein in 1 Liter Wasser, das mit einem

indifferenten roten Farbstoff gefärbt ist, bestimmt man nach den oben erläuterten Verfahren:

α. Die freie Säure durch Titration (nach der Tüpfelmethode),
β. die Gesamt-Weinsäure,
γ. die freie Weinsäure,
δ. den Weinstein.

4. **Bestimmung der flüchtigen und festen Fettsäuren.**
α. in reiner Kuhbutter,
β. in Margarine,
γ. in Gemischen von Kuhbutter und Margarine nach dem oben beschriebenen Verfahren von H. Bremer mit gleichzeitiger Bestimmung der Verseifungszahlen der Fette.

Bei reinem Butterfett beträgt die Reichert-Meissl'sche Zahl 26—32 (ccm $^1/_{10}$ Normal-Lauge zur Sättigung der aus 5 g Fett erhaltenen flüchtigen Fettsäuren), die Koettsdorfer'sche Verseifungszahl 222—232. Bei Margarinefett ist meistens die Reichert-Meissl'sche Zahl 0,7—1,0 und erhebt sich nur in seltenen Fällen auf 2,5—5.

Der Gehalt an festen Fettsäuren, die Hehner'sche Zahl, beträgt nach Hehner bei reiner Butter, 87,5 Prozent, schwankt aber von 86,0—90,0 Prozent. König hält die Annahme von 87,5 Prozent als durchschnittlichem Gehalt an unlöslichen Fettsäuren für nicht zulässig.

XIII. Bestimmung von Kohlenhydraten.

Die Kohlenhydrate gehören zu den wertvollsten Nährstoffen; ihre Bestimmung in den Nahrungsmitteln ist daher für die Beurteilung dieser von grösster Wichtigkeit. Zu den Kohlenhydraten rechnet man in Folge der neueren Forschungsergebnisse und besonders der bahnbrechenden Arbeiten Emil Fischer's nicht nur die Stoffe, welche neben 6 Atomen Kohlenstoff den Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss 2 : 1, also des Wassers enthalten und indifferent sind, sondern auch manche ähnliche Stoffe, welche andere Zahlen als 6 (4—9) für die Kohlenstoffatome enthalten. Die Mehrzahl der Kohlenhydrate entsteht im Pflanzenreich; nur vereinzelt findet die Bildung von Kohlenhydraten auch im Tierkörper statt.

Die wichtigsten Kohlenhydrate der Nahrungsmittel sind die Zuckerarten, die Dextrine, die Stärke, Pflanzengummi, Cellulose (Rohfaser). Man bezeichnet sie in der Nahrungsmittelchemie noch in etwas altmodischer Weise als „stickstofffreie Extraktstoffe“ und pflegt darunter den Rest zu verstehen, „welcher übrig bleibt, wenn man von einer Substanz ihren Gehalt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0134-5

an Wasser, Stickstoffsubstanz, Ätherextrakt, Rohfaser und Asche abzieht." Man hat lange Zeit bei Analysen von Nahrungsmitteln sich damit begnügt, diese „stickstofffreien Extraktstoffe" aus der Differenz zu berechnen. Erst mit der fortschreitenden Kenntnis der einzelnen Kohlenhydrate und der Ausbildung von Methoden für ihre Trennung ist man auch in der Nahrungsmittelchemie bemüht gewesen, Differenzierungen der Kohlenhydrate vorzunehmen. Als besonders wichtig hat sich die nähere Bestimmung und Charakterisierung der in einem Nahrungs- oder Genussmittel vorkommenden Zuckerarten erwiesen, weil hierdurch Schlüsse auf die Echtheit, bez. Unverfälschtheit einer Substanz gezogen werden können.

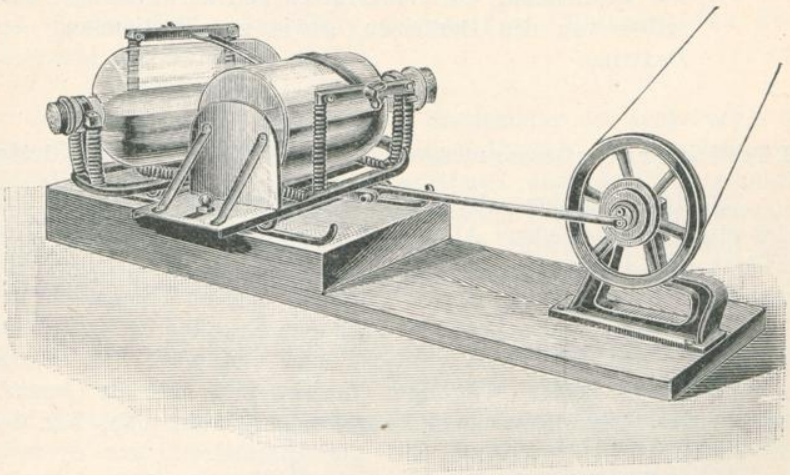


Abb. 53. Schüttelapparat nach Kaehler und Martini.

Bei der nachfolgenden Besprechung der für die Bestimmung der „stickstofffreien Extraktstoffe" in Anwendung kommenden Methoden wurde im Wesentlichen den Leitsätzen Folge geleistet, welche in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln" (Berlin, Verlag von Julius Springer 1897. Heft I.) enthalten sind.

Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in festen Körpern.

Zwecks Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate (Zuckerarten, Dextrine) in festen Körpern, digeriert man 10—25 g vom Fett durch Äther grösstenteils befreite, möglichst fein zerkleinerte

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0135-1

Substanz in einem 500 ccm Kolben mit etwa 250 ccm Wasser bei Zimmertemperatur etwa 1 Stunde unter häufigerem Umschütteln. Hat man einen Schüttelapparat zur Verfügung, wie ein solcher in Abb. 53 erläutert ist, so genügt eine halbe Stunde Schütteln. Man füllt bis zur Marke 500 ccm mit Wasser auf und filtriert nach kurzem Absetzenlassen die Flüssigkeit durch ein trockenes Falten- oder Asbest-Filter.

Aliquote Teile dieser Lösung dienen unter Vernachlässigung des Volumens der suspendierten Anteile

I) zur Bestimmung der Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate;

II) zur Bestimmung der Zuckerarten und zur Trennung derselben von den Dextrinen, sowie zur Bestimmung der Dextrine.

I. Bestimmung der Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate.

50—100 ccm der erhaltenen Lösung werden aufgekocht und das etwa ausgeschiedene Albumin durch Filtration beseitigt. Das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, hierauf 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 100—105° C. getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Den Rückstand verascht man und wägt von neuem. Die Differenz beider Wägungen bezieht sich auf die Gesamtmenge der wasserlöslichen stickstofffreien Extraktstoffe, bez. der Kohlenhydrate.

Nach dieser Art der Bestimmung bleiben kleine Mengen Stickstoffsubstanz, die durch das Erhitzen der Lösung mit dem Albumin nicht gefällt wurden, unberücksichtigt. Will man sie besonders bestimmen, so verfährt man in der Weise, dass man einen anderen, durch Erhitzen von Albumin befreiten Teil der Lösung eindampft und in dem Rückstand nach Kjeldahl den Stickstoff bestimmt. Man multipliziert die erhaltene Zahl mit 6,25 und bringt diese Menge in Abzug.

II. Bestimmung der Zuckerarten und der Dextrine.

Die bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln in Frage kommenden Zuckerarten gehören zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0136-6

A. den einfachen Glykosen oder Monosacchariden von der Formel $C_6 H_{12} O_6$:

α) Dextrose (*d*-Glucose, eine Aldose)
β) Lävulose (*d*-Fructose, eine Ketose)
γ) Invertzucker, ein Gemisch von Dextrose und Lävulose, das aus Rohrzucker durch Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren entsteht.

B. den Saccharosen oder Di-Sacchariden (Biosen der Hexosen) von der Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$:

α) Rohrzucker
β) Milchzucker
γ) Maltose.

C. den Tri- oder Polysacchariden (Triosen) von der Formel $C_{18} H_{32} O_{16}$:

Raffinose.

Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung der Zuckerarten in der Praxis teilt man dieselben in zwei Klassen ein: in solche, die Fehling'sche Lösung[1]) direkt reduzieren, und solche, die es nicht thun. Diese Bestimmung mit Fehling'scher Lösung kann entweder auf massanalytischem Wege nach Soxhlet oder auf gewichtsanalytischem Wege nach Allihn geschehen.

Massanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Soxhlet.

In einer tiefen Porzellanschale erhitzt man die durch Mischen von 25 ccm Cuprisulfatlösung und 25 ccm alkalischer Seignettesalzlösung erhaltene Fehling'sche Lösung zum Sieden und lässt aus einer Bürette so viel Zuckerlösung hinzutropfen, bis nach einer der betreffenden Zuckerart entsprechenden Dauer des Erhitzens die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer ist für Dextrose, Lävulose und Invertzucker 2 Minuten, für Maltose 4, für Milchzucker 6 Minuten. Da man auf diese Weise ungefähr ermittelt hat, durch welche Anzahl Kubikcentimeter der Zuckerlösung 50 ccm Fehling'sche Lösung reduziert werden, so stellt man sich durch Verdünnung mit Wasser eine Zuckerlösung her, in welcher ca. 1% der betreffenden Zuckerart enthalten ist.

Hierauf erhitzt man von neuem 50 ccm Fehling'sche Lösung und setzt so viel der auf ca. 1% Zucker eingestellten Zuckerlösung

1) Siehe weiter unten und Reagenzienverzeichnis!

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0137-2

zu, als der durch den Vorversuch ermittelten, für die vollständige Reduktion hinreichenden Menge entspricht. Man kocht so lange, wie für die betreffende Zuckerart notwendig ist, und bringt hierauf die Flüssigkeit auf ein grosses, dichtes Faltenfilter. Das Filtrat darf nicht blau oder grün gefärbt sein, in welchem Falle noch Kupfer in Lösung sich befindet. Ist das Filtrat gelb gefärbt, so muss es auf seine Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung geprüft werden. Auf Kupfergehalt prüft man das Filtrat, indem man es mit Essigsäure ansäuert und Kaliumferrocyanidlösung hinzufügt. Bei Gegenwart von Kupfer zeigt sich Rosa- bis Rotfärbung durch die Bildung von Cupriferrocyanid.

Man fährt nun mit der Titration fort, indem man, wenn noch Kupfer im Filtrat nachgewiesen werden konnte, eine grössere Menge Zuckerlösung, als im vorhergehenden Versuch, oder falls die Zuckerlösung im Filtrat sich im Überschuss befand, eine geringere Menge derselben zur Fehling'schen Lösung hinzutreten lässt. Hat man die Grenzen einander soweit genähert, dass bei dem einen Versuch im Filtrat noch eine Spur Kupfer angezeigt wird, während die folgende mit einer 0,1 ccm vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion der Kupferlösung bewirkt hat, so liegt die richtige, die 50 ccm Fehling'sche Lösung reduzierende Menge der Zuckerlösung, in der Mitte der beiden Resultate.

Aus der zur Reduktion verbrauchten Anzahl ccm Zuckerlösung lässt sich der Zuckergehalt nunmehr berechnen, wenn man die von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten ermittelten Reduktionsverhältnisse berücksichtigt, nach welchen in ca. einprozentigen Lösungen 50 ccm Fehling'sche Lösung reduziert werden durch

Dextrose	0,2375 g
Lävulose	0,2572 g
Invertzucker	0,2470 g
Maltose	0,3890 g
Milchzucker	0,3380 g.

Gesetzt, es wäre eine Dextroselösung, um eine annähernd einprozentige Lösung herzustellen, auf 250 ccm verdünnt, und es wären von dieser 97 ccm zur Reduktion von 50 ccm Fehling'scher Lösung verbraucht worden, so berechnet sich daraus folgende Dextrose-Menge:

$$97 : 0{,}2375 = 250 : x$$

$$x = \frac{250 \cdot 0{,}2375}{97} = 0{,}612 \text{ g}.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0138-8

Ist der Zuckergehalt einer Flüssigkeit annähernd bekannt, so kann auch das Reischauer'sche Titrationsverfahren zur Ausführung empfohlen werden. Es besteht darin, dass man in 6 (bez. 12) Proberöhrchen des sog. Reischauer'schen Sternes (Abb. 54) je 5 ccm der Zuckerlösung, in welcher für diese Bestimmung nicht mehr als 0,58 g Dextrose oder Maltose in 100 ccm enthalten sein dürfen, mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 ccm (bez. weiter bis 12 ccm) der Fehling'schen Lösung versetzt und die so gefüllten Probegläschen mittels eines Einsatzes 20 Minuten lang in kochendes Wasser einhängt. Durch Betrachtung der über dem abgeschiedenen Kupferoxydul befindlichen Flüssigkeit sieht man an der Blau-, bez. Gelbfärbung, bei welcher Grenze bereits das Kupfer ausgefällt ist. Aus dem Röhrchen, dessen Flüssigkeit rein gelb erscheint, filtriert man von letzterer eine kleine Probe ab und versetzt (nach dem Ansäuern mit Essigsäure) mit Kaliumferrocyanidlösung. Eine Rosa- oder Rotfärbung zeigt Kupfer an. Nachdem man so in zwei aufeinander folgenden Proben, z. B. 2 und 3, festgestellt hat, dass 2 frei von Kupfer, 3 aber noch kupferhaltig war, so ordnet man eine neue Reihe von Proben an, indem man jetzt zu 5 ccm der Zuckerlösung je 2 ccm Fehling'sche Lösung + 0,15 = 2,15 ccm; 2 + 0,40 = 2,40 ccm; 2 + 0,60 = 2,60 ccm; 2 + 0,75 = 275 ccm; 2 + 0,90 = 2,90 ccm hinzufügt und erneut 20 Minuten lang kocht. Nachdem so die Grenze enger gezogen, z. B. zwischen 2,60 und 2,75 ccm liegend gefunden wurde, ordnet man eine dritte Versuchsweise an, indem man 5 ccm Zuckerlösung mit 2,62; 2,65; 2,67; 2,69; 2,71; 2,73 ccm Fehling'scher Lösung versetzt und erhitzt. Werden die Grenzen

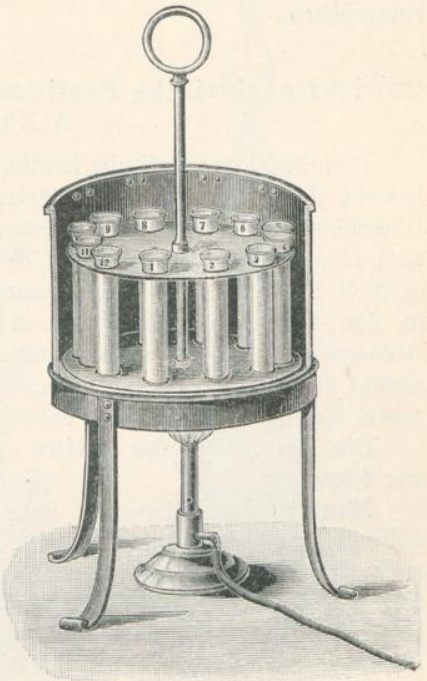


Abb. 54. Zuckerbestimmungsapparat nach Reischauer mit 12 Proberöhrchen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0139-6

nunmehr z. B. bei 2,71 und 2,73 ermittelt, so nimmt man das Mittel = 2,72 ccm an. K. Kruis hat gefunden, dass

1 ccm	Fehling'sche	Lösung	=	5,57	mg	Dextrose	und	7,26 mg Maltose
2	„	„	=	10,36	„	„	„	14,46 „ „
3	„	„	=	14,95	„	„	„	21,83 „ „
4	„	„	=	19,57	„	„	„	29,32 „ „
5	„	„	=	24,26	„	„	„	36,82 „ „
6	„	„	=	28,97	„	„	„	44,36 „ „

entsprechen.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Allihn.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Dextrose nach Allihn besteht darin, dass man die betreffende Zuckerlösung mit einem Überschuss an Fehling'scher Lösung zwei Minuten lang kocht, das abgeschiedene Kupferoxydul in einem sog. Allihn'schen Röhrchen (s. Abb. 55 C), d. i. in einem nach der einen Seite verengten und in der Verengung mit einem Asbestbausch nicht zu fest verschlossenen Glasröhrchen, sammelt, nach dem Trocknen das Kupferoxydul in der Wärme durch nascierenden Wasserstoff zu metallischem Kupfer reduziert und dieses zur Wägung bringt.

Die Ausführung des Allihn'schen Verfahrens gestaltet sich, wie folgt:

Man trocknet das mit ausgewaschenem Asbest verstopfte Allihn'sche Röhrchen im Wassertrockenschrank aus und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht. Sodann giesst man die über dem abgeschiedenen Kupferoxydul stehende Fehling'sche Lösung durch das Röhrchen, um etwa in der Lösung suspendierte Teilchen Kupferoxydul von dem Asbest zurückzuhalten. Hierauf bringt man mittels einer kleinen Federfahne die Gesamtmenge des Kupferoxyduls auf den Asbest und wäscht mit Wasser gut aus. Es erfordert einige Erfahrung, den Asbest so in den dünneren Teil des Röhrchens zu schieben, dass er weder zu locker noch zu fest sitzt. In ersterem Falle wird das Kupferoxydul durch den Asbest hindurchgehen, in letzterem wird die Flüssigkeit schlecht durchlaufen. Man hat selbst dann, wenn man das Filterröhrchen auf eine Saugflasche steckt, Schwierigkeiten, die Filtration zu bewirken. Zur Anwendung empfiehlt sich ein feinfaseriger Asbest, der für den erwähnten Zweck besonders herzurichten ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0140-7

Ist das Kupferoxydul auf dem Asbest gesammelt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, so verdrängt man das Wasser mit Alkohol, diesen mit Äther und trocknet das Röhrchen. Hierauf schliesst man es an einen Wasserstoffentwickelungsapparat, wie aus Abb. 55 ersichtlich, und lässt den die Schwefelsäure-Trockenflasche B passierenden Wasserstoff in das Röhrchen eintreten. Nachdem die Luft aus dem Apparat völlig verdrängt ist, erhitzt

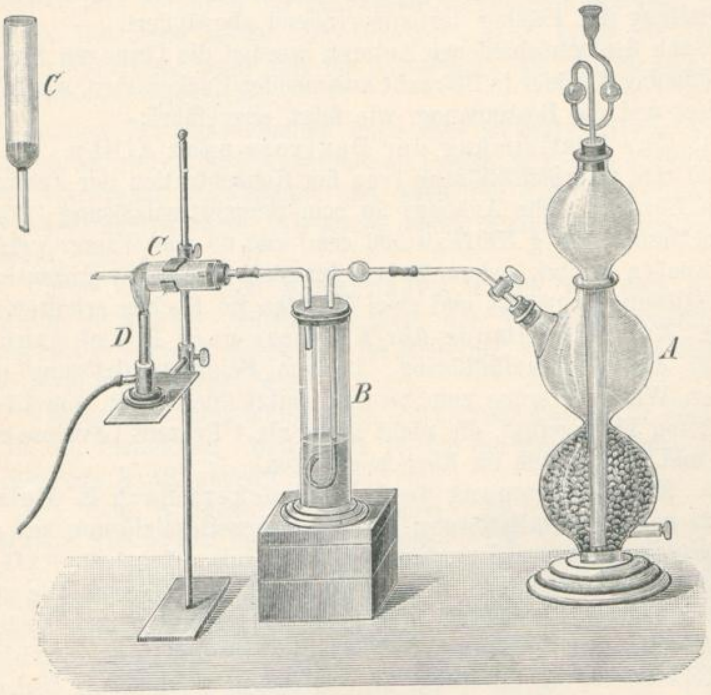


Abb. 55. Ausführung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Allihn.

man das Kupferoxydul, wodurch der Wasserstoff die Reduktion desselben zu metallischem Kupfer alsbald beendet.

Durch die Gewichtsvermehrung des getrockneten Röhrchens erfährt man die Menge Kupfer und ersieht aus einer (am Schlusse des chemischen Teiles des Buches mitgeteilten) von Allihn ausgearbeiteten Tabelle, welcher Menge Dextrose die gefundene Menge Kupfer entspricht.

Für andere Zuckerarten als Dextrose sind die Verhältniszahlen

zwischen Kupfer und Zucker andere. Es sind diese Verhältnisse von verschiedenen Autoren für die einzelnen Zuckerarten in besonderen Tabellen niedergelegt worden. So haben R. Lehmann für die Lävulose, E. Meissl für den Invertzucker, F. Soxhlet für den Milchzucker und E. Wein für die Maltose entsprechende Tabellen angefertigt.

Auch die Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung hat man der jeweiligen Zuckerart angepasst und deshalb die Vorschrift zur Herstellung der Lösung dementsprechend abgeändert.

Nach den verschiedenen Autoren werden die Lösungen für die Bestimmung der hier in Betracht kommenden Zuckerarten, wie folgt, bereitet und die Bestimmung, wie folgt, ausgeführt:

1. Zur Bestimmung der Dextrose nach Allihn.

30 ccm Cuprisulfatlösung (von der Konzentration der Fehling'schen Lösung, siehe Anhang) 30 ccm Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz, 125 g *KOH* zu 500 ccm) und 60 ccm Wasser werden zum Kochen erhitzt, sodann 25 ccm der nicht mehr als 1 prozentigen Zuckerlösung zugesetzt und zwei Minuten im Kochen erhalten.

2. Zur Bestimmung der Lävulose nach R. Lehmann.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 50 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt, hierauf 25 ccm Lävuloselösung hinzugefügt, die nicht mehr als 1 Prozent Lävulose enthält, und 15 Minuten im Kochen erhalten.

3. Zur Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und soviel Kubikcentimeter Invertzuckerlösung, als höchstens 0,245 g Invertzucker entsprechen, werden verdünnt auf 100 ccm. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit lässt man zwei Minuten lang kochen.

4. Zur Bestimmung des Milchzuckers nach Soxhlet.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 26 ccm Seignettesalzlösung und die Milchzuckerlösung (je nach der Konzentration 20—100 ccm) werden mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und 6 Minuten lang kochen gelassen.

5. Zur Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm der nicht mehr als 1 Prozent Zucker haltenden Lösung werden gemischt, zum Sieden erhitzt und 4 Minuten lang im Kochen erhalten.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers mit Hilfe Fehling'scher Lösung wird dieser durch Inversion mittels Salzsäure oder Invertin zuvor in Invertzucker übergeführt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0142-9

Untersuchung der Zuckerarten auf ihr Gärungsvermögen.

E. Fischer und Thierfelder haben 12 verschiedene reingezüchtete Hefearten auf eine Anzahl natürlicher und synthetischer Zuckerarten wirken gelassen und festgestellt, dass am leichtesten Dextrose, Lävulose, d-Galaktose und d-Mannose vergären, dann folgen Rohrzucker und Maltose. Mit Ausnahme von Saccharomyces membranaefaciens vergären die genannten Zuckerarten mit allen untersuchten Hefearten leicht. Milchzucker vergärt nicht mit den gewöhnlichen Hefen, wohl aber mit besonderen, als „Milchzuckerhefe" beschriebenen Hefearten.

Zu den Gärungsversuchen muss eine kräftige Hefe (frische Bierhefe ist hierzu besser geeignet als Presshefe) bei der entsprechenden Temperatur angewendet und auch für gute Hefenahrung Sorge getragen werden. Als solche dienen Ammoniumsalze, Fleischextrakt, Harn.

Durch die Arbeiten E. Buchner's wissen wir, dass für die Gärung nicht die Lebensthätigkeit der Hefen notwendig ist, sondern die Gärung durch ein im Zell-Saft vorhandenes Ferment (die Zymase) bewirkt wird.

Gärversuche kann man in dem Gärungssaccharometer Einhorn's (Abb. 56) vornehmen. Man misst 10 ccm der Zuckerlösung, die auf vergärende Kraft geprüft werden soll, in dem dem Apparate beigegebenen Füllrohr (Abb. 57) ab, bringt die Flüssigkeit in die kugelartige Erweiterung des Apparates (Abb. 56) und lässt durch Neigen desselben die Flüssigkeit in den geschlossenen, mit einer Skala versehenen Schenkel eintreten. Hierauf bringt man die Hefe in den Apparat, stellt ihn bei gegen 20° C. im Zimmer auf und beobachtet, ob ein durch Kohlensäureentwickelung bedingtes Zurücktreten der Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel erfolgt.



Abb. 56. Gärungssaccharometer nach Einhorn.



Abb. 57. Füllrohr für das Gärungssaccharometer.

Die Gärungssaccharometer sind mit einer Skala versehen, die derartig eingerichtet ist, dass man durch Ablesen des Gasvolumens den Prozentgehalt der Zuckerlösung an Dextrose erfährt.

Für quantitative Bestimmungen, die Anspruch auf Genauigkeit

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0143-5

machen, sind hingegen diese Apparate nicht geeignet, wohl aber um qualitativ den Nachweis zu führen, dass eine vergärbare Zuckerart vorliegt.

Bestimmung der Zuckerarten durch Polarisation.

Ausser den Hexa-Kohlenhydraten sind auch die Penta-, Hepta-, Octo- u. s. w. Kohlenhydrate meist optisch aktiv, d. h. sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtes entweder nach rechts oder nach links. E. Fischer hat nachgewiesen, dass von allen optisch aktiven Glykosen zwei gleich stark, aber entgegengesetzt drehende Modifikationen vorhanden sind. Durch Mischung gleicher Mengen dieser beiden Modifikationen wird ein inaktives Gemenge, zuweilen eine inaktive Verbindung erhalten, welche E. Fischer mit dem Namen „racemische Verbindung" belegt. Die inaktiven Gemenge und die racemischen Verbindungen lassen sich meist in ihre Komponenten zerlegen.

Manche Zuckerarten zeigen gleich nach der Auflösung eine andere Drehung als nach längerer Aufbewahrung der Lösung. Man bezeichnet diese Erscheinung als Birotation, bez. Halbrotation. So fanden Parcus und Tollens für

	Anfangsdrehung:	Konstante Drehung:
Dextrose	bis 105°	52,6°
Lävulose	„ — 104°	—92,0°
Galaktose	„ 117,5°	80,4°
Milchzucker	„ 82,9°	52,5°
Maltose-Anhydrid	„ 118,7°	137,0°
Arabinose	„ 156,6°	104,5°
Xylose	„ 78,6°	19,2°

Da das Verhältnis von Anfangs- zu Enddrehung meist nicht wie 2 : 1, bez. 1 : 2 sich verhält, tritt Tollens dafür ein, statt des Ausdrucks Bi- oder Halbrotation zweckmässiger Multirotation oder auch Mehr- oder Wenigerdrehung zu sagen.

Die Ursache dieser Bi- oder Multirotation ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Nach Hammerschmidt sind in der festen krystallisierten Substanz grössere Molekülkomplexe vorhanden, die sich nach der Auflösung allmählich zerteilen; nach Fischer nimmt die sich auflösende Substanz, welche die Anfangsdrehung hat, nach und nach Wasser auf und wandelt sich in die wasserhaltige und nun-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0144-1

mehr konstant drehende Substanz um; nach Béchamp und Tollens nimmt umgekehrt die sich lösende Substanz sofort Wasser auf und die so entstehende mehr oder weniger drehende Substanz geht sodann in der Lösung unter Wasserverlust in die konstant drehende Substanz über. Arrhenius, Brown und Morris haben allerdings festgestellt, dass birotierende und einfach rotierende Glukoselösungen sich kryoskopisch gleich verhalten, dass also die Molekulargrösse des Zuckers bei der Anfangs- wie Enddrehung keine Verschiedenheiten zeigt. Nach Landolt entscheidet jedoch diese Beobachtung nicht über die Frage, ob die Lösungen das Hydrat oder das Anhydrid enthalten, weil der Unterschied in den durch beide hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen so klein ist, dass er in die Versuchsfehler fällt.

Schliesslich wird als Ursache des ungleichen Drehvermögens multirotierender Zuckerarten angeführt, dass verschiedene isomere Modifikationen vorliegen, welche sich in wässeriger Lösung in einander umwandeln. Tanret ist es gelungen, bei mehreren Zuckerarten beide oder alle drei ungleich drehenden Formen im krystallisierten Zustande darzustellen und die Gleichheit des Molekulargewichts, sowie die gegenseitige Überführbarkeit derselben festzustellen.

Nach C. Schulze und Tollens werden sowohl Weniger- als Mehrdrehung vollständig aufgehoben, wenn man zur Lösung des Zuckers nicht Wasser, sondern Ammoniaklösung anwendet. Konzentrierte Ammoniaklösung bringt sogar etwas Verminderung hervor, 0,1 prozentiges Ammoniak aber giebt sogleich konstante Drehung.

Die Verhältnisse der Bi- oder Multirotation sind bei polarimetrischen Untersuchungen von Zuckerarten wohl zu berücksichtigen.

Von den für polarimetrische Prüfungen von Zuckerarten, Wein, Honig u. s. w. in Anwendung kommenden Polarisationsapparaten sind zu nennen:

1. Das Polaristrobometer von Wild.
2. Die Halbschattenapparate von Mitscherlich, Laurent, Landolt-Lippich mit Kreisgradteilung.
3. Das Polarimeter von Soleil-Ventzke-Scheibler.

Von diesen Apparaten seien nachfolgend die neuerdings besonders benutzten Apparate von Laurent und Landolt besprochen. Abb. 58 zeigt den Halbschattenapparat nach Laurent, Abb. 59 den Polarisationsapparat nach Landolt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0145-6

Beim Laurent'schen Halbschattenapparat treten die von der Natriumflamme ausgehenden Lichtstrahlen zunächst durch eine in *J* befindliche dünne, geschliffene und zwischen zwei Glasplatten eingeschlossene Platte von Kaliumdichromat, durch welche das Natriumlicht von andersfarbigem Licht völlig gereinigt wird. Hierauf gelangen die Lichtstrahlen in den Polarisator *H*, der sich mit Hilfe eines Hebels um einen Winkel von 20° drehen lässt. Bei *G* befindet sich ein rundes Diaphragma mit einer Glasplatte, auf welche eine dünne, parallel zur Achse geschliffene Quarzplatte so gelegt ist, dass diese die Hälfte des Kreises gerade bedeckt. Die Quarzplatte besitzt eine solche Dicke, dass die parallel und senkrecht zur Achse polarisierten Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erleiden. Die Lichtstrahlen treten sodann durch das in die Kapsel *F* gelegte Flüssigkeitsrohr und gelangen in das bei *E* befindliche drehbare analysierende Nikol, von hier in die in *A* befindlichen, ein kleines Galiläisches Fernrohr bildenden Linsen. Der Analysator ist mit der Kreisscheibe *D* fest verbunden und durch den nach unten zeigenden Hebel drehbar. Die Kreisscheibe ist mit einer Ein-

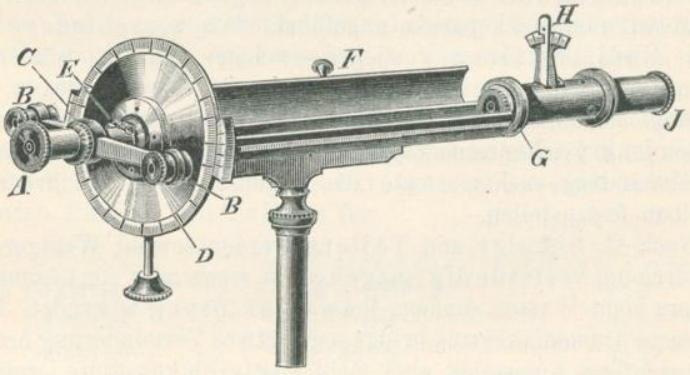


Abb. 58. Halbschattenapparat nach Laurent.

teilung von 0° bis 360° versehen. Dem Nullpunkt, bez. dem 360sten Grade stehen die beiden Nonien *C* gegenüber; die Ablesung geschieht durch die drehbaren Lupen *B*.

Der Landoltsche Apparat (Abb. 59[1]) besteht aus einer starken eisernen Schiene *a*, an welcher einerseits der mittels des Hebels *c* drehbare Analysator nebst Teilkreis *b* und Ablesungen (Ablesung 0,01°) angebracht ist, während das andere Ende den Polarisator *d* trägt, dessen bewegliches Prisma sich behufs Änderung des Halbschattens durch den Hebel *f* verstellen lässt. Die ganze Vorrichtung kann an einem mit starker Stange versehenen Bunsen'schen Stativ verschoben und festgeklemmt werden. Die Führungshülse ist am unteren Ende schraubenförmig gestaltet und mit einer Schraubenmutter *g* versehen, mittels deren sich eine horizontale Schiene, an welcher die zwei prismatischen Träger *e e* sitzen, emporheben lässt. Zwei dünne Stahlstangen, welche durch den hinteren Teil

1) Nach Landolt's Beschreibung in Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3102.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0146-2

der Hauptschiene *a* gehen, vermitteln die genaue Vertikalführung. Auf die beiden Träger *e e* kann erstens die zum Einlegen von Flüssigkeitsröhren dienende

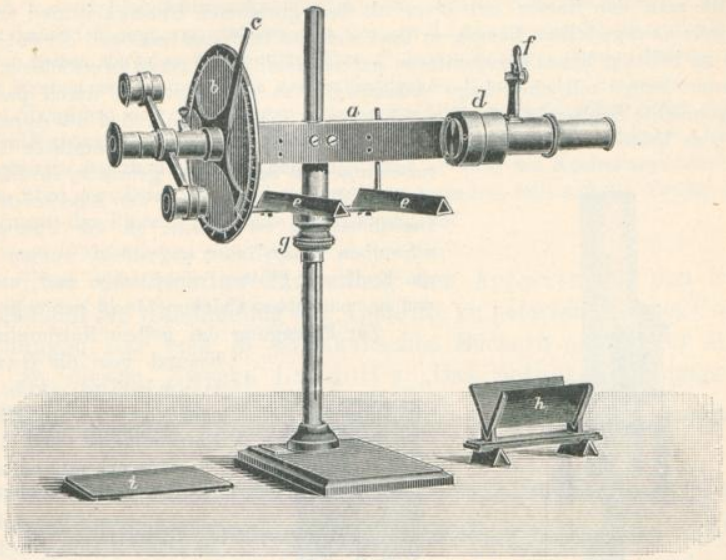


Abb. 59. Landolt's Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld nach Landolt-Lippich.

Rinne *h* gesetzt und horizontal verschoben werden, bis die Röhre in der Achse des Apparates liegt; die zugleich nötige Vertikaleinstellung bewirkt man mit der Schraube *g*; ferner ist die Rinne *h* auf ihrer Bodenplatte um einen kleinen Winkel verschiebbar. Zweitens lässt sich eine ebene, unten mit Führungsleisten versehene Messingplatte *i* auflegen, die als Unterlage für Glaströge dient. Um auch Substanzen in stärker erhitztem, bez. geschmolzenem Zustande der Beobachtung unterwerfen, oder andererseits niedrige Temperaturen anwenden zu können, lässt sich drittens die Vorrichtung Abb. 60 einschalten, nämlich ein prismatischer Kasten aus Messingblech, durch welchen eine inwendig vergoldete Messingröhre geht, deren herausragende Enden sich durch gläserne Deckplatten und Überwurfschrauben verschliessen lassen. Ein an die Röhre senkrecht angelötetes enges

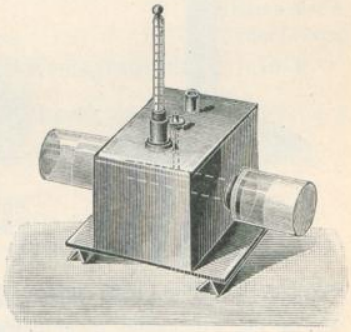


Abb. 60. Vorrichtung für die Beobachtung des Drehungsvermögens von Substanzen bei niedrigen oder hohen Temperaturen.

Röhrchen, welches durch den abnehmbaren Deckel des Kastens hindurchgeht, erlaubt die Ausdehnung oder Zusammenziehung der eingefüllten aktiven Substanz. Ausserdem besitzt der Deckel zwei Öffnungen für Thermometer und Rührer. Füllt man den Kasten mit einer als Bad geeigneten Flüssigkeit und erhitzt mittels untergestellter Lampe, so lässt sich das Drehungsvermögen der Substanz bis zu beliebig hohen Temperaturen untersuchen; dabei ist es zweckmässig, den Kasten aussen mit einer Lage Asbestpapier zu umhüllen und durch passend angebrachte Schirme die Hitze möglichst von den anderen Teilen des Apparates fern zu halten. Werden behufs Beobachtung bei niedrigen Temperaturen Kältemischungen in den Kasten gebracht, so müssen, um den Wasserbeschlag auf der Aussenseite der Deckgläser zu verhindern, an die Überwurfsschrauben Glascylinder angesteckt werden, die am Ende mit Platten verschlossen sind, und in welche man etwas Calciumchlorid gebracht hat.

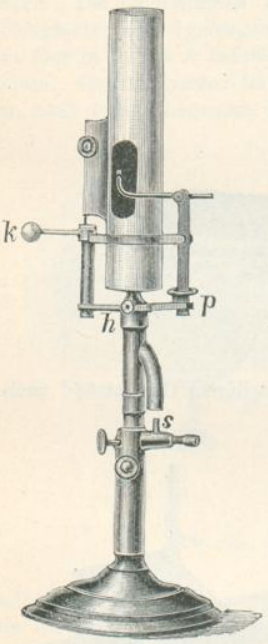


Abb. 61.
Gas-Natriumlampe.

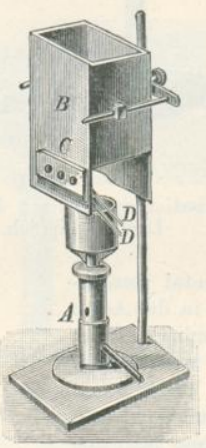


Abb. 62. Landolt's
Gas-Natriumlampe.

Zur Erzeugung des gelben Natriumlichtes benutzt man die Gasnatriumlampe (Abb. 61) oder die Landolt'sche Natriumlampe (Abb. 62).

Die Gasnatriumlampe (Abb. 61.) besteht aus einem vertikal verstellbaren Bunsen'schen Brenner, welcher von einem mit Ausschnitt versehenen Blechkamin umgeben ist. Die Ausströmöffnung für das Gas befindet sich seitlich bei *s*, damit nicht durch herabfallendes Natriumchlorid die Öffnung verstopft werden kann. Durch die Schraube *h* kann der Blechkamin in die Höhe geschraubt werden. Durch die Schraube *p* lässt sich eine kleine Stange bewegen, die seitlich einen kleinen in die Flamme reichenden Löffel aus Platindrähten trägt, in dessen Mulde ein Stückchen geschmolzenen Natriumchlorids gebracht wird. Durch Vorschieben einer mit einer Öffnung versehenen Blechthür, was durch *k* bewirkt wird, lässt man nur den hellsten Teil des Lichtes austreten.

Ein wesentlich intensiveres Licht erreicht man durch die Landolt'sche Natriumlampe (Abb. 62).[1])

1) S. Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. Braunschweig, Vieweg's Verlag 1898.

Eine Bunsen-Lampe mit aufgesetztem kegelförmigen Drahtnetz und so starker Luftzufuhr, dass der innere dunkle Kegel der Lampe verschwindet, ist auf ein eisernes Stativ gestellt, dessen Stange den viereckig gestalteten, aus Eisenblech hergestellten Schornstein *B* trägt. Die vordere Seite des letzteren besitzt eine runde Öffnung, vor welcher sich der mit 3 Löchern von 20, 15 und 10 mm Durchmesser versehene Messingschieber *C* leicht bewegen lässt. Auf den mit vier Kerben versehenen Rand des cylindrischen Kamins der Gaslampe *A* sind zwei Nickeldrähte *D* gelegt, deren jeder in der Mitte ein aufgerolltes Stück feinen Nickeldrahtnetzes trägt. Die Maschen werden mit Kochsalz getränkt. Indem der Kamin des Brenners tief geschoben wird, so dass die Kochsalzcylinder sich nahe über dem Drahtnetzkegel des letzteren befinden, tritt auf der Vorder- und Rückseite der Flamme intensive Gelbfärbung auf.

Über die richtige Einstellung der Apparate auf den Nullpunkt und die Handhabung der Apparate zu polarimetrischen Untersuchungen lese man in physikalischen Büchern nach. Vor allem ist zu diesem Zwecke Landolt's „Das optische Drehungsvermögen", II. Auflage, Braunschweig 1898, zu empfehlen.

Bestimmung des Rohrzuckers auf polarimetrischem Wege.

Die spezifische Drehung des Rohrzuckers beträgt bei 17,5° C. + 66,5°.

Polarisiert man eine Rohrzuckerlösung in 200 mm Rohr bei 17,5° C., so entspricht 1° Drehung

im Polarisationsapparat von		g Rohrzucker in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Laurent, Landolt	mit Kreisgradteilung	0,75 g
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Haensch	mit Zuckerskala	0,26048 g
Soleil-Dubosq	„ „	0,16350 g

Bestimmung der Dextrose auf polarimetrischem Wege.

Bei verdünnten (bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthaltenden) Dextroselösungen ist die spezifische Drehung der Dextrose + 53°. Bei konzentrierteren Lösungen ist sie erheblich grösser.

Da, wie oben eingehend erörtert, die krystallisierte Dextrose Birotation zeigt, so darf die Polarisation erst nach 24stündigem Stehen der Lösung in der Kälte oder nach $^1/_4$stündigem Erwärmen auf 100° C. vorgenommen werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0149-2

Bei Verwendung von Dextroselösungen, in welchen bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthalten sind, entspricht 1° Drehung im 200 mm Rohr

im Polarisationsapparat von		g Dextrose in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Laurent, Landolt	mit Kreisgradteilung	0,9434 g
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Haensch	mit Zuckerskala	0,3268 g
Soleil-Dubosq		0,2051 g

Bestimmung der Lävulose (d-Fructose) auf polarimetrischem Wege.

Für eine ca. 10prozentige Lösung und die Temperatur 17° C. beträgt die spezifische Drehung der Lävulose — 91,55° (Jungfleisch und Grimbert). Bei 15° C. in 10prozentiger Lösung nach Gubbe und Ost = — 95,5°. In alkoholischer Lösung hat die Lävulose eine Drehung, welche etwa $^2/_3$ derjenigen in Wasser beträgt.

Auch die Lävulose zeigt Multirotation, bez. Drehungsabnahme. Die Anfangsdrehung einer 10prozentigen Lösung beträgt bei 20° C. — 104,0°, nach einer Stunde — 92,1° (Parcus und Tollens).

Bestimmung der Dextrine.

Die Dextrine werden zu dem Zweck durch Einwirkung von Säuren (Salzsäure) in Dextrose übergeführt, welche, wie oben erörtert, massanalytisch oder gewichtsanalytisch nach Allihn bestimmt wird.

Zur Herstellung der Dextroselösung aus den Dextrinen wird folgendes Verfahren empfohlen:

Man bereitet sich drei Lösungen in ca. 200 ccm Wasser und erwärmt je eine dieser Lösung mit 20 ccm Salzsäure (vom spez. Gew. 1,125) 1, 2, und 3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Man kühlt die Lösungen nach dem Erhitzen rasch ab, neutralisiert mit Natronlauge und verdünnt so weit, dass die Lösung höchstens ca. 1% Dextrose enthält. In 25 ccm jeder dieser Lösungen wird der Dextrosegehalt bestimmt. Das höchste Resultat, welches von den drei Lösungen ermittelt wurde, gilt als das zutreffende. Durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 0,9 erhält man die Menge des vorhandenen Dextrins.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0150-3

Trennung der löslichen Kohlenhydrate.

Exakte, wissenschaftliche Methoden zur Trennung der Zuckerarten von einander und von den Dextrinen giebt es zur Zeit nicht. In den mehrfach erwähnten „Vereinbarungen" sind daher Trennungsverfahren zur Richtschnur empfohlen worden, damit zufolge einer gleichmässigen Ausführung dieser Verfahren die „Ergebnisse unter sich wenigstens vergleichbar sind."

1. Trennung der Dextrine von den Zuckerarten.

Ein etwa 2,5 g Trockensubstanz entsprechender Teil einer auf Dextrine und Zucker zu untersuchenden Flüssigkeit, bez. ein aliquoter Teil (etwa 200 ccm) des wässerigen Auszuges fester Stoffe, welcher die Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate enthält, wird nach vorheriger Neutralisation etwa vorhandener Säuren mit Natriumkarbonat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft, der Sirup in 10 oder 20 ccm warmen Wassers gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100, bez. 200 ccm Alkohol von 95 Vol. Proz. versetzt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag, welcher die Dextrine enthält, abgesetzt hat, filtriert man die fast klare alkoholische Lösung in eine Porzellanschale und wäscht den Rückstand in der ersten Schale unter Reiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol (hergestellt durch Vermischen von 1 Vol. Wasser mit 10 Vol. Alkohol von 95 Vol. Proz.) aus. Der Rückstand der Alkoholfällung wird in Wasser gelöst, eingedampft, abermals in 10 ccm Wasser gelöst und, wie oben, nochmals mit Alkohol behandelt.

In derselben Weise empfiehlt es sich, die erste alkoholische Lösung von Alkohol zu befreien, den Rückstand in 10 ccm Wasser zu lösen und, wie vorhin, nochmals mit Alkohol zu fällen.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate, welche die Zuckerarten enthalten, werden durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und zur Bestimmung und Trennung der Zuckerarten auf ein bestimmtes Volum gebracht. Der Rückstand der Alkoholfällung auf dem Filter und in den Schalen enthält die Dextrine. Man löst denselben in heissem Wasser und bestimmt die Dextrine, wie oben, angegeben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0151-9

2. Bestimmung des Invertzuckers und Rohrzuckers neben einander.

Ist in einer Lösung Rohrzucker neben Invertzucker enthalten und erhitzt man dieses Gemisch mit überschüssiger Fehling'scher Lösung, so erhält man eine grössere Menge abgeschiedenen Kupferoxyduls, als der vorhandenen Invertzuckermenge entspricht.

a. Bestimmung des Invertzuckers.

Will man die Menge Invertzucker nach den mitgeteilten Verfahren gewichtsanalytisch, also unter Verwendung einer überschüssigen Menge Fehling'scher Lösung bestimmen, so sind Korrektionen erforderlich. Man erfährt diese aus den von E. Wein bearbeiteten Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart 1888, S. 17—30.

Bestimmt man den Invertzucker indess massanalytisch, so hat der gleichzeitig vorhandene Rohrzucker nicht Gelegenheit, vermehrend auf die Reduktion der Kupferlösung einzuwirken. Die Resultate der massanalytischen Bestimmung des Invertzuckers sind daher auch bei Gegenwart des Rohrzuckers ebenso brauchbar wie bei Abwesenheit desselben.

b. Bestimmung des Rohrzuckers.

Nachdem man den Invertzucker massanalytisch bestimmt hat, invertiert man einen anderen Teil der Zuckerlösung, bestimmt von neuem mass- oder jetzt auch gewichtsanalytisch den Zuckergehalt. Der Mehrverbrauch an Fehling'scher Lösung bezieht sich auf den aus dem Rohrzucker gebildeten Invertzucker. Die durch Rechnung ermittelte Differenz mit der Zahl 0,95 multipliziert ergiebt die Menge des neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzuckers.

Man kann den Rohrzucker neben Invertzucker auch durch Polarisation der zuckerhaltigen Lösung vor und nach der Inversion ermitteln.

3. Bestimmung des Invertzuckers neben Dextrose, bez. anderer Zuckerarten neben einander.

Will man zwei Zuckerarten neben einander bestimmen oder die Identität einer Zuckerart mit einer bekannten feststellen, so benutzt man die Eigenschaft der Zuckerarten, Fehling'sche Kupferlösung und Sachsse'sche Quecksilberlösung in verschiedenen, aber unter gleichen Arbeitsbedingungen konstanten Verhältnissen zu reduzieren. Die Ausführung der Zuckerbestimmung mittels

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0152-5

Fehling'scher Kupfer- und Sachsse'scher Quecksilberlösung geschieht auf massanalytischem Wege.

Für die Berechnung der Mengen der vorhandenen Zuckerarten hat Soxhlet gefunden, dass je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1prozentigen Lösungen folgende Mengen Fehling'scher und Sachsse'scher Lösungen reduziert, bez. dass 100 ccm der letzteren (unverdünnt) durch folgende Zuckermengen in 1prozentigen Lösungen reduziert werden:

	1 g Zucker in 1 proz. Lösung reduziert		100 ccm der Lösungen von	
	Fehling	Sachsse	Fehling werden reduziert in 1 proz. Lösung durch	Sachsse
	ccm	ccm	mg	mg
Dextrose	210,4	302,5	475,3	330,5
Lävulose	194,4	449,5	514,4	222,5
Invertzucker	202,4	376,0	494,1	266,0
Milchzucker	148,0	214,5	675,7	466,0
desgl. (nach der Inversion)	202,4	257,7	494,1	388,0
Galaktose	196,0	226,0	510,2	442,0
Maltose	128,4	197,6	778,7	506,0

Titriert man Zuckerlösungen von 1% Gehalt an zwei verschiedenen Zuckerarten, z. B. an Dextrose (durch Inversion von Dextrin erhalten) und an Invertzucker (durch Inversion von Rohrzucker erhalten) einerseits mit Fehling'scher Kupferlösung, andrerseits mit Sachsse'scher Quecksilberlösung, so berechnet sich der Gehalt an Dextrose und Invertzucker aus den beiden Gleichungen:

$$ax + by = F$$
$$cx + dy = S,$$ worin bedeuten:

- a die Anzahl der ccm Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,
- b die Anzahl der ccm Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
- c die Anzahl der ccm Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,
- d die Anzahl der ccm Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
- F die Anzahl der für 1 Volum der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Fehling'scher Lösung,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0153-0

S die Anzahl der für 1 Volum der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Sachsse'scher Lösung,

x die Menge der gesuchten Dextrose in Grammen ausgedrückt, enthalten in 1 Volum der Zuckerlösung,

y die Menge des gesuchten Invertzuckers in Grammen ausgedrückt, enthalten in 1 Volum der Zuckerlösung.

Bei der Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben einander lauten die obigen Formeln:

$$210{,}4\ x + 202{,}4\ y = F$$
$$302{,}5\ x + 376{,}0\ y = S.$$

Hieraus berechnet man die vorhandene Menge an Dextrose, bez. Invertzucker.

4. Bestimmung der Dextrose und Lävulose durch Reduktion und Polarisation nach Halenke und Möslinger.

Ein abgemessener Teil der Zuckerlösung wird mit geeigneten Klärmitteln (Bleiessig) versetzt und das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das Klärmittel bei 15° C. polarisiert.

In einem anderen Teil des Filtrats bestimmt man nach Entfernung der störenden Bestandteile von dem Klärmittel (bei Verwendung von Bleiessig durch Zusatz einer überschüssigen Menge Natriumsulfat, etwa 5 ccm gesättigte Lösung auf 20 ccm Zuckerlösung) und nach Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion den Gesamtzucker als Invertzucker.

Setzt man nach Gubbe und Ost als spezifischen Drehungswinkel bei 15° C. in ca. 10prozentiger Lösung für Dextrose = 52,5°, für Lävulose = — 95,5°, so berechnet sich, wenn für 100 ccm Zuckerlösung D = Dextrose, L = Lävulose, s = Gesamtzucker, α = Drehungsgrade einschliesslich Vorzeichen bei 15° C. und im 100 mm Rohr bedeuten, nach der Gleichung:

$$(\alpha) = -\ 0{,}955\ L + 0{,}525\ D$$

oder, weil $D = s - \mathrm{L}$ und $\mathrm{L} = s - D$, ist

$$L = \frac{0{,}525\ s - (\alpha)}{1{,}48} \text{ und } D = \frac{0{,}955\ s + (\alpha)}{1{,}48} \text{ oder } D = s - L.$$

Arbeitet man mit einer Polarisationstemperatur von 20° C., so ändert sich unter Berücksichtigung der Drehungsänderung mit steigender Temperatur die obige Formel für die Berechnung der Lävulose in:

$$L = \frac{0{,}525\ s - (\alpha)}{1{,}455} \text{ und } D = \frac{0{,}955\ s + (\alpha)}{1{,}455} \text{ oder } D = s - L.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0154-6

Liegt eine Linksdrehung vor, ist (α) also negativ, so ist $-(-\alpha) = +\alpha$, während $+(-\alpha) = -\alpha$ und $-(+\alpha) = -\alpha$ ist.

Der vorstehenden Methode liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass der Gesamtzuckergehalt bekannt ist. Das ist aber nicht der Fall, weil eine Bestimmung durch Fehling'sche Lösung deshalb keine genauen Resultate geben kann, weil Dextrose und Lävulose die Kupferlösung in verschiedenem Grade reduzieren. Wird aber der Gesamtzucker als Invertzucker berechnet, und weichen die Mengen Dextrose und Lävulose nicht erheblich von einander ab, so ist der Fehler nicht gross, und das schnell auszuführende Verfahren wird annähernd richtige Werte ermitteln lassen.

5. Bestimmung von Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin nebeneinander.

Man bestimmt

a) das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung.

- α) in der Lösung direkt,
- β) nach der Inversion mit Invertin (bei 50—55° C.),
- γ) in dem Gärrückstand nach dem Vergären mit einer geeigneten, d. h. Maltose nicht vergärenden, reingezüchteten Weinhefe direkt.
- δ) in dem nach γ erhaltenen Gärrückstande nach der Inversion mit Salzsäure nach Sachsse mit 1, 2 und 3 Stunden Kochdauer.

b) die Dextrine durch Alkoholfällung in der ursprünglichen Lösung.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich:

1. der Rohrzucker aus der Differenz α und β,
2. die Summe von Dextrose und Lävulose aus der Differenz von α und γ,
3. die Summe von Maltose und Isomaltose aus der Differenz von δ und *b*,
4. der Gehalt an Dextrinen aus *b*.

Nach der vorstehenden Übersicht ist eine Trennung von Maltose und Isomaltose, sowie eine Trennung von Dextrose und Invertzucker nicht zu ermöglichen. Auch wurde nicht der Einfluss berücksichtigt, den die Anwesenheit von Rohrzucker auf das Reduktionsvermögen anderer Zuckerarten ausübt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0155-2

Bestimmung der Stärke.

Die Stärke oder das Amylum wird unter dem Einfluss des Lichtes und der Kohlensäure der atmosphärischen Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen gebildet.

Über die verschiedenen Stärkearten siehe den botanischen Teil dieses Buches.

Die chemische Zusammensetzung der Stärke entspricht dem Formelausdruck $C_6 H_{10} O_5$, bez. einem Multiplum desselben.

Man bezeichnet als „Stärke" diejenigen Kohlenhydrate, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht werden und nach der Inversion Fehling'sche Lösung reduzieren.

Im Wesentlichen entsteht bei der Inversion der Stärke Dextrose, und da man hierfür brauchbare Bestimmungsmethoden kennt, so können letztere auch für die Stärke indirekt benutzt werden.

Der auf massanalytischem oder gewichtsanalytischem Weg ermittelte Zuckergehalt wird zur Umrechnung auf Stärke mit 0,9 multipliziert, denn $\frac{C_6H_{12}O_6}{180,12} : \frac{C_6H_{10}O_5}{162,1} = 10 : 9$.

Die erwähnten „Vereinbarungen" empfehlen von den für die Verzuckerung der Stärke und die Zuckerbestimmung vorgeschlagenen Methoden folgende drei:

1. 3 g der möglichst fein gepulverten Substanz werden, wenn diese Zucker oder Dextrin enthält, zunächst mehrmals mit kaltem Wasser extrahiert. Wird der Extraktionsrückstand auf dem Filter noch feucht mit Alkohol behandelt und dann an der Luft getrocknet, so kann er vom Filter wieder völlig entfernt werden. Zieht man mit warmem Wasser aus, so kann man auch die getrennt bestimmte Menge Zucker und Dextrin von der Gesamtdextrose abziehen und den Rest auf Stärke berechnen. Wie bereits vorher bei der Bestimmung löslicher Kohlenhydrate erwähnt, müssen fettreiche Nahrungsmittel vorher durch Äther vom Fett befreit werden.

Den nach der Extraktion mit Wasser hinterbleibenden Rückstand mischt man mit 100 ccm Wasser und erhitzt ihn in einem bedeckten Fläschchen oder in einem bedeckten Zinnbecher von 150—200 ccm Inhalt in einem Soxhlet'schen Dampftopf 3—4 Stunden lang bei 3 Atmosphären Druck.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0156-8

An Stelle des Dampftopfes kann man sich auch der Reischauer-Lintner'schen Druckfläschchen (s. Abb. 63) bedienen, welche 8 Stunden bei 108—110° im Glycerinbade erhitzt werden. Den Inhalt des Bechers oder Fläschchens filtriert man nach beendigter Operation noch heiss durch einen mit Asbest gefüllten Trichter und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Rückstand darf unter dem Mikroskop beim Betupfen mit Jodlösung keine Bläuung mehr zeigen, also keine Stärkereaktion mehr geben. Das Filtrat ergänzt man auf ca. 200 ccm und erhitzt mit 20 ccm einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 drei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Hierauf kühlt man rasch ab und neutralisiert mit Natronlauge, dass eine schwach saure Reaktion der Flüssigkeit bestehen bleibt. Sodann füllt man auf 500 ccm auf und bestimmt in einem aliquoten Teil der filtrierten Lösung die Dextrose nach Allihn auf gewichtsanalytischem Wege. Die gefundene Menge wird mit 0,9 multipliziert.



Abb. 63. Reischauer'sches Druckfläschchen zur Aufschliessung der Stärke.

Um die Dextrose auf massanalytischem Wege nach Soxhlet zu bestimmen, muss die Lösung auf ein geringeres Volum eingedunstet werden.

2. Nach Märcker und Morgen: 3 g der sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäss 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbade bei 70° C. gehalten. Hierauf fügt man 5 ccm einer 1 prozentigen Weinsäurelösung hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann etwa 0,1 % Weinsäure), bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäss in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäss wieder in das 70° C. warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzauszug; nach 20 Minuten ist nunmehr alles Stärkemehl mit Sicherheit gelöst. Man spült den Inhalt des Metallgefässes in einen 250 ccm Kolben, filtriert nach etwa $^1/_4$ Stunde ab und invertiert 200 ccm hiervon mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht. Nach dreistündigem Kochen ist diese

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0157-4

Operation beendet. Man bringt die invertierte Flüssigkeit nunmehr in einen 500 ccm Kolben, neutralisiert mit Natronlauge, dass noch eine schwach saure Reaktion der Flüssigkeit bestehen bleibt, füllt bis zur Marke auf und verwendet von dieser Lösung 50 ccm zur Reduktion der Fehling'schen Lösung. Diese 50 ccm entsprechen 0,24 g Substanz; die in dem zugesetzten 10 ccm Malzauszug enthaltene Kohlenhydratmenge ist zu berücksichtigen.

Zu dem Zwecke werden 50 ccm Malzauszug mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure wie oben invertiert, dann neutralisiert, auf 250 ccm gebracht und hiervon 50 ccm = 10 ccm des ursprünglichen Malzauszuges zur Reduktion verwendet. Bei Verwendung von 10 ccm Malzauszug sind in 50 ccm der invertierten Särkelösung, 0,8 ccm Malzextrakt enthalten, deren Dextrosewert in Abzug zu bringen ist.

3. Verzuckerung der Stärke durch Diastase.

Man verwendet so viel Substanz, dass der Stärkegehalt nicht über 2 g beträgt. Die mit lauwarmem Wasser gleichmässig angeriebene Substanz wird in einen 200 ccm Kolben mit so viel Wasser gespült, dass die Gesamtmenge desselben ca. 100 ccm beträgt. Nachdem durch Erwärmen im Wasserbade die Stärke verkleistert ist, giebt man nach dem Abkühlen auf 60—65° C. 15 Tropfen eines Malzauszuges oder einer Lösung von reiner Diastase hinzu. Diese Lösung bereitet man, wie folgt: 2 kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser mit einer Mischung von 1 l Wasser und 2 l Glycerin übergossen und durchmischt, dann 8 Tage stehen gelassen, und nach dem Auspressen der Flüssigkeit wird diese filtriert. Das Filtrat wird mit dem 2 bis 2,5 fachen Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Äther behufs Entwässerung ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und für den Gebrauch in glycerinhaltigem Wasser gelöst.

Zur Einwirkung dieser Diastaselösung auf die Stärkelösung erwärmt man 2 Stunden auf 60—65° C., füllt auf 200 ccm auf und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden hierauf mit 10 ccm einer Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 versetzt und 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, das Ganze mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung verwendet man 25 ccm zur Bestimmung der Dextrose.

Hat man Malzauszug zur Verzuckerung benutzt, so muss der Zuckergehalt desselben bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0158-9

Falls eine Lösung von reiner Diastase verwendet wurde, ist dies nicht nötig. —

Von diesen drei mitgeteilten Methoden werden die ersten beiden als die empfehlenswerteren bezeichnet.

Bestimmung der Rohfaser.

Als „Rohfaser" bezeichnet man denjenigen Rest an organischer Substanz, der zurückbleibt, wenn man 3 g der fein gepulverten Substanz — eventuell bei fettreichen Substanzen nach dem Entfetten — nach einander je $^1/_2$ Stunde mit $1^1/_4$ prozentiger Schwefelsäure und $1^1/_4$ prozentiger Kalilauge kocht (Weender' oder W. Henneberg'sches Verfahren).

J. König hat festgestellt, dass bei Anwendung dieses Verfahrens ein Teil der schwerlöslichen Pentosane zurückbleibt und als Rohfaser mit in Rechnung gestellt wird. Der Gehalt an Pentosanen lässt sich nach B. Tollens führen, indem man die Substanz mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,09—1,10 der Destillation unterwirft. Sind Pentosane vorhanden, so findet sich im Destillat Furfurol (der Aldehyd der Brenzschleimsäure).

König hat nun gefunden, dass die Pentosane sich völlig oder bis auf einen sehr geringen Rückstand in Lösung bringen lassen, wenn man die betreffende Substanz mit Glycerin, dem ein geringer Zusatz von Schwefelsäure (ca. 1 %) gemacht ist, eine Stunde lang bei 135—140° C. im Dampftopfe kocht.

J. König giebt daher folgende 2 Methoden zur Rohfaserbestimmung an:

1) 3 g luftrockene, d. h. 5—14 % Wasser enthaltende Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt gebracht, mit 200 ccm Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,230, welches 20 g konzentrierte englische Schwefelsäure auf 1 l enthält (auf die verwendeten 200 ccm kommen also 4 g Schwefelsäure), versetzt, in diesem durch Rühren mit einem Glasstabe verteilt, der Glasstab mit einem kleinen Rest der 200 ccm Glycerin abgespült und die Schale alsdann in einen Dampftopf gestellt, wie er zum Aufschliessen der Stärke benutzt wird. Nach Verschluss des Dampftopfes wird auf 3 Atmosphären, d. h. bis auf 137° C. — gemessen durch ein Thermometer, welches von aussen in die im Deckel befindliche eiserne Tülle gesteckt wird — erwärmt und eine Stunde lang genau

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0159-8

auf diesem Drucke, bez. bei dieser Temperatur gehalten. Darauf lässt man unter Entfernung der Flamme auf 80—100° C. erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200—250 ccm siedend heissem Wasser und filtriert sofort durch ein Asbestfilter. Kann man nicht sofort filtrieren, so versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit obiger Wassermenge, erwärmt erst vor der Filtration wieder auf 80—90° und nimmt mit der wieder erwärmten Flüssigkeit die Filtration vor. Die Temperatur der Flüssigkeit von 80—90° ist notwendig, damit die Filtration flott von statten geht.

Nachdem der Rückstand, was ohne jede Schwierigkeit gelingt, ganz auf das Asbestfilter gebracht ist, wird erst mit etwa 300—400 ccm kochend heissem Wasser, darauf mit etwa 50 ccm erwärmtem Alkohol von etwa 93 Vol. % und schliesslich mit einem erwärmten Gemisch von Äther und Alkohol je nach der Substanz so lange ausgewaschen, bis das Filtrat völlig farblos ist.

Darauf wird das Asbestfilter, wenn man keinen Gooch-Tiegel angewendet hat, quantitativ in eine Platinschale gegeben, bis zur Konstanz des Gewichtes getrocknet, gewogen, darauf verbrannt, bis keine Kohleteilchen mehr wahrnehmbar sind, sondern der Asbest überall weiss gebrannt ist — die vollständige Verbrennung lässt sich durch Bedecken der Platinschale oder des Platintiegels mit einem Deckel wesentlich beschleunigen — und wieder gewogen. Die Differenz zwischen ersterem und letzterem Gewicht giebt die Menge aschefreier „Rohfaser."

2) Kochen der Pflanzenstoffe mit Glycerin ohne Benutzung eines Dampftopfes.

3 g lufttrockene, d. h. 5—14% Wasser enthaltende Substanz werden verlustlos in einen etwa 600 ccm fassenden trockenen Glaskolben von Schott'schem Glase — wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird — eingefüllt, wie oben mit 200 ccm Glycerin vom spez. Gewicht 1,230, welches 20 g konzentrierte englische Schwefelsäure auf 1 l enthält, versetzt, indem man etwa im Hals anhaftende Teilchen mit dem Glycerin in den Kolben spült, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, der Inhalt bis zum Sieden erhitzt und von da an 1 Stunde genau im Sieden erhalten. Der Kolben steht auf einer Asbestplatte oder auf einem mit kleinem Rand und mit schwacher Asbestlage versehenen eisernen Teller und wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Thermometer bis in die Flüssigkeit führt, und dessen andere Öffnung ein Glasröhrchen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0160-9

enthält, welches mit dem aufrechtstehenden Kühler durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Es ist darauf zu achten, dass die Flamme nicht über den Rand des Asbest- oder Eisentellers hinüberschlägt und die Kolbenwandung erreicht, weil dadurch leicht eine teilweise Verkohlung der anhaftenden Substanz eintreten kann. Hat die Flüssigkeit die Temperatur von 120—130° erreicht, so beginnt sie meist stark zu schäumen; man muss alsdann und auch später beim Sieden einige Male umschwenken. Ein Überschäumen findet aber, wenn die erste starke Schaumbildung vorüber ist, nicht statt, weil die aus dem Kühler herunterfliessenden Tropfen den Schaum wieder verteilen. Hat die Flüssigkeit 1 Stunde lang gekocht, so lässt man auf 80 bis 90° C. erkalten, verdünnt sodann unter langsamem Eingiessen und anfänglichem Umschwenken mit 200—250 ccm kochend heissem Wasser, wie oben, filtriert direkt aus dem Kolben durch ein Asbestfilter und verfährt hinsichtlich des Auswaschens und Trocknens genau wie bei dem Verfahren 1). Der unlösliche Rückstand spült sich ohne jede Schwierigkeit quantitativ leicht mit der glycerinhaltigen Flüssigkeit, bez. mit dem Waschwasser aufs Filter. Kann man die Flüssigkeit nach dem Kochen nicht sofort filtrieren, so lässt man stehen und erwärmt dieselbe unter Verdünnen mit 200—250 ccm Wasser vor der Filtration wieder auf 80—90° C.

Nach König giebt Verfahren 2) mit 1) übereinstimmende Resultate. Hat man eine Rohfaser-Bestimmung nach König's Methode ausgeführt, so ist es notwendig, dies besonders anzugeben, da nach den älteren Methoden der Rohfaserbestimmung höhere Werte erhalten werden.

Übungsbeispiele.

1. Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in Nestle's oder einem anderen Kindermehl unter Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes (siehe oben).

Es sind enthalten in

Nestle's Kindermehl	42—43 %	in kaltem	Wasser	lösliche	Kohlenhydrate		
Rademann's „	15—16 „	„	„	„	„	„	
Kufeke's „	21—22 „	„	„	„	„	„	
Timpe's Kraftgries	35—36 „	„	„	„	„	„	

2. Dextrosebestimmung.

In einer Traubenzuckerlösung von ca. 1 %, die man 24 Stunden sich selbst überlassen hat, wird der Zucker bestimmt nach

1) Soxhlet's massanalytischer Methode,
2) Reischauer's Titrationsverfahren,
3) Allihn's gewichtsanalytischer Methode,
4) Einhorn im Gärungs-Saccharometer,
5) der polarimetrischen Methode.

3. Maltose-Bestimmung in Malzextrakten verschiedener Provenienz.

4. Dextrinbestimmung in Dextrinen verschiedener Provenienz nebst Berücksichtigung von Zucker und unlöslichen Stoffen (Stärke, Stickstoffsubstanz u. s. w.)

Nach R. Forster sind verschiedene aus Stärke hergestellte Dextrinsorten, wie folgt, zusammengesetzt:

	Wasser	Dextrin	Zucker	Unlösliche Stoffe (Stärke, Stickstoff-Substanz u. s. w.)
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Dextrin aus Langensalza . . .	5,64	72,45	8,77	13,14
Dunkelgebrannte Stärke . . .	7,68	70,43	1,92	19,97
Braunes Dextrin	14,23	63,60	7,67	14,51
Gommelin	13,89	59,71	5,76	20,64
Älteres Dextrin	18,09	49,78	1,42	30,80
Hellgebrannte Stärke	7,98	5,34	0,24	86,47

5. Zuckerbestimmung im Honig.

Bestimmung der Dextrose, Lävulose und des Rohrzuckers im Honig.

Nach König ist der Gehalt des Honigs an diesen Zuckerarten folgenden Schwankungen unterworfen:

Dextrose 23,52—42,67 %
Lävulose 30,49—48,91 %
Rohrzucker 0 —12,91 %

6. Zuckerbestimmung im Ungar-Wein nach dem Allihn'schen Verfahren. Der Zuckergehalt des Ausbruch-Weines beträgt 17—20 %.

7. Maltose- und Dextrinbestimmung im Bier.

Im Bier kommt noch 0,5—2,0 % unvergorene Maltose vor; die Dextrinmenge schwankt bei den gewöhnlichen Bieren zwischen 3 und 6 %.

Zur Maltosebestimmung leitet man durch 50 ccm Bier, um die Kohlensäure auszutreiben, einen Luftstrom, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm und verwendet von diesem Gemisch 25 ccm (bei geringerem Zuckergehalt 50 ccm). Man mischt kalt mit 50 ccm Fehling'scher Lösung, erhitzt zum Kochen, erhält 4 Minuten lang im Kochen und bestimmt das ausgeschiedene Kupferoxydul nach dem Allihn'schen Verfahren. In der am Schluss des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0162-0 DFG

chemischen Teiles des Buches befindlichen Tabelle findet man die Maltosemenge angegeben, welche der gewogenen Kupfermenge entspricht.

Zur Dextrinbestimmung verdünnt man 25 ccm Bier auf 150 ccm mit Wasser, setzt 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 hinzu und erhitzt 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten neutralisiert man die Lösung nahezu mit Natronlauge, füllt auf 200 ccm auf und fällt hiervon 25 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Lösung in der Hitze. Von der gefundenen Menge reduzierten Kupfers zieht man die auf $\frac{25}{8} = 3{,}125$ ccm Bier sich beziehende, vorher für Maltose ermittelte Kupfermenge ab und berechnet die Differenz auf Dextrin.

8. Bestimmung des Zuckers in Schokolade.

Die fein geschabte Schokolade wird zunächst mit Äther in einem Soxhlet-Apparat entfettet. Hierauf legt man statt des mit Äther gefüllten Kölbchens ein solches mit Alkohol vor und extrahiert, indem man das mit dem Soxhlet verbundene Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, die Schokolade mit Alkohol, so lange dieser noch etwas löst. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade abgedampft und das Gewicht des Rückstandes festgestellt. Man löst in Wasser, fällt mit Bleiessig aus und polarisiert. Oder man fällt aus dem Filtrat durch Natriumsulfatlösung das überschüssige Blei aus, verdünnt hierauf mit Wasser, dass eine ca. 1 prozentige Zuckerlösung erhalten wird, und invertiert diese. Die so erhaltene Lösung behandelt man mit Fehling'scher Lösung nach dem Allihn'schen Verfahren.

Die Schokoladen enthalten gegen 50 % Zucker (Rohrzucker).

9. Milchzuckerbestimmung in Butter.

Ca. 10 g Butter werden auf ein Filter gebracht und mit Äther ausgewaschen, so lange dieser noch Fett löst. Nach Abdunsten des Äthers vom Filter oder durch Beseitigen der letzten Anteile Äther durch Nachwaschen mit Alkohol behandelt man den Filterrückstand mit Wasser und bestimmt im Filtrat den Milchzucker nach dem oben angegebenen Verfahren.

Der Milchzuckergehalt einer Butter beträgt ca. 0,5 %.

10. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin in Wein.[1])

4 ccm Wein versetzt man mit 10 ccm Alkohol von 96 Vol. Prozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Bildet sich aber ein klumpiger, zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefässes hängen bleibt, so wird der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft:

100 ccm Wein dampft man auf etwa 5 ccm ein und versetzt unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Vol. Prozent, als noch ein Niederschlag entsteht.

1) Nach der vom Bundesrat erlassenen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines. Siehe K. Windisch Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. Verlag von Julius Springer.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0163-6

Nach zweistündigem Stehenlassen filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt über. Hierauf versetzt man mit 1 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125, verschliesst das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 Meter langes, beiderseits offenes Rohr führt und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten macht man die Flüssigkeit mit einer Sodalösung alkalisch, verdünnt mit Wasser auf ein bestimmtes Volum und ermittelt den Zucker mit Fehling'scher Lösung entweder mass- oder gewichtsanalytisch nach den oben beschriebenen Verfahren. —

Zu obigem Versuch ist ein Wein zu verwenden, der künstlich mit einem Zusatz von Dextrin oder arabischem Gummi versetzt ist.

Zur Entscheidung der Frage, welcher dieser Zusätze vorliegt, benutzt man die wässerige Lösung der mit Alkohol bewirkten Fällung. Das arabische Gummi dreht die Ebene des polarisierten Lichtes links, das Dextrin rechts.

11. Stärkebestimmung in Weizenstärke, Kartoffelstärke, Weizenmehl.

Es sind in

Weizenstärke	82—84 %	Stärke	
Kartoffelstärke	80—83 „	„	
Weizenmehl	65—70 „	„	
Roggenmehl	58—62 „	„	enthalten.

12. Stärkebestimmung in Wurstwaren.[1])

a) Qualitativer Nachweis. Man betupft eine frische Schnittfläche der Wurst oder vermischt die wässerige erkaltete Abkochung derselben mit Jodjodkaliumlösung. Ein Mehl-, bez. Stärkezusatz ist erwiesen, wenn die fettfreie Masse oder die wässerige Abkochung nach Zusatz der Jodlösung eine deutliche schwarzblaue oder blaue Färbung zeigt. Eine schwache Stärkereaktion, d. h. das Auftreten einzelner, kleiner schwarzblauer Pünktchen in der fettfreien Wurstmasse, bez. schwache Bläuung der wässerigen Abkochung kann auch durch die Gewürzstärke hervorgerufen sein.

b) Mikroskopischer Nachweis s. den botanisch-mikroskopischen Teil dieses Buches!

c) Quantitative Bestimmung:

α) 20—40 g der hinreichend zerkleinerten und gemischten Wurstmasse werden zur Entfernung des Wassers mit Alkohol einige Zeit digeriert, abfiltriert, mit Alkohol etwas ausgewaschen und darauf im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Äther vom Fett befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers rührt man die Masse, welche sich leicht quantitativ von dem sie umhüllenden Filtrierpapier trennen lässt, mit Wasser an und bringt die Stärke alsdann durch Erhitzen im Dampftopf oder durch Be-

1) Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w. Berlin, Julius Springer 1897.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0164-2

handeln mit Diastase in Lösung (s. oben!). In beiden Fällen füllt man die Lösung auf ein bestimmtes Volum (etwa 200 ccm) auf und invertiert davon 100 ccm in einem 250 oder 500 ccm Kolben mit 10 ccm Salzsäure (vom spezifischen Gewicht 1,125) durch dreistündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten und Neutralisieren versetzt man die Lösung mit einigen ccm Bleiessig (bis kein Niederschlag mehr entsteht), fällt den Überschuss des zugesetzten Bleis durch eine gesättigte Natriumsulfatlösung aus und füllt den Kolbeninhalt zu 250, bez. 500 ccm auf. Nach dem Absetzen filtriert man die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter und verfährt zur Bestimmung der Dextrose, wie oben beschrieben.

Von der gefundenen Stärkemenge sind 0,5 % für etwa vorhandene Gewürzstärke in Abzug zu bringen, deren Menge jedoch im Allgemeinen nur 0,1—0,2 % beträgt.

β) Einfacher und ebenso genau ist das Verfahren von J. Mayrhofer, das auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Kalilauge beruht, durch welche Zucker, Eiweiss, Fett u. s. w. gelöst werden:

10—20 g Wurst (je nachdem die Jodreaktion grössere oder kleinere Stärkemengen anzeigt) werden in dünnen Schnitten in einem Becherglase oder einer tieferen Porzellanschale (Porzellankasserole mit Stiel) mit 50 ccm 8prozentiger alkoholischer Kalilauge übergossen, das Gefäss mit einem Uhrglas bedeckt und auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Wurstmasse aufgelöst (der Auflösung kann durch Zerdrücken der Schnitte mit einem Glasstabe nachgeholfen werden). Man verdünnt mit heissem 50prozentigen Alkohol, lässt absetzen und filtriert (Asbeströhrchen sind Papierfiltern vorzuziehen), wäscht noch zweimal mit heisser alkoholischer Kalilauge und schliesslich mit Alkohol nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure vollkommen klar bleibt und nicht mehr alkalisch reagiert. Nunmehr giebt man das Filter in das ursprüngliche Gefäss zurück und erwärmt mit etwa 60 ccm wässeriger Normalkalilauge auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln. Bei sehr mehlreichen Würsten, die aber selten vorkommen, verwendet man etwas stärkere Lauge, um eine vollkommene Lösung zu erzielen. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an und bringt zweckmässig das Volum der Flüssigkeit auf 100 ccm, wobei man den durch das Filter veranlassten Fehler vernachlässigt. Man filtriert und fällt in einem aliquoten Teil der Lösung die Stärke mit Alkohol aus. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit 50prozentigem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat beim Verdampfen auf einem Uhrgläschen einen Rückstand nicht mehr hinterlässt; sodann verdrängt man den verdünnten Alkohol mit absolutem, diesen endlich mit Äther und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Die Ausfällung der Stärke ist vollkommen, wenn zur wässerigen Lösung derselben eine gleiche Menge Alkohol von 95 Gewicht-Prozent zugesetzt wird, so dass die Mischung etwa 50 % Alkohol enthält.

13. Rohfaserbestimmung in Roggen-Kleie oder in gröberem Weizenmehl. Der Prozentgehalt der Roggen-Kleie an Rohfaser beträgt gegen 6 %, des gröberen Weizenmehls gegen 1 %.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0165-8

XIV. Nachweis und Bestimmung von Metallgiften.

Der Nachweis und die Abscheidung von Metallgiften aus organischen Substanzen werden in besonderen Lehrbüchern über toxikologische Chemie gelehrt. Da der Nahrungsmittelchemiker aber nicht selten in die Lage versetzt wird, festzustellen, ob ein Nahrungsmittel oder Genussmittel durch anorganische Gifte zufällig oder absichtlich verunreinigt oder endlich auf dem Wege der Bereitung oder durch die Aufbewahrung unabsichtlich mit Giftstoffen beladen wurde, so dürfen auch bei einer „Einführung" in die praktische Nahrungsmittelchemie nicht Angaben über den Nachweis solcher Giftstoffe, insbesondere der Metallgifte, fehlen.

Von den Metallgiften, die in den Nahrungs- und Genussmitteln des öfteren aufgefunden wurden, sind es das Blei und das Zinn, die aus Kochgefässen und Essgeräten in die Speisen gelangen können, das Kupfer, welches in Brot, Konserven, Konditorwaren, alkoholischen Getränken beobachtet wurde, das Zink, welches man in amerikanischen Äpfelschnitten auffand, und das Chrom in Konditorwaren. Von giftigen Metalloïden soll an dieser Stelle auch des Arsens gedacht sein.

Die Abscheidung der genannten Metalle und des Arsens aus Nahrungs- und Genussmitteln richtet sich im Allgemeinen nach der Beschaffenheit der letzteren, d. h. es kann nicht eine Methode hierfür namhaft gemacht werden, die nun auf alle Fälle anwendbar wäre. Aber immerhin ist der Grundgedanke der gleiche: Extraktion des Giftstoffes mit Hilfe gewisser Lösungsmittel aus dem begleitenden organischen Material und Zerstörung der mitextrahierten organischen Substanz.

Man unterscheidet zwischen einer solchen Zerstörung der organischen Anteile auf trockenem und auf nassem Wege.

Auf trockenem Wege bewirkt man die Zerstörung, wenn es sich nur um kleine Mengen Untersuchungsobjekt handelt. Das in geeigneter Weise zerkleinerte oder bis zur Extraktdicke eingedampfte Material wird im Trockenschranke völlig ausgetrocknet und für sich oder zweckmässiger mit Kaliumnitrat im Porzellantiegel verascht. Zu dem Zweck trägt man in das geschmolzene Kaliumnitrat nach und nach die Trockensubstanz ein, die unter lebhaftem Verpuffen verbrennt. Den Rückstand nimmt man mit salpeter- oder salzsäurehaltigem Wasser auf und untersucht die

Lösung nach dem Gange der qualitativen, bez. quantitativen chemischen Analyse.

Von den Methoden der Zerstörung auf nassem Wege kommen vorzugsweise zwei in Betracht: 1) diejenige, welche eine Zerstörung organischer Substanz mit starker Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bewirkt (die Substanz muss in diesem Falle eine pulver- oder mehlartige Beschaffenheit besitzen) und 2) diejenige, nach welcher eine Oxydation der organischen Substanz durch Chlorsäure und Salzsäure veranlasst wird. Man verwendet die Chlorsäure entweder in wässeriger Lösung oder zweckmässiger, indem man chlorsaures Kalium und Salzsäure bei erhöhter Temperatur auf das Untersuchungsobjekt einwirken lässt.

Chlorsaures Kalium und Salzsäure zersetzen sich im Sinne der Gleichung:

$$ClO_3K + 6\,HCl = 3\,H_2O + KCl + 3\,Cl_2.$$

Das freie Chlor übt seine zerstörende Wirkung auf die organischen Körper aus.

Man führt die Zerstörung zweckmässig in dem nebenstehenden Apparat (Abb. 64) aus. Als Zerstörungskolben kann ein gewöhnlicher Fraktionskolben (*a*) verwendet werden, dessen seitliche Abflussröhre (*r*) aufwärts gebogen ist. In dem Hals des Kolbens ist mittels eines Stopfens ein Scheidetrichter befestigt, welcher mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumchlorat (1 + 19) gefüllt ist. In den Zerstörungskolben giebt man die zu einem Brei angerührte organische Substanz, versetzt sie mit dem gleichen Volum 12½ prozentiger Salzsäure und mit einer geringen Menge (0,5 g) chlorsauren Kaliums. Man erwärmt schwach auf dem Wasserbade und lässt, wenn die grünen Chlordämpfe nicht mehr sichtbar sind, aus dem Scheidetrichter (*s*) eine kleine Menge der Lösung von chlorsaurem Kalium zufliessen, worauf die Chlorentwickelung erneut beginnt. In dem aufwärts gebogenen Rohr (*r*) sammeln sich einige Tropfen Feuchtigkeit, die den Apparat locker verschliessen. Man hüte sich zu grosse Mengen chlorsaures Salz auf einmal zu der

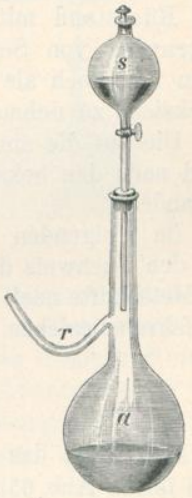


Abb. 64. Kolben zur Zerstörung organischer Substanzen mit Chlorsäure und Salzsäure.

Flüssigkeit zu geben und darf diese auch nicht zu stark erwärmen, da zufolge einer plötzlichen Entwickelung von reichlichen Mengen Chlor der Kolben explosionsartig zertrümmert werden kann. Die Desorganisation ist beendet, wenn der Kolbeninhalt eine gelbe, meist trübe Flüssigkeit darbietet.

Man lässt erkalten und filtriert die Flüssigkeit durch ein angenässtes Filter. Hierdurch werden die meist zu einem festen Kuchen erstarrte Fettschicht und die sonstigen Überbleibsel zurückgehalten, während im Filtrat sich die salzsaure Metalllösung befindet. War Arsen zugegen, so ist, wenn man dafür Sorge getragen hat, dass stets ein schwacher Chlorüberschuss bei dem Zerstörungsakt vorhanden war, Arsen nicht verloren gegangen, sondern durch das Chlor in Arsensäure übergeführt worden. Ist Blei zugegen, so wird der grösste Teil desselben in Form des in kalten wässerigen Flüssigkeiten schwer löslichen Bleichlorids im Rückstande sich befinden. Man wird daher diesen noch gesondert auf Blei untersuchen müssen. Das geschieht, indem man den Rückstand durch Eintragen in schmelzendes Kaliumnitrat verbrennt und den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser auszieht. Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder schwefelhaltigen Substanzen kann Blei auch als Bleisulfat sich im Rückstande befinden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Metallsalzlösung wird nach den bekannten Methoden der chemischen Analyse weiter behandelt.

Im Folgenden seien einige Sonderfälle betrachtet, die sich auf den Nachweis der Metalle (Metalloide) und auf die Abscheidung der Metallgifte nach abgeändertem, teils gesetzlich vorgeschriebenem Verfahren beziehen.

Bestimmung von Arsen.

Man weist das Arsen qualitativ in dem Marsh'schen Apparat nach (siehe Abb 65).

Mit granuliertem, arsenfreiem Zink und verdünnter arsenfreier Schwefelsäure (1+5) entwickelt man in der Flasche *a* Wasserstoff, der beim Durchstreichen durch das mit Chlorcalciumstückchen gefüllte U-Rohr getrocknet in das an einigen Stellen etwas eingezogene, aufwärts gebogene Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase gelangt. Ist die Luft aus dem Apparate durch den sich lebhaft

entwickelnden Wasserstoff — man bewirkt eine lebhaftere Entwickelung durch Hinzufügung einiger Tropfen Cuprisulfatlösung — entfernt, so zündet man bei *c* den Wasserstoff an und hält in die Flamme eine kalte Porzellanschale. Diese darf sich nicht mit Flecken beschlagen, wenn arsenfreies Material zur Entwickelung von Wasserstoff verwendet wurde. Hierauf lässt man durch Öffnen des Hahnes des Scheidetrichters *b*, in welchem sich das gelöste oder mit Wasser aufgeschwemmte arsenhaltige Material befindet, die Flüssigkeit des Gefässes *b* mit der Wasserstoffentwickelung in Berührung kommen. Das Arsen entweicht als Arsenwasserstoff und kann nachgewiesen werden, indem man eine kalte Porzellanschale in die Wasserstoffflamme hält, oder indem man die dünneren Teile der Glasröhre durch eine Flamme erhitzt.

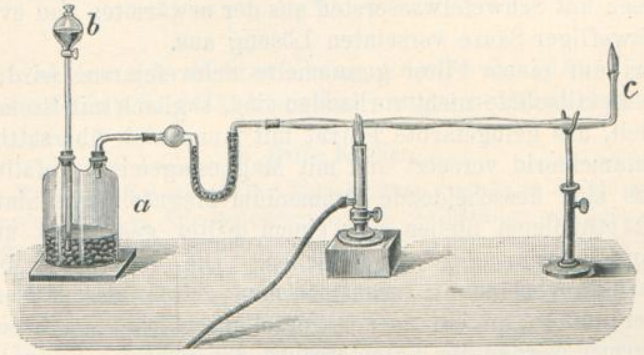


Abb. 65. Marsh'scher Apparat.

In ersterem Falle scheidet sich das Arsen in Form von Flecken auf der Porzellanschale ab, in letzterem Falle umkleidet sich das Innere des Glasrohres in der Nähe der erhitzten Stelle mit einem glänzenden Arsenspiegel. Arsenflecken wie Arsenspiegel verschwinden sofort, wenn man eine wässerige Lösung von Chlorkalk oder Natriumhypochlorit darauf einwirken lässt — zum Unterschiede von den sehr ähnlichen Antimonflecken.

Das Arsen muss, wenn es im Marsh'schen Apparate auf die oben beschriebene Weise nachgewiesen werden soll, entweder in Form der arsenigen oder Arsen-Säure vorhanden sein, nicht in Form eines Sulfids. Liegt ein solches vor, indem man z. B. aus einer Arsenlösung mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt hatte, so muss dieses zunächst zu Arsensäure oxydiert werden. Zu

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0169-3

dem Zwecke bringt man das frischgefällte Schwefelarsen entweder mit Bromwasser oder mit rauchender Salpetersäure zusammen, versetzt nach beendigter Oxydation das Filtrat mit Ammoniak und fällt die Arsensäure mit Magnesiagemisch als Ammonium-Magnesiumarseniat aus. Dieses wird dann zur Prüfung im Marsh'schen Apparate benutzt.

Zwecks quantitativer Bestimmung von Arsen in arsenhaltigen Nahrungs- oder Genussmitteln, fügt man vor der Veraschung der Substanz ein Oxydationsmittel, z. B. Ammoniumnitrat hinzu, um die Verflüchtigung des Arsens so viel wie möglich einzuschränken, oder dampft mit Hilfe von säurehaltigem Wasser hergestellte Auszüge des betreffenden Materials vorsichtig auf dem Wasserbade ein, zerstört die organische Substanz mit Chlor (wie oben näher erläutert) und fällt nach der Entfernung des überschüssigen Chlors das Arsen mit Schwefelwasserstoff aus der erwärmten und eventuell mit schwefliger Säure versetzten Lösung aus.

Das auf einem Filter gesammelte Schwefelarsen wird, wenn fremde Metallsulfide nicht vorhanden sind, sogleich mit Bromwasser behandelt, das gelbgefärbte Filtrat mit Ammoniak übersättigt, mit Ammoniumchlorid versetzt und mit Magnesiagemisch gefällt.

Das sich ausscheidende Ammonium-Magnesiumarseniat wird nach 24stündigem Stehen auf einem Filter gesammelt und mit verdünntem Ammoniak abgewaschen. Die vollständig bei 90° getrocknete Verbindung schüttet man, ohne das Filter auseinanderzufalten, in ein flaches Porzellanschälchen, während man mit warmer verdünnter Salpetersäure den noch im Filter haftend gebliebenen Teil des Niederschlags löst und mit heissem Wasser nachwäscht. Diese Lösung wird zunächst auf dem Wasserbade in einem grösseren Porzellantiegel zur Trockene verdunstet, im Luftbade erhitzt, mit dem grösseren Anteil der Fällung vereinigt und über der Bunsenflamme geglüht, wobei Magnesiumpyroarseniat hinterbleibt (vergl. Jannasch' Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 64. 1897. Veit & Comp. Leipzig).[1]) Auf arsenige Säure berechnet man nach folgendem Ansatz:

$$1)\ \underbrace{As_2O_7\ Mg_2}_{310{,}72} : \underbrace{As_2O_3}_{198} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y.$$

1) Zur Korrektion rechnet man für je 30 ccm Flüssigkeit, woraus die Fällung bewirkt wurde, ½ mg Magnesiumpyroarseniat hinzu.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0170-4

Nachweis von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln.

Nach dem Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen (vom 5 Juli 1887) dürfen gesundheitsschädliche Farben zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, nicht verwendet werden. Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Kadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn enthalten. Zufolge einer reichsgesetzlichen Verfügung vom 10. April 1888 soll zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn, wie folgt, verfahren werden:

A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln.

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 so viel des Abschabsels 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—1,12 spezifischem Gewicht und so viel 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 Zwecke entsprechen.

Man setzt nun 0,5 g chlorsaures 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 kleine Mengen von chlorsaurem Kalium zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im Ganzen 2 g des Salzes dem Zwecke entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, fügt man nochmals 0,5 g chlorsaures 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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0171-0

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—80° C. erwärmte und bei 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 mässig 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 spezifischem Gewicht und 15 ccm Wasser dem Zwecke 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 Trockene. 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 im feuchten Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem, kohlensaurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagiert, fügt 2 g eines Gemisches von 3 Teilen kohlensaurem und 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 weisse Masse.

Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist.[1])

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 Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrate enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muss berücksichtigt werden, dass auch in das Filtrat kleine Mengen

1) 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.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0172-6

von 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 Waschflüssigkeit so weit 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 Zinnoxydhydrat entstehen, so filtriert man denselben ab und wäscht ihn, wie oben angegeben, aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergleiche Nr. 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 Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nötigenfalls filtrierte) Lösung, welche etwa 15 ccm betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa dem gleichen Raumteile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure[1]) und lässt zunächst drei Stunden ohne Erwärmen stehen.

Enthielte nämlich die Flüssigkeit in Folge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoffniederschlages 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 Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat.[2]) Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weisse Molybdänsäure ausscheidet. Man giesst die Flüssigkeit nach vierstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 80 Teilen Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2—4 ccm wässeriger Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spezifischem Gewicht, fügt 4 ccm Wasser hinzu, giesst, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt $^1/_4$ Raumteil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlormagnesium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weisses, mehr oder weniger krystallinisches, arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltrieren und mit einer möglichst geringen 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 Löung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Ob-

1) Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Teil Molybdänsäure in 4 Teilen Ammoniak von etwa 0,96 spezifischem Gewicht löst und die Lösung in 15 Teile Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht giesst. Man lässt die Flüssigkeit dann einige Tage in mässiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nötig, klar ab. Vergl. auch Reagenzienverzeichnis.

2) Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0173-2

jektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässeriger Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spezifischem Gewicht; ist Arsen vorhanden, so muss sich in der Berührungszone ein rotbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden.

Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässeriger Ammoniakflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammoniummagnesium, der unter dem Miskroskope betrachtet, sich als aus spiessigen Kryställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxyd enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen.[1]) Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxyd reduziert ist. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1,10—1,12 spezifischem Gewicht 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 Wasserstoffstrome 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, Schwefelwasserstoff und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure[2]) oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffchen-Inhalts ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées und dergleichen.

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 dergl. etwa 800—1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Geleés und dergl. werden genau nach Abschnitt I mit

1) Sollte der Rückstand in Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt erst dann.

2) Über die Bereitung dieser s. S. 162 unter 19.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0174-8

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 geringen Rest 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 reinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach Nr. 3 zu erhaltenden.

B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehaltes in Gespinnsten oder Geweben.

13. Man zieht 30 g des zu untersuchenden Gespinnstes 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 Marsh'schen Apparate unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen. Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

14. Ist der Versuch unter Nr. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

15. Wenn die nach Nr. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Falle der Nr. 14 auch an einem Teile des nach Nr. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

16. Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulierte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 ccm 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 gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen 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 Péligot'schen Röhre.

17. Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 ccm einer aus Krystallen bereiteten, kalt gesättigten 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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0175-3

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 Inhalte der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 600—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 einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlages schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase mit wenigen ccm Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Öffnen des Hahnes in den Fällungskolben abfliessen, an dessen Wänden häufig noch geringe Anteile des Schwefelwasserstoffniederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht aus.

20. In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im Übrigen dem in Nr. 16 beschriebenen gleichen Destillierapparates, destilliert wie in Nr. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 ccm Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht 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 Nr. 18 angegeben, ein, sammelt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene Dreifach-Schwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filterchen, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich 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 Nr. 14 festgestellten Flächeninhaltes der Probe, die auf qcm des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

Nachweis von Kupfer in Mehl oder Brot (nach van der Berche).

Man verascht 200 bis 300 g des betreffenden Mehles oder Brotes, zieht den Rückstand mit Salzsäure aus und verdampft zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit wenig Salzsäure haltigem Wasser auf und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff. Das gefällte Cuprisulfid wird mit verdünnter Salpetersäure in Lösung ge-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0176-9

bracht und auf Kupfer entweder mit Ammoniak (Blaufärbung der Flüssigkeit) oder nach dem Versetzen der salpetersauren Lösung mit Natriumacetat mit Kaliumferrocyanidlösung (Rotfärbung bis Rotbraunfärbung) geprüft. Die Mehle enthalten fast alle kleine Mengen Kupfer.

Will man auf Grund des Kupferbefundes ein Urteil über die Gesundheitsschädlichkeit des Mehles abgeben, so kann natürlich nur eine quantitative Kupferbestimmung hier entscheiden.

Nachweis von Kupfer in Branntweinen (nach Nessler und Barth).

Die zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit einer sehr verdünnten Kaliumferrocyanidlösung und vergleicht die entstehende rötliche Farbe mit einer Kontrolllösung aus 2, 4, 6 und mehr mg Kupfergehalt im Liter. Geringere Mengen als 2 mg im Liter lassen sich durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Blausäure noch bis zu 0,5 mg im Liter nachweisen.

Nachweis und Bestimmung des Zinks in amerikanischen Ringäpfeln (nach Hefelmann).

200 g Ringäpfel werden in einem weithalsigen Kolben mit so viel 25prozentiger Salzsäure übergossen, dass die Salzsäure alle Scheiben bedeckt, und unter öfterem Umschütteln 3 Stunden bei 40—60° C. hingestellt. Darauf wird mit der doppelten bis dreifachen Menge, vom Gewichte der Salzsäure, Wasser verdünnt und unter öfterem Umschütteln an einem warmen Orte 24 Stunden stehen gelassen. Den Inhalt des Kolbens bringt man sodann auf einen grossen Saugtrichter mit Witt'scher Filterplatte, saugt das salzsaure Extrakt ab und wäscht den Filterrückstand mit heisser 1prozentiger Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser aus, bis das Waschwasser nur noch schwach gelb gefärbt ist. Der Filterrückstand bildet eine mussartige Masse, die nur noch wenige Äpfelstücke enthält, wenn man während der Extraktion der Äpfel häufig kräftig geschüttelt hat. Das durch das Waschwasser verdünnte salzsaure Extrakt, das etwa 1 bis 1 1/2 l beträgt, wird zunächst in einer Porzellanschale über der Flamme, später auf dem Wasserbade bis auf 1/3 eingeengt und entweder 1/2 Tag lang nach und nach mit kleinen Mengen Kaliumchlorat oxydiert, oder behufs Verkohlung

der organischen Massen dreimal mit Salzsäure auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingedampft. Im ersten Falle scheidet sich bei der Oxydation fast nichts Unlösliches aus, so dass man nach Verjagen des Chlors durch ein gewöhnliches Filter schnell abfiltrieren kann. Im anderen Falle zieht man den sauren kohligen Rückstand mit kochendem Wasser aus und filtriert durch ein Saugfilter. Die schwach rötlichen Filtrate werden in beiden Fällen mit Ammoniak übersättigt und zu der warmen Lösung weisses oder schwach gelbes Schwefelammon gefügt zur gemeinsamen Fällung des Eisens und des Zinks. Man lässt an einem warmen Orte 12 Stunden im fast gefüllten Literkolben bei lose aufgesetztem Kork stehen und filtriert dann den schwarzen Sulfidniederschlag ab. Niederschlag samt Filter giebt man darauf in einen Kolben und oxydiert mit kochendem Königswasser, erhitzt bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, übersättigt stark mit Ammoniak und darauf mit Essigsäure und fällt Zink als Zinksulfid mit Schwefelwasserstoff. Nach vollendeter Fällung setzt man pro 100 ccm Flüssigkeit 10 g Ammoniumnitrat hinzu, um das Schwefelzink dichter abzuscheiden, und filtriert den Niederschlag nach 12 bis 24 Stunden unter Auswaschen mit Ammoniumnitrat und Schwefelwasserstoff haltigem Wasser ab. Das getrocknete Filter wird samt Niederschlag nach dem Befeuchten mit konzentrierter Ammoniumnitratlösung im schräg liegenden Tiegel bei Luftzutritt verbrannt, Zinksulfid durch Abrösten in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

Identitätsreaktionen: das Zinkoxyd sei in der Hitze rein gelb, beim Erkalten weiss, mit wenig Kobaltnitrat befeuchtet, gebe es eine unschmelzbare grüne Masse (Rinmann's Grün). Die Ausführung des ganzen Verfahrens nimmt 4 bis 5 Tage in Anspruch.

Analyse von Blei-Zinnlegierungen.

Nach dem Reichsgesetz betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887 dürfen nach § 1 Ess-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmasse nicht

§ 1.

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0178-1

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.

Zur Herstellung von Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, sowie von Siphons für kohlensäurehaltige 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- und 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 vorauszusehenden Gebrauche mit dem Inhalte 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.

Zur Bestimmung von Blei und Zinn in Blei-Zinn-Legierungen behandelt man ca. 2 g einer solchen in einem Becherglase mit 10 bis 15 ccm chlorfreier Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation der Metalle und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Man befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure und nimmt ihn mit heissem Wasser auf. Das unlösliche Zinnoxyd wird auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlages und gesondertem Veraschen des Filters wird der Niederschlag in einem Porzellantiegel geglüht, nach dem Erkalten erneut mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, um etwa durch Kohleteilchen der Filterasche reduziertes Zinn in Zinnoxyd überzuführen, und abermals geglüht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0179-9

Das Zinnoxyd berechnet man, wie folgt, auf Zinn:

1) $\underbrace{SnO_2}_{150,5} : \underbrace{Sn}_{118,5}$ = Gefundene Menge : x.

2) Angewandte Menge : $x = 100 : x_1$.

Das Filtrat vom Zinnoxydniederschlage, welches salpetersaures Blei enthält, versetzt man mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, dampft das Gemisch nebst Niederschlag zunächst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade soweit ein, bis sich weisse Dämpfe entwickeln, und zieht nach dem Erkalten den Rückstand mit 96prozentigem Alkohol aus. Das rückständige Bleisulfat bringt man auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht die Fällung mit 96prozentigem Alkohol aus und trocknet sodann Filter mit Bleisulfat bei 110° bis zum konstanten Gewicht.

Berechnung:

1) $\underbrace{SO_4Pb}_{302,96} : \underbrace{Pb}_{206,9}$ = Gefundene Menge : y.

2) Angewandte Menge : $y = 100 : y_1$.

Zur Prüfung der emaillierten oder glasierten Geschirre auf Blei verfährt man in der oben angegebenen Weise, indem man jene mit 4prozentiger Essigsäure eine halbe Stunde lang auskocht. Es empfiehlt sich, um einen etwaigen Fettüberzug des Geschirres vor der Behandlung mit Essigsäure zu beseitigen, das Geschirr zunächst mit einem mit Äther getränkten Wattebausch abzureiben, dann mit Alkohol und schliesslich mit Wasser abzuwaschen. Die essigsaure Lösung prüft man durch Versetzen mit Schwefelwasserstoff auf Bleigehalt.

Die Kautschukwaren prüft man auf Zink oder Blei, indem man jene in kleine Stücke zerschneidet und in geschmolzenes Kaliumnitrat einträgt. Die Schmelze behandelt man nach dem Erkalten mit schwefelsäurehaltigem Wasser und filtriert. Aus dem Filtrat fällt man nach der Neutralisation mit Ammoniak oder nach dem Versetzen mit Natriumacetat (um aus der schwefelsauren eine essigsaure Lösung zu machen) mit Schwefelwasserstoff das Zink als Zinksulfid, während der bei der Schwefelsäurebehandlung verbleibende Rückstand als Bleisulfat nach oben erläuterter Methode bestimmt wird.

Das Zinksulfid wird nach dem Trocknen mit Schwefel überschichtet, im Wasserstrom erhitzt und als ZnS gewogen.

Berechnung:

1) $\underbrace{ZnS}_{97,46} : \underbrace{Zn}_{65,4}$ = Gefundene Menge : z.

2) Angewandte Menge : $z = 100 : z_1$.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0180-0

Übungsbeispiele:

1. Arsenbestimmung.

a) 0,05—0,3 g Arsentrioxyd wird unter ein Stück Leberwurst gemischt. Das Arsen ist qualitativ als solches zu erweisen und die zugemischte Menge quantitativ zu bestimmen.

b) 0,05—0,3 g Arsentrioxyd ist unter 100 g Mehl zu mischen. Qualitativer Nachweis des Arsens und quantitative Bestimmung desselben!

c) In einer mit Fuchsin gefärbten zuckerhaltigen Flüssigkeit ist das Arsen zu bestimmen. Man muss selbstverständlich ein arsenhaltiges Fuchsin zu diesem Versuche verwenden oder einen besonderen Zusatz von arseniger Säure zu der Lösung machen.

d) Arsengehalt in einer grüngefärbten Tapete festzustellen.

2. Zinnbestimmung. Unter Gemüse wird etwas fein geschabtes oder gepulvertes Zinn (0,1—0,2 g auf 100 g) gemengt und dieses qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

3. Kupfernachweis.

a) in Mehl oder Brot.

b) in alkoholischen Getränken.

Man mischt zu dem Zweck Grünspan (basisch-essigsaures Cuprioxyd) in Mengen von 0,03—0,1 g unter 100 g Mehl oder Brot. Andererseits löst man 0,1—0,2 g Cuprichlorid in wässerig-alkoholischen Flüssigkeiten auf.

4. Zinknachweis. Untersuchung amerikanischer Ringäpfel nach Hefelmann's Methode auf Zink.

5. Blei- und Zinnbestimmung. Es sind verschiedene Blei-Zinn-Legierungen zu analysieren.

XV. Alkaloidbestimmungen.

In einigen Nahrungs-, bez. Genussmitteln sind Alkaloide enthalten, von deren mehr oder weniger reichlichem Vorhandensein der Wert jener mitbedingt wird. Zu dieser Klasse der Genussmittel gehören der Thee und der Kaffee, worin sich das Coffeïn findet, der Cacao, bez. die daraus hergestellte Schokolade, worin das dem Coffeïn chemisch nahestehende Theobromin vorkommt, der Pfeffer, welcher Piperin enthält, der Tabak, worin Nikotin enthalten ist. Es können aber auch Nahrungsmittel zur Untersuchung gelangen, worin der Nachweis von in verbrecherischer Absicht zugesetzten Giftstoffen, insbesondere von Alkaloiden geführt werden soll. Während die Beschäftigung mit diesem Nachweis Sache des

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0181-6

toxikologischen Chemikers ist und daher in besonderen Werken erörtert wird, kann der Nachweis einiger Giftstoffe, die, wie das Strychnin, wegen ihres sehr bitteren Geschmackes z. B. als Zusatz zum Bier verwendet worden sein sollen, in den Bereich der Untersuchungen des Nahrungsmittelchemikers gezogen werden. Zu den Körpern, welche alkaloidartige Eigenschaften besitzen, gehören ferner die Ptomaïne. Das sind Giftstoffe, welche sich unter geeigneten Bedingungen bei der Fäulnis des Fleisches, der Wurst, des Käses bilden und beim Genuss dieser Nahrungsmittel schädigend oder gar tötend auf den Organismus wirken. Dem Nachweis der Ptomaïne wird sich daher der Nahrungsmittelchemiker nicht entziehen können. Er betritt hier das Grenzgebiet der Nahrungsmittelchemie und toxikologischen Chemie.

Was den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Alkaloide angeht, so ist hierüber folgendes zu bemerken.

Alkaloide sind im Pflanzenreich vorkommende, an organische Säuren oder Gerbstoff gebundene stickstoffhaltige organische Körper von basischem Charakter.

Sie lassen sich mit Alkohol oder mit mineralsäurehaltigem Wasser aus dem betreffenden Material extrahieren und durch stärkere anorganische Basen, wie Natronlauge, Natriumkarbonat, Calciumhydroxyd, Ammoniak wieder in Freiheit setzen. Da die meisten Alkaloide von Äther oder Chloroform gelöst werden, so lassen sie sich nach der durch die erwähnten anorganischen Basen aus saurer wässeriger Lösung bewirkten Abscheidung durch Schütteln mit Äther oder Chloroform in diese überführen und nach Abdunsten der Lösungsmittel in freiem Zustande gewinnen. Hierauf beruht nicht nur der Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung vieler Alkaloide.

Für die Abscheidung der Alkaloide sind je nach dem vorliegenden Material, in welchem sie enthalten sind, besondere Verfahren ausgearbeitet worden. Von diesen sollen einige, soweit sie sich auf die in nahrungsmittelchemischer Hinsicht wichtigen Alkaloide beziehen, mitgeteilt werden.

Bestimmung des Coffeïns im Thee.

1. Nach van Ledden-Hulsebosch. 5 g trockenes Theepulver, mit 1 g Calciumhydroxyd gemischt, werden mit 100 ccm Wasser in einem tarierten Erlenmeyer'schen Kölbchen 3 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert. Nachdem die Mischung kalt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0182-2

geworden ist, wird das erste Gewicht wiederhergestellt und in 50 ccm des Filtrats 0,5 g wasserfreies Natriumkarbonat gelöst. Man filtriert abermals, wäscht das Filter mit wenig Wasser nach und verdunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit, bis ungefähr 15 ccm übrig sind. Diese, nebst ein wenig Wasser, das zum Nachspülen des Schälchens dient, werden in den Perforator (Abb. 66) in *b* gefüllt. Die Flüssigkeit läuft durch *c* in *d* hinein und stellt sich in diesen beiden Schenkeln gleich hoch. Man hat darauf zu achten, dass beim Eingiessen in *b* nicht Flüssigkeit in *a* eintritt, da sonst diese in den Kolben gelangen kann. Man verhütet dies, indem man *b* nach der *a* entgegengesetzten Seite geneigt hält. Des weiteren darf die Flüssigkeit in dem weiteren Schenkel *d* nicht mehr als die Hälfte des Raumes des letzteren anfüllen. In dem leer tarierten Kölbchen, welches sich auf einem Wasserbade befindet, ist Äther enthalten. Die Mündung *b* verbindet man mit einem Kugelkühler, wie aus der Figur ersichtlich. Beim Erwärmen tritt der Ätherdampf durch *a* in *b* und von hier in den Kugelkühler ein, wo der Ätherdampf eine Verdichtung erfährt. Der Äther tropft nunmehr durch *b* in den Schenkel *c* und sammelt sich auf der zu extrahierenden Flüssigkeit. Zufolge des Gesetzes der kommunizierenden Röhren, nach welchem Flüssigkeiten in den Schenkeln dieser Röhren gleich hoch stehen, wird der Äther, da er spezifisch leichter als die Flüssigkeit ist, durch diese hindurchgedrückt und sammelt sich über der Flüssigkeit in *d* an. Während des Durchstreichens der Flüssigkeit entzieht er dieser das Coffeïn. Ist der mit Coffeïn beladene Äther so hoch in *d* gestiegen, dass er *a* erreicht, so fliesst er durch dieses Rohr in den Kolben zurück. Da das Verdampfen des Äthers, seine Verdichtung in dem Extraktionsraume und das Zurückfliessen des coffeïnbeladenen Äthers

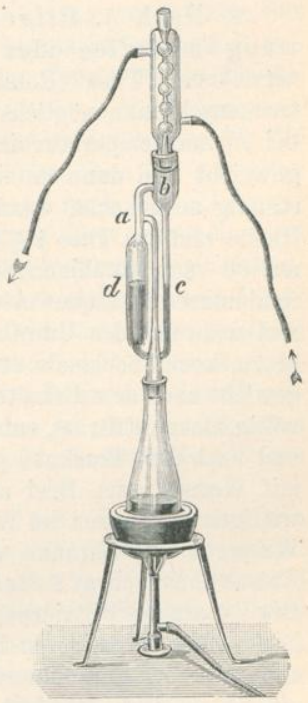


Abb. 66. Perforator nach van Ledden-Hulsebosch.

kontinuierlich erfolgt, so lässt sich nach dieser Methode eine vollkommene Extraktion des Coffeïns ermöglichen, wenn man den Apparat lange genug in Thätigkeit hält.

Es ist eine mehrstündige Extraktion erforderlich, weil der Äther ein verhältnismässig schlechtes Lösungsmittel für Coffeïn ist. Van Ledden-Hulsebosch hält eine 3 stündige Perforierung für ausreichend. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das zurückbleibende Coffeïn bei 100° C. getrocknet und gewogen.

2. Nach A. Hilger und A. Juckenack. Coffeïnbestimmung im Kaffee oder Thee. 20 g feingemahlener Kaffee, bez. zerriebener Thee (Rohkaffee ist vor dem Mahlen im Wassertrockenschranke möglichst auszutrocknen) werden mit 900 g Wasser bei Zimmertemperatur in einem Becherglase einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers vollständig ausgekocht, wozu bei Rohkaffee 3 Stunden, bei geröstetem Kaffee und bei Thee 1½ Stunden erforderlich sind. Man lässt dann auf 60—80° abkühlen, setzt 75 g einer Lösung von basischem Aluminiumacetat (Liquor Aluminii acetici des deutschen Arzneibuchs) und während des Umrührens allmählich 1,9 g Natriumbikarbonat hinzu, kocht nochmals etwa 5 Minuten auf und bringt das Gesamtgewicht nach dem Erkalten auf 1020 g. Nun wird filtriert, 750 g des völlig klaren Filtrats, entsprechend 15 g Substanz mit 10 g gefälltem und nach dem Trocknen gepulverten Aluminiumhydroxyd und etwas mit Wasser zum Brei angeschütteltem Filtrierpapier unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 8 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der Zusatz des Filtrierpapierbreies beim Eindampfen der Flüssigkeit lässt einen voluminösen Rückstand erzielen, der sich leicht quantitativ von der Porzellanschale ablöst. Als Siedegefäss dient zweckmässig ein Schott'scher Rundkolben von etwa 250 ccm, der über freiem Feuer auf Asbestpapier erhitzt wird. Der Tetrachlorkohlenstoff wird schliesslich abdestilliert, das zurückbleibende Coffeïn im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

In Fällen, bei denen es auf absolut genaue Werte ankommt, verfährt man dann noch weiter in der Weise, dass man in dem erhaltenen Coffeïn den Stickstoff nach Kjeldahl (s. dort) bestimmt und auf wasserfreies Coffeïn umrechnet.

Der Tetrachlorkohlenstoff des Handels ist meist sehr unrein. Man reinigt ihn, indem man ihn 3—4 mal mit 5 prozentiger Soda-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0184-3

lösung, dann 3 mal mit Wasser ausschüttelt, mit Chlorcalcium trocknet und fraktioniert.

3. Nach C. C. Keller. In einen etwas weithalsigen Scheidetrichter bringt man 6 g getrocknete, unzerkleinerte (also nicht gepulverte) Theeblätter und übergiesst sie mit 120 g Chloroform. Nach einigen Minuten, d. h. nachdem das Chloroform den Thee durchdrungen hat, giebt man 6 ccm Ammoniakflüssigkeit (spezifisches Gewicht 0,960 = 10 % NH_3) hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um. Unter der Einwirkung des Ammoniaks quellen die Theeblätter bald stark auf, der Gerbstoff wird gebunden, während das Coffeïn in das Chloroform übergeht.

Man lässt nunmehr den Scheidetrichter ruhig stehen, bis die Lösung vollständig klar geworden ist und der Thee die wässerige Flüssigkeit völlig aufgesogen hat, was je nach der Theesorte 3 bis 6 Stunden und länger dauert. Hierauf lässt man 100 g des Chloroforms, entsprechend 5 g Thee, durch ein kleines, mit Chloroform benetztes Filter in ein tariertes Kölbchen abfliessen und destilliert das Chloroform im Wasserbade ab. Den Rückstand übergiesst man mit 3—4 ccm absolutem Alkohol, den man im Wasserbade wegkochen lässt, indem man die Alkoholdämpfe mit einem kleinen Handgebläse wegbläst. Das Coffeïn ist dann in wenigen Minuten trocken und von den letzten, oft hartnäckig anhaftenden Resten Chloroform befreit.

Das so erhaltene Rohcoffeïn wird von dem anhaftenden ätherischen Öl, etwas Fett und Pflanzenwachs, sowie Chlorophyll, wie folgt, befreit: Man stellt das Kölbchen auf ein kochendes Wasserbad und übergiesst das Rohcoffeïn, nachdem es heiss geworden, mit einer Mischung aus 7 ccm Wasser und 3 ccm Alkohol, worauf das Coffeïn beim Umschwenken des Kölbchens fast augenblicklich in Lösung geht. Längeres Erhitzen wirkt nachteilig. Man giebt nunmehr noch 20 ccm Wasser hinzu, verschliesst das Kölbchen und schüttelt den Inhalt kräftig durch, worauf sich das Chlorophyll zusammenballt, so dass die Filtration glatt von statten geht. Die Lösung wird durch ein kleines, mit Wasser benetztes Filter gegossen, Kölbchen und Filter mit 10 ccm Wasser nachgespült, das Filtrat in einem tarierten Glasschälchen zur Trockene verdampft und der Rückstand gewogen. Das Gewicht, mit 20 multipliziert, ergiebt den Prozentgehalt des Thees an Coffeïn.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0185-9

Bestimmung des Theobromins, bez. Coffeïns im Cacao.

1. Nach Wolfram-Weigmann. 20 g Cacaomasse werden mit heissem Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, mit einer grösseren Menge Wasser $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht, auf 1 Liter aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 500 ccm mit Ferriacetat unter Kochen gefällt, filtriert, das Filtrat wird eingeengt, mit Schwefelsäure (mindestens bis zu 6 %) stark angesäuert und mit einer genügenden Menge Natriumphosphowolframatlösung (siehe Reagenzienverzeichnis) gefällt. Der weisse Niederschlag wird nach 2—3 stündigem Stehen durch ein schwedisches Filter abfiltriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und der Filterinhalt noch feucht nach Kjeldahl (s. Stickstoffbestimmung) verbrannt. Die gefundene Stickstoffmenge — nach Abzug des Stickstoffgehaltes des Filters — multipliziert man mit 3,215 und erhält so die Menge Theobromin.

2. Nach Hilger-Eminger. 10 g in Pulver verwandelte Cacaobohnen oder Cacaopräparate (Cacaopulver, Schokolade) werden in einem Glaskolben mit 150 g Petroläther übergossen, der Kolben gut verkorkt und diese Mischung unter öfterem Umschütteln ungefähr 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird die rückständige Masse getrocknet und eine bestimmte Menge, etwa 5 g davon, für die Theobrominbestimmung in Arbeit genommen. Diese Menge wird mit 100 g einer 3—4 prozentigen Schwefelsäure am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die Bildung des Cacaorotes (Änderung der ursprünglichen Farbe) zu Tage tritt. Diese Arbeit nimmt ungefähr eine halbe Stunde Zeit in Anspruch. Nun wird der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas gespült und in der Hitze mit Baryumhydroxyd (die nötige Menge muss berechnet werden) neutralisiert. Das Ganze wird dann in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, abgedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in eine Papierhülse gebracht und mit 150 g Chloroform im Soxhlet-Apparat fünf Stunden lang ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand eine Stunde lang bei 100° getrocknet. Hierauf wäscht man mit Tetrachlorkohlenstoff und zwar höchstens mit 100 g, indem man den Inhalt des Kolbens eine Stunde lang öfter umschüttelt. Dabei geht das Fett mit dem Coffeïn in Lösung. Diese Lösung wird durch Destillation oder Verdunsten von dem Tetrachlorkohlenstoff befreit, der erhaltene Rückstand mit siedendem Wasser wiederholt ausgekocht und die wässerige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft und gewogen (Coffeïnmenge). Das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0186-5

Theobromin, das sich noch im Kolben befindet, sowie das Filter, durch welches filtriert wurde, werden ebenfalls mit Wasser ausgekocht, abfiltriert, verdampft und so das Theobromin frei von allen Beimengungen gewonnen.

Bestimmung des Piperins im Pfeffer.

1. Nach J. König. 10—20 g des feinst gepulverten Pfeffers werden mit starkem Äthylalkohol (oder auch Methylalkohol oder Petroläther) vollständig extrahiert und der Alkohol, bez. der Petroleumäther verdunstet; der Extraktionsrückstand, welcher aus Piperin und scharfem Harz besteht, wird behufs Lösung des letzteren mit einer kalten Lösung von Natrium- oder Kaliumkarbonat behandelt und die Lösung filtriert; das ungelöst bleibende Piperin wird nochmals in Alkohol oder Petroläther gelöst und nach Verdunsten der Lösungsmittel getrocknet und gewogen.

Das Harz kann aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und durch abermaliges Lösen in Alkohol, Verdunsten und Trocknen quantitativ bestimmt werden.

2. Nach A. Hilger und F. E. Bauer. In eine Kochflasche von 300—350 ccm Inhalt, deren Hals eine Weite von mindestens 30 mm hat, wird mittels durchbohrten Korkes ein ungefähr 15 cm langes und 22 mm weites Reagenzglas eingesetzt und so weit eingeschoben, dass der Boden desselben noch eben etwas über die später in die Kochflasche zu bringende Flüssigkeit zu stehen kommt. Im Boden des Reagenzglases befindet sich eine etwa 5 mm weite Öffnung, ebenso in der Wandung dicht unterhalb des Korkes. Das Reagenzglas wird seinerseits mit einem Rückflusskühler verbunden.

Das zu extrahierende Pfefferpulver, z. B. 10 g, bringt man in einer Filtrierpapierhülse in das Reagenzglas, über dessen Boden man zweckmässig zuvor etwas Baumwolle gelegt hat. Auch die Oberfläche des Pfeffers kann mit etwas Baumwolle bedeckt werden. Nachdem in die Kochflasche etwa 80 g absoluten Alkohols gegeben worden sind, schiebt man in dieselbe das mit dem Rückflusskühler verbundene Reagenzglas so weit hinein, dass der Boden des lezteren noch etwa 0,5 cm von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist, und erhitzt im kochenden Wasserbade. Der Alkoholdampf gelangt durch die seitliche Öffnung des Reagenzglases in den Kühler, verdichtet sich hier und fliesst dann tropfenweise auf das Pfefferpulver herab, um schliesslich, mit Extraktionsstoff beladen, durch die untere

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0187-1

Öffnung des Reagenzglases wieder in den Glaskolben zu gelangen. Eine vollständige Extraktion dauert höchstens 5 Stunden.

Der alkoholische Auszug aus 10 g Pfeffer (bei schwarzem Pfeffer ist derselbe dunkelgrün, bei weissem hellbraun) wird mit etwas alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, der geringe Niederschlag nach dem Absetzen abfiltriert, mit Weingeist ausgewaschen und aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird zwecks Verjagung des Schwefelwasserstoffs eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, filtriert, das Filtrat damit ausgewaschen und die Flüssigkeit stark eingeengt. Nun wird mit so viel Alkohol in ein Einschlussrohr gespült, dass die Flüssigkeitsmenge nicht mehr als 20 ccm beträgt, dann 1—1,5 g Kaliumhydroxyd hinzugeben, das Rohr zugeschmolzen und mindestens 24 Stunden auf 100—105° im Schiessofen erhitzt. Hierauf wird der Inhalt des Rohres mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und so viel Wasser hinzugesetzt, dass das gebildete piperinsaure Kalium bei gelindem Erwärmen vollständig in Lösung geht. Nach Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaktion wird zur Trockene verdampft, um den Weingeist zu entfernen und zugleich die durch Einwirkung des Alkalis auf das Glas etwa in Lösung gegangene Kieselsäure möglichst unlöslich zu machen. Der Rückstand wird mit heissem Wasser behandelt, abfiltriert und so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats nach dem Eintrocknen auf einem Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filtrat wird auf etwa 50 ccm konzentriert und noch heiss mit Salzsäure in geringem Überschuss versetzt. Die in hellgelben Flocken abgeschiedene Piperinsäure wird nach völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigt, worauf die Piperinsäure in warmem verdünnten Weingeist gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Kochenilletinktur als Indikator (siehe Reagenzienverzeichnis) mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert wird.

Die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge mit 0,0218 multipliziert ergeben die Menge der Piperinsäure und mit 0,0285 multipliziert die entsprechende Menge Piperin.

Bestimmung des Nikotins im Tabak.

1. Nach R. Kissling. Der Tabak wird entrippt, zerschnitten, bei gelinder Wärme (50—60° C.) 1—2 Stunden getrocknet und in

ein grobes Pulver in einer unglasierten Reibschale zerrieben. Sodann werden 20 g dieses Pulvers mit 10 ccm einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 g $NaOH$, 40 ccm Wasser, 60 ccm 95 prozentigen Alkohols) verrieben, das feuchte Pulver in eine Papierhülse gegeben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird sodann vorsichtig abdestilliert, doch so, dass nicht die Gesamt-Menge Äther entfernt ist. Hierauf versetzt man den Rückstand mit einer sehr verdünnten Natronlauge (4 g $NaOH$ in 1000 ccm Wasser) und unterwirft ihn der Destillation im Dampfstrom. Mit der Zuströmung des Wasserdampfes wird erst begonnen, wenn die nikotinhaltige Flüssigkeit schon einige Minuten gekocht hat. Gegen Ende der Destillation soll der Kolbeninhalt noch ca. 25 ccm betragen. Man destilliert 400 ccm ab. Nach Durchmischen des Destillates titriert man unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure. 1 Teil SO_3 entspricht 4,05 Teilen Nikotin.

2. Nach C. C. Keller. 6 g des trockenen Tabaks werden in einem Medizinglase von 200 ccm Inhalt mit 60 g Äther und 60 g Petroleumäther übergossen, 10 ccm 20 prozentiger Kalilauge hinzugefügt und die Mischung kräftig und anhaltend geschüttelt. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfter wiederholt, worauf man die Mischung 3 bis 4 Stunden ruhig stehen lässt, dann 100 g der ätherischen Lösung durch ein kleines Faltenfilter (von ca. 10 cm Durchmesser) in ein reines Medizinglas von 200 g Inhalt abfiltriert. Man darf hierbei den Tabak nicht aufschütteln, damit nicht feine Partikelchen desselben durch das Filter gehen. In dem Äther-Petroleumgemisch befinden sich neben dem Nikotin auch kleine Mengen Ammoniak, die erst entfernt werden müssen. Zu dem Zweck wird mittels eines Handgebläses, das mit einer, in eine nicht zu feine Spitze endigenden, auf den Boden des Glases reichenden Glasröhre, z. B. einer kleinen Pipette, verbunden ist, ein kräftiger Luftstrom durch die Mischung geleitet, so dass sie in lebhaftes Aufwallen gerät. Nach $1^1/_2$ Minuten ist alles Ammoniak entfernt, dabei verdunsten 8—10 g Äther. Nunmehr versetzt man die ammoniakfreie Lösung mit 10 ccm Alkohol, einem Tropfen einer einprozentigen Jodeosinlösung (siehe Reagenzienverzeichnis) und 10 ccm Wasser, verschliesst die Flasche und schüttelt kräftig um. Nikotin und Jodeosin gehen in das Wasser über, welches sich rot gefärbt abscheidet. Hierauf giebt man eine bestimmte Menge, z. B. 7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure hinzu und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0189-5 DFG

schüttelt wieder; bleibt die Rotfärbung bestehen, so fügt man wieder 1 ccm der Säure zu und fährt in dieser Weise fort, bis die Entfärbung eintritt. Nach jedem Säurezusatz muss kräftig und anhaltend geschüttelt werden. Angenommen, die Rotfärbung sei nach Zusatz von 8 ccm Säure noch beobachtet worden, bei Zusatz von 9 ccm aber sei Entfärbung eingetreten, so liegt die Grenze zwischen 8 und 9 ccm. Man giebt nun 0,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak hinzu und schüttelt um; bleibt die wässerige Flüssigkeit farblos, so fährt man mit Zusatz von $^1/_{10}$ ccm NH_3 fort, bis eben eine leichte Rosafärbung eintritt, womit der Endpunkt erreicht ist.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure entspricht 0,0162 g Nikotin. Durch Multiplikation der gefundenen Menge mit 20 erfährt man den Prozentgehalt des Tabaks an Nikotin.

Nachweis von Ptomaïnen.

Der Nachweis von Ptomaïnen, d. h. Giftkörpern von basischem Charakter, die sich bei der Zersetzung von Fleisch bilden, verlangt grosse Erfahrung und begegnet Schwierigkeiten, welche zur Zeit der Chemiker allein nicht zu überwinden vermag. In vielen Fällen kann nur der physiologische Versuch eine Entscheidung herbeiführen. Wer sich eingehender mit dem Nachweis der Ptomaïne zu beschäftigen wünscht, dem seien die vortrefflichen Untersuchungen L. Brieger's I und II. Heft 1885. III. Heft 1886 zum eingehenden Studium empfohlen. Auch verdient die Schrift K. Tamba's „Studien über das Verhalten der Ptomaïne" Inauguraldissertation, Erlangen, Berücksichtigung. Eine Anleitung zur Isolierung und Bestimmung der einzelnen Ptomaïne bei Abwesenheit von Alkaloiden ist endlich in König's Menschlichen Nahrungs- oder Genussmitteln, Bd. II. S. 108. III. Auflage, Julius Springer Berlin 1893, enthalten, sowie in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln". Heft I. S. 35. Berlin, Verlag von Julius Springer 1897.

In dem vorliegenden Buch, welches eine „Einführung" in die praktische Nahrungsmittelchemie darstellt, kann auf diese Arbeiten, auch mit Rücksicht darauf, dass sie bisher noch keineswegs abgeschlossen sind, nicht näher eingegangen werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0190-9

Übungsbeispiele:

1. Bestimmung von Coffeïn in Thee. Es sind die oben näher erläuterten Methoden von van Ledden-Hulsebosch, Hilger und Juckenack, Keller vergleichend zu prüfen. Nach Keller ist grüner Thee ärmer an Coffeïn als schwarzer Thee. Grüner Thee enthält durchschnittlich 2,54 %, von schwarzem Thee zeigten nach Keller 43 Sorten einen Durchschnittsgehalt von 3,15 % Coffeïn. Nach demselben Autor ist der Peccothee, also die jungen Blätter und Blattknospen, am reichsten an Coffeïn. Die untersuchten Proben enthielten im Minimum 3,25 %, im Maximum 4,24 %, im Durchschnitt 3,68 %. Dann folgt der Congothee mit einem durchschnittlichen Gehalt von 3,225 %, Minimum 3,09 %, Maximum 3,53 %; endlich der Souchongthee mit einem durchschnittlichen Gehalt von 2,905 %, Minimum 2,54 %, Maximum 3,20 %.

Die Hilger-Juckenack'sche Methode liefert nach Gadamer zu niedrige Werte.

2. Bestimmung des Theobromins in Cacaobohnen, bez. Cacao. Es sind vergleichend Wolfram-Weigmann's und Hilger-Eminger's Methode auszuführen. Die letztere hat bei der Untersuchung von Cacaobohnensorten verschiedener Provenienz folgende Werte an Theobromin ergeben:

Puerto-Cabello 1,05 %, Maracaibo 1,84 %, Cauca 2,03 %, Caracas 1,43 %, Ceylon 2,06 %, Java 2,34 %, Trinidad 1,98 %, Para 1,08 %, Granada 1,90 %, Surinam 1,83 %, Guayaquil Ariba 1,20 %, Guayaquil Machala 0,88 %, Kamerun 1,83 %, St. Thomé 2,09 %, Bahia 2,04 %, Samana 1,82 %, Cap Hayti 2,07 %, Domingo 1,98 %.

Der Theobromingehalt der Schokolade ist durch die Zusätze, welche Cacaomasse zur Herstellung jener erfährt (Zucker u. s. w.), entsprechend erniedrigt, in guten Sorten Schokolade um 50 % vermindert.

3. Bestimmung des Piperins im Pfeffer nach Hilger-Bauer's Methode. Nach genannten Autoren enthalten verschiedene Pfeffersorten folgende Piperinmengen:

Singapore, weiss: 6,34 %, Singapore, schwarz: 5,74 %, Aleppi, schwarz: 6,3 %, I. Tellichery, schwarz: 5,42 %; II. Tellichery, schwarz: 5,8 % Lampong, schwarz: 7,2 % Piperin.

4. Bestimmung des Nikotins im Tabak. Es sind vergleichende Untersuchungen nach den Methoden Kissling's und Keller's auszuführen.

In Cigarren inländischer Provenienz hat Keller 1,49—2,883 %, in echt importierten Havanna-Cigarren 1,231—2,851 %, in Cigarrettentabak 2,333—3,499 % Nikotin gefunden. In älteren Proben nicht fermentierter Tabakblätter wurden 2,106—2,851 % Nikotin von Keller ermittelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0191-5

XVI. Blausäurebestimmung.

Die Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, *HCN*, kommt in manchen alkoholischen Getränken (Branntweinen) vor, die aus zucker- und amygdalinhaltigen Substanzen durch Vergärenlassen hergestellt werden. Amygdalin ist ein Glykosid, das sich in den bitteren Mandeln, in den Pfirsich-, Pflaumen- (Zwetschen-), Kirschkernen findet. Durch die Einwirkung von Fermenten wird das Amygdalin im Sinne folgender Gleichung gespalten:

$$\underbrace{C_{20}H_{27}NO_{11}}_{\text{Amygdalin}} + 2\,H_2O = \underbrace{2\,C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}} + \underbrace{C_6H_5CHO}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{HCN}_{\text{Blausäure}}$$

Die Blausäure bleibt an den Benzaldehyd als Benzaldehydcyanhydrin:

$$C_6H_5C\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix}$$

gebunden, welche Verbindung durch Einwirkung von Alkalien mit Leichtigkeit zerlegt wird:

$$C_6H_5C\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix} + KOH = C_6H_5CHO + KCN + H_2O.$$

Zu den beliebten blausäurehaltigen alkoholischen Getränken gehören der Zwetschen- und Kirschbranntwein (Kirschwasser). Man gewinnt diese Alkoholika, indem man die reifen Zwetschen oder Kirschen mit den Kernen zerstampft und die Masse der Gärung überlässt. Hierauf destilliert man aus einer Blase über freiem Feuer die alkoholische Flüssigkeit ab, die je nach der Bereitungsweise 25—60 Volumprozent Alkohol enthält. In dem Destillat findet sich dann auch Benzaldehydcyanhydrin. Die Menge der Blausäure in diesen alkoholischen Getränken ist meist eine sehr geringe. Nach den Untersuchungen von Nessler und Barth, welche 41 verschiedene Kirschwasserproben auf ihren Blausäuregehalt prüften, schwankte dieser in 1 l zwischen 0,003—0,017 g *HCN*. Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure sind daher verhältnismässig grosse Mengen der Alkoholika erforderlich, soll die Bestimmung von annähernder Genauigkeit ausfallen.

Nessler und Barth haben deshalb eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Blausäure ausgearbeitet, welche mit einer

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0192-1 DFG

geringen Menge des Branntweins ausgeführt wird und leidlich genaue Resultate liefert.

Das Verfahren wird, wie folgt, gehandhabt:

10 ccm Branntwein werden mit 3 Tropfen einer 0,5 prozentigen Cuprisulfatlösung und mit 1,5 ccm einer frisch bereiteten Guajakharztinktur versetzt (bereitet aus 2 g Guajakharz und 100 ccm 50 prozentigem Alkohol bis zur weingelben Färbung). Man bringt die Guajaktinktur schichtend über das Kirschwasser, vermischt dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossen gehaltenen Reagenzglases und vergleicht die Bläuung schnell mit derjenigen einer Kontrolllösung. Als solche benutzt man eine Verdünnung von Bittermandelwasser von bekanntem Gehalt mit 50 prozentigem Alkohol.

XVII. Nachweis fremder Farbstoffe.

Um missfarbigen Fleischwaren ein frischeres Aussehen zu geben, oder um leicht die Farbe verändernden Fleischwaren, z. B. Cervelatwürsten, die Naturfarbe zu erhalten, werden solche mit fremden Farbstoffen versetzt. Als rote Farbstoffe kommen hierfür in Anwendung: Fuchsin, Azofarbstoffe und Karmin (Kochenillefarbstoff).

Rotes Sandelholzpulver und roter Bolus dienen zur Färbung von Schokolade; die Kiemen toter Fische werden, um ihnen den Anschein zu geben, als wären sie noch unlängst am Leben gewesen, mit sog. Saftrotstangen gefärbt. — Eiernudeln, die mit Eiern nicht in Berührung gekommen sind, sowie Maccaroni werden, um die Naturfarbe des Eigelbs nachzuahmen, mit Safran oder Kurkuma oder Auramin oder wohl auch Pikrinsäure oder Dinitrokresol gefärbt. — Butter erhält ihr geschätztes Gelb durch Versetzen mit Auszügen von Kurkuma, Saflor, Safran, Victoriagelb, Mohrrübe, Orleans u. s. w. — Rotwein wird mit Teerfarbstoffen, aber auch mit Pflanzenfarbstoffen, z. B. dem Saft der Malven, Heidelbeeren, Hollunder u. s. w., aufgefärbt.

Der Nachweis aller der genannten und anderer Farbstoffe kann den Nahrungsmittelchemiker beschäftigen und bedarf daher eines eingehenden Studiums. Es ist oft recht schwer, die Anwesenheit eines fremden Farbstoffes in Nahrungs- und Genussmitteln

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0193-7

festzustellen, aber in den meisten Fällen noch viel schwieriger, den betreffenden Farbstoff zu charakterisieren.

Im Folgenden seien einige leichter nachweisbare Farbstoffe besprochen.

Nachweis roter Farbstoffe in Fleischwaren, insbesondere in Wurst.[1])

1. Nachweis und Bestimmung des Fuchsins nach H. Fleck. Die zu untersuchende Fleischware wird hinreichend zerkleinert und so lange mit Amylalkohol digeriert, als letzterer noch gefärbt abläuft. Die filtrierten Auszüge werden auf $^1/_{10}$ ihres Volums abdestilliert, der Destillationsrückstand im Wasserbade zur Verflüchtigung des Amylalkohols eingedampft und der fettige Rückstand in Petroläther gelöst. Die erhaltene rotbraune Lösung wird mit absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) geschüttelt. Hierbei schichtet sich der Petroläther mit dem Fett über die alkoholische Fuchsinlösung. Letztere wird so oft (4 bis 5 Mal) mit Petroläther ausgeschüttelt, bis dieser keinen Rückstand von gelöstem Fett mehr hinterlässt, sodann im Scheidetrichter vorsichtig abgezogen und mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt. Das sich abscheidende Ammonsulfat wird durch Filtration der Flüssigkeit entfernt und das entfärbte oder schwach gelblich gefärbte Filtrat in einer tarierten Platin- oder Glasschale zur Trockene verdunstet. Nach Fleck werden auf diese Weise 80—85% des zur Färbung angewendeten Materials gewonnen.

2. Nachweis von Teerfarbstoffen überhaupt. Die zerkleinerte Substanz wird mit Äthyl- oder Amylalkohol ausgezogen. Ist die Lösung deutlich rot gefärbt, so ist Farbstoff verwendet worden. Die filtrierte Lösung versetzt man mit 10 ccm einer 10prozentigen Kaliumbisulfatlösung und kocht längere Zeit einen Wollfaden darin; färbt sich dieser rot, so ist die Anwesenheit eines Teerfarbstoffes erwiesen.

3. Nachweis von Karmin (Kochenillefarbstoff). Karmin findet wohl am häufigsten Verwendung zur Färbung von Würsten. Man entzieht es dem Fleisch durch Ammoniak und schlägt es durch Alaunlösung nieder.

H. Bremer ist der Ansicht, dass sich das Karmin nicht immer

[1]) Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln. I. Heft. Berlin, Julius Springer 1897.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0194-3

durch Alkohol oder Amylalkohol oder Alkohol und Glycerin ausziehen lässt. Wohl aber gelingt die Lösung durch eine schwach angesäuerte Mischung von gleichen Teilen Glycerin und Wasser. Die gelbgefärbte Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak wieder carmoisinrot. Nach vorherigem Zusatz von Alaun lässt sich aus der Lösung das Karmin mit Ammoniak fällen.

Nachweis von rotem Sandelholzpulver und rotem Bolus in Schokolade.

Der Sandelholzfarbstoff löst sich in Kalilauge mit tiefroter Farbe. Man wird daher beim Behandeln des Schokoladen- oder Cacaopulvers unter dem Mikroskop mit Kalilauge an dem Auftreten tiefroter Färbungen einen Hinweis auf das Vorhandensein von Sandelholzpulver haben. Zwecks genauerer Feststellung dienen dann die mikroskopisch zu analysierenden Strukturelemente des Sandelholzes.

Roter Bolus verrät sich durch den wesentlich erhöhten Aschengehalt des Cacaos und durch die rote Farbe der Asche.

Nachweis von Pikrinsäure (Trinitrophenol), Dinitrokresol u. s. w. in Nudeln und Maccaroni.

Nach Fleck. Man extrahiert mit Alkohol, verdampft das Filtrat und kostet den Rückstand vorsichtig. Pikrinsäure schmeckt bitter. Man erwärmt den Rückstand mit einigen ccm 10prozentiger reiner Salzsäure. Hierbei wird Pikrinsäure sogleich entfärbt, Dinitrokresol hingegen erst nach einigen Minuten. Nach dem Erkalten legt man ein Stückchen Zink in die Schale und lässt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Innerhalb zwei Stunden spätestens hat sich bei Anwesenheit von Pikrinsäure der Inhalt des Schälchens schön blau gefärbt, bei Gegenwart von Dinitrokresol hellblutrot.

Coreil verfährt zum Nachweis gelber Farbstoffe in Mehlpräparaten, wie folgt:

Der Farbstoff wird mit Alkohol ausgezogen und mit einem Teil der Lösung Wolle gefärbt. Den Rest dampft man auf dem Wasserbade ein und versetzt den Rückstand mit etwas konzentrierter Schwefelsäure. Entsteht hierbei eine blaue Färbung (die schnell vorübergeht), so liegt Safranfärbung vor. Ist die blaue Färbung

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0195-8

beständig, so kann es sich um Orleansfarbstoff handeln. Erscheint die Farbe rot, violettrot oder braungelb, so liegt Tropäolin vor. Tritt auf Zusatz von Schwefelsäure keine Färbung ein, so kann es sich um Kurkuma, Pikrinsäure, Martiusgelb handeln. Zum Nachweis von Kurkumafarbstoff versetzt man den Rückstand mit Alkali oder mit Borsäure (Braunfärbung). Pikrinsäure wird nach obiger Methode erkannt.

Nachweis sog. Teerfarbstoffe in Rotwein.

Nach den Bestimmungen des Bundesrats vom 25. Juni 1896 sollen Rotweine stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig geprüft werden. Ferner ist in dem Wein ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagenzien zu prüfen.

In dem Folgenden ist bei der Prüfung des Rotweines auf fremde Farbstoffe auf die dieses Gebiet betreffenden sichtenden Arbeiten A. Hasterlik's Bezug genommen worden.

Vergl. auch K. Windisch: Die chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin, Julius Springer. 1896.

a) Die sog. Wollprobe Arata's zur Prüfung auf Teerfarbstoffe. Man lässt 50 bis 100 ccm Rotwein 10 Minuten lang mit 5 bis 10 ccm einer 10prozentigen Kaliumsulfatlösung und 3 bis 4 Fäden weisser Wolle, die mit Alaun und Natriumacetat gebeizt ist, in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen. Die Wolle wird sodann herausgenommen und mit Wasser abgespült. Sie ist rot gefärbt, wenn der Wein einen Teerfarbstoff enthält. Zwar färbt auch Natur-Rotwein die Wolle schwach rot, doch ist diese Färbung bei weitem nicht so stark, wie die durch die Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen Farbstoff bewirkte.

Man behandelt die ausgewaschene Wolle nunmehr mit Ammoniak. Bleibt die rote Farbe der Wolle bestehen oder schlägt die Farbe in gelb um, das nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wieder in Rot übergeht, so enthält der Wein einen Teerfarbstoff. Sind Teerfarbstoffe abwesend, so wandelt sich die schwachrote Farbe der Wolle bei der Behandlung mit Ammoniak in ein schmutziges, grünliches Weiss um.

b) Bleiessigprobe. 20 ccm Rotwein werden mit 10 ccm Bleiessig versetzt, die Mischung schwach erwärmt, gut umgeschüttelt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0196-4

und die Flüssigkeit abfiltriert. Ein rotgefärbtes Filtrat ruft den Verdacht hervor, dass dem Wein Teerfarbstoffe zugesetzt sind. Allerdings geben auch sehr rot gefärbte südländische Weine ein gefärbtes Filtrat. In diesem Falle schüttelt man dieses mit Amylalkohol aus, wie unten angegeben.

c) Ausschütteln des Rotweines mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak. Man schüttelt 100 ccm Wein mit 30 ccm Äther in einem mit Glasstopfen versehenen Glascylinder von ca. 150 ccm Inhalt; andere 100 ccm Wein schüttelt man nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit 30 ccm Äther aus. Man hebt mit einer Pipette 20 ccm der ätherischen Schichten klar ab und verdampft den Äther in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden weisser Wolle. Die ätherische Lösung darf nicht filtriert werden, weil kleine Mengen Fuchsin vom Filter zurückgehalten werden können. Ist nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges des mit Ammoniak versetzten Weines der Wollfaden rot gefärbt, so enthält der Wein Teerfarbstoffe. Bei dem reinen Rotwein wird der Wollfaden durch den ätherischen Verdunstungsrückstand bräunlich missfarben gefärbt.

Nach Hasterlik lassen sich auf diese Weise Fuchsin, Safranin und Chrysoïdin nachweisen. Nicht gefärbt wird die Wolle durch Säurefuchsin (rosanilinsulfosaures Natrium) und zahlreiche Azofarbstoffe.

d) Ausschütteln des Rotweines mit Amylalkohol vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure.

Man schüttelt zu dem Zweck je 100 ccm des ursprünglichen und des mit Ammoniak, bez. Schwefelsäure versetzten Rotweines mit je 30 ccm Amylalkohol in mit Glasstopfen versehenen Glascylindern. Um die Trennung der beiden Schichten zu beschleunigen, empfiehlt sich das Gemisch zu zentrifugieren.

1) Ist der amylalkoholische Auszug des mit Ammoniak übersättigten Rotweines rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe vorhanden. Den Farbstoff prüft man näher auf sein Verhalten gegen Ammoniak und konzentrierte Schwefelsäure, dampft die Farbstofflösung ab und untersucht den Rückstand auf die einzelnen Farbstoffe.

2) Wenn der amylalkoholische Auszug des ursprünglichen Weines rot gefärbt ist, so kann es sich um Teerfarbstoffe handeln. Es ist aber zu berücksichtigen, dass auch viele junge und farbstoffreiche reine Rotweine dasselbe Verhalten zeigen. Das aus

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0197-0

echtem Rotweinfarbstoff resultierende Rot des amylalkoholischen Auszuges geht aber beim Schütteln mit Ammoniak in Blau, Blaugrün oder Grün über, während das Rot der Teerfarbstoffe hierdurch nicht verändert wird.

3) Den amylalkoholischen Auszug des mit Schwefelsäure angesäuerten Rotweines schüttelt man mit Wasser aus und prüft die wässerige Lösung mit Ammoniak wie unter 2) angegeben, auf Teerfarbstoffe.

e) Schütteln des Rotweines mit gelbem Quecksilberoxyd nach Cazeneuve. 10 ccm Rotwein werden in der Kälte mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und nach dem Absetzen durch ein 3 bis 4faches angefeuchtetes Filter filtriert. 10 ccm einer zweiten Probe Rotwein behandelt man nach einmaligem Aufkochen in gleicher Weise. Ist das Filtrat trübe und grau, so hat man nicht lange genug geschüttelt oder das Quecksilberoxyd nicht genügend sich absetzen lassen. Man muss daher den Versuch wiederholen.

Ein klares, aber gefärbtes Filtrat beweist die Anwesenheit von Teerfarbstoff. Ist das Filtrat farblos, so können trotzdem fremde Farbstoffe vorliegen, die mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen wurden. Hierzu gehören: Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Diphenylaminblau und einige andere.

Einige Farbstoffe werden auch vom Quecksilberoxyd zum Teil zurückgehalten und gehen deshalb, wenn sie nur in geringer Menge angewendet wurden, nicht in das Filtrat über. Hierzu gehören: Safranin, Chrysoïdin, Methyleosin, Rot I, Rot *NN*, Ponceau *RR*.

In das Filtrat werden übergeführt: Säurefuchsin, Bordeauxrot *B*, Roccellinrot, Purpurrot, Croceïn *BBB*, Ponceau *R,B*, Orange *R,RR,RRR*, Orange II, Tropäolin *M*, Tropäolin II, Congorot, Amaranthrot, Orseilleextrakt I, 2*B*, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur.

Nachweis von Pflanzenfarbstoffen in Rotwein.

Nachweis von Kermesfarbstoff. Dieser wird aus den Beeren der Phytolacca decandra gewonnen.

a) Nachweis durch Behandeln mit Bleiessig. Man versetzt 20 ccm Rotwein mit 5 ccm Bleiessig. Ist Kermesfarbstoff vorhanden, so entsteht ein rotvioletter Niederschlag. Bei reinem

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0198-6

Rotwein tritt ein schiefergrauer, blaugrauer oder grüner Niederschlag ein.

b) Nachweis durch Behandeln mit Alaun und Natriumkarbonat nach Macagno und Heise. Man versetzt 20 ccm Wein mit 10 ccm einer 10prozentigen Kalialaunlösung und hierauf mit so viel 10prozentiger Sodalösung, dass die Mischung neutral oder nur ganz schwach alkalisch reagiert. Hierzu sind ca. 10 ccm der Sodalösung erforderlich. Nach dem Schütteln filtriert man. Ist Kermesfarbstoff zugegen, so ist das Filtrat rot gefärbt. Die Farbstoffe des Weines, der Malve, der Heidelbeere, Kochenille werden durch Alaun und Natriumkarbonatlösung vollständig gefällt, wenn die Mischung neutral oder ganz schwach alkalisch ist. Ist sie sauer, so wird auch bei den soeben genannten Farbstoffen ein allerdings nur wenig gefärbtes Filtrat erhalten. Ähnlich dem Kermesfarbstoff verhält sich nur der Farbstoff der roten Rübe.

Mit dem rot gefärbten Filtrat kann man auch folgende Reaktionen anstellen:

1. Durch Zusatz von Kalilauge verändert sich die Farbe in Gelb.

2. Beim Versetzen der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit bleibt die rote Farbe bestehen.

3) Schüttelt man das Filtrat mit Amylalkohol, so bleibt der Amylalkohol ungefärbt.

Alle anderen Farbstoffe sind neben Rotweinfarbstoff weder auf chemischem, noch auf optischem Wege zur Zeit mit Sicherheit nachzuweisen. Das bezieht sich besonders auf den Heidelbeerfarbstoff, welcher mit dem Rotweinfarbstoff wahrscheinlich identisch ist.

Übungsbeispiele.

1. **Ein Stück Cervelatwurst** ist zu tränken
   a) mit einer schwachen Fuchsinlösung,
   b) mit einer schwachen Karminlösung.

2. **Cacaopulver, mit rotem Bolus gemischt,** ist zu analysieren.

3. **Cacaopulver wird mit rotem Sandelholzpulver versetzt.** Der Nachweis des letzteren ist auf mikrochemischem Wege zu führen.

4. **Nudeln,** mit einer Lösung von Pikrinsäure oder Dinitrokresol getränkt, sind auf den Farbstoff zu prüfen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0199-4

5. Mit Teerfarbstoffen versetzter Rotwein ist auf fremden Farbstoff zu prüfen.

6. Mit Kermesbeerenfarbstoff versetzter Rotwein ist auf die Verfälschung zu prüfen.

XVIII. Gerbstoffbestimmung.

Die Bestimmung des Gerbstoffes wird bei der Beurteilung des Weines, Thees und Kaffees zuweilen für nötig erachtet. Die hierfür in Anwendung kommenden Methoden besitzen jedoch nur eine geringe Genauigkeit. Zur Schätzung des Gerbstoffgehaltes im Weine hat der Bundesrat ein Verfahren vorgeschrieben, welches in Folgendem besteht:

In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung der Gesamtsäure einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40 prozentigen Natriumacetatlösung lässt man eine 10 prozentige Ferrichloridlösung tropfenweise so lange hinzufliessen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. 1 Tropfen der 10 prozentigen Ferrichloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

Zwecks quantitativer Bestimmung des Gerbstoffes im Wein wird zur Zeit vorzugsweise das Oxydationsverfahren von Neubauer-Löwenthal benutzt. Dasselbe beruht darauf, dass man eine Kaliumpermanganatlösung, deren Wirkungswert gegen $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure festgestellt ist, auf die Gerbstofflösung bei Gegenwart von Schwefelsäure einwirken lässt. Der Wein enthält jedoch ausser Gerbstoff noch andere Kaliumpermanganat reduzierende Substanzen, z. B. Farbstoffe, Alkohole, Ester u. s. w. Diese müssen auf geeignete Weise von dem Gerbstoff getrennt werden, damit sie nicht mit zur Bestimmung gelangen. Man bereitet den Wein zur Gerbstoffbestimmung in der Weise vor, dass man ihn zunächst auf $^1/_3$ eindampft, mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum auffüllt und die Reduktionsfähigkeit dieser Flüssigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung prüft. Hierauf scheidet man durch Behandeln eines anderen Teiles der Flüssigkeit mit Tierkohle Gerbstoff und Farbstoff ab und prüft das Filtrat ebenfalls auf seine Reduktionsfähigkeit gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Nimmt man die Differenz der ersten und

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0200-0

zweiten Titration, so bezieht sich diese Differenz auf Gerbstoff und Farbstoff. Als Indikator bei dieser Titration benutzt man eine wässerige Lösung von Indigokarmin (indigodisulfosaurem Alkali). Dieses wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung gleichfalls in der Kälte oxydiert und entfärbt, jedoch erst, nachdem die oxydierbaren Bestandteile des entgeisteten Weines ihre Reduktionswirkung beendet haben.

Zur Ausführung des Neubauer-Löwenthal'schen Verfahrens sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kaliumpermanganatlösung. Man löst 1,333 g krystallisiertes Kaliumpermanganat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.

2. Indigokarminlösung. 30 g des teigförmigen Indigokarmins werden in Wasser gelöst, die Lösung wird aufgefüllt und filtriert. Um diese Lösung vor dem Verderben zu schützen, füllt man sie in Glasflaschen von 100 ccm ab, die man mit durch Bindfaden verschnürten Korken verschliesst und bei 70° C. im Wasserbade sterilisiert.

3. $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure. Man löst 6,3 g krystallisierte Oxalsäure $\left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H_2\,O\right)$ in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.

4. Verdünnte Schwefelsäure. 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure wird nach und nach in 4 Teile Wasser eingetragen.

5. Tanninlösung. Man löst 2 g Tannin mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.

Zur Einstellung der Kaliumpermanganatlösung erwärmt man 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit 80 ccm Wasser auf ca. 60° und lässt aus einer Glashahnbürette so lange Kaliumpermanganatlösung hinzufliessen, bis eine Rotfärbung bestehen bleibt. Hierzu sind gegen 24 ccm Kaliumpermanganatlösung erforderlich. Der Stand wird notiert.

Zur Titerstellung der Indigokarminlösung werden 20 ccm dieser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure auf $^3/_4$ Liter mit Wasser verdünnt und tropfenweise mit der Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die blaue Farbe durch eine grüne in eine rein gelbe übergegangen ist.

Hierauf stellt man den Titer der Kaliumpermanganatlösung gegen die Tanninlösung ein: 20 ccm der Indigokarminlösung und 10 ccm obiger Tanninlösung verdünnt man unter Zusatz von 10 ccm

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0201-6

verdünnter Schwefelsäure mit Wasser auf $^3/_4$ Liter Flüssigkeit und titriert, wie vorher. Von den verbrauchten ccm Kaliumpermanganatlösung zieht man die Anzahl ccm ab, welche die Indigokarminlösung allein zur Entfärbung erforderte, und ermittelt so die Menge Kaliumpermanganatlösung, welche zur Oxydation von 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin notwendig sind.

Zur Bestimmung des Gerb- und Farbstoffes im Wein verfährt man nach Erledigung der vorstehenden Prüfungen, wie folgt:

a. Bestimmung der gesamten oxydierbaren Bestandteile des entgeisteten Weines.

100 ccm des Weines dampft man in einer Porzellanschale bei 70—80° C. auf dem Wasserbade bis auf ca. 35 ccm Flüssigkeit ein und verdünnt diese in einem Masskölbchen mit Wasser auf 100 ccm.

Hiervon versetzt man 10 ccm mit 20 ccm Indigokarminlösung, verdünnt in einer grossen Porzellanschale mit 1 Liter Wasser und fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach sorgfältiger Durchmischung der Flüssigkeit mit einem Glasstabe lässt man von der Kaliumpermanganatlösung tropfenweise hinzufliessen, bis die blaue Farbe durch eine grüne hindurch in eine rein gelbe übergegangen ist.

b. Bestimmung der ausser dem Gerb- und Farbstoff im Wein enthaltenen oxydierbaren Stoffe.

10 ccm des entgeisteten Weines versetzt man in einem Porzellanschälchen mit Wasser und 2 bis 3 g fein gepulverter, gereinigter (mit Salzsäure ausgekochter, ausgewaschener, geglühter und in Wasser aufbewahrter) Tierkohle und erwärmt. Hierauf filtriert man, wäscht das Filter mit so viel Wasser aus, dass das Filtrat insgesamt 1 Liter beträgt, und titriert nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung, wie vorher.

Zieht man die so erhaltene Anzahl ccm der Kaliumpermanganatlösung von der nach *a* verbrauchten Anzahl ccm ab, so bezieht sich die Differenz auf die vom Gerbstoff und Farbstoff reduzierte Menge Kaliumpermanganatlösung. Da man den Wirkungswert dieser vorher gegen Tannin eingestellt hat, so hat man nur nötig, um den Prozentgehalt des Weines an Gerbstoff und Farbstoff zu ermitteln, den gefundenen Wert mit 10 zu multiplizieren.

Nach Neubauer ist zur Oxydation von 0,04157 g Gerbstoff so viel Kaliumpermanganat erforderlich als durch 10 ccm $^1/_{10}$ Nor-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0202-2

mal-Oxalsäure reduziert wird. Zur Berechnung des Gerb- und Farbstoffes kann man sich daher nach Neubauer folgender Formel bedienen:

$$x = \frac{0{,}4157(b-c)}{a},$$

worin bedeuten: a die Anzahl ccm Kaliumpermanganatlösung, welche zur Oxydation von 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure erforderlich sind, b die Anzahl ccm Kaliumpermanganatlösung, welche durch 10 ccm des entgeisteten Weines + 20 ccm Indigokarminlösung und c die Anzahl ccm Kaliumpermanganatlösung, welche durch 10 ccm des entgeisteten und durch Tierkohle von Gerb- und Farbstoff befreiten Weines + 20 ccm Indigokarminlösung entfärbt wurden.

XIX. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Um Nahrungsmittel vor dem Verderben zu schützen, werden sie nicht gar selten mit chemischen Stoffen versetzt, deren Desinfektionskraft die Fäulnis hindert, bez. zurückhält. Oft aber sucht man auch bereits im Verderben begriffene und daher für den Organismus schädliche Nahrungsmittel durch Beifügung von Konservierungsmitteln derartig zu verändern, dass der wahre Zustand solcher Nahrungsmittel maskiert und der Käufer solcher Ware über den Wert derselben getäuscht wird. Im Säuern begriffene Milch wird mit Soda versetzt, um die Säure abzustumpfen und mit Salicylsäure oder Benzoësäure versehen, um der Thätigkeit des Bacillus acidi lactici in seiner zuckerzersetzenden Wirkung Einhalt zu thun. Fleisch, das einen fauligen Geruch angenommen, wird mit schwefligsaurem Natrium oder Kaliumpermanganatlösung oder Formaldehyd haltendem Wasser abgewaschen, Bier und Wein erfahren zwecks Konservierung Zusätze von Salicylsäure oder Saccharin u. s. w.

Die Anwendung derartiger Konservierungsmittel ist auf jeden Fall zu beanstanden, da die Gegenwart solcher Körper Täuschungen über den wahren Wert einer Ware hervorrufen kann.

Die Art des Nachweises und der Abscheidung von Konservierungsmitteln aus den einzelnen Nahrungs- und Genussmitteln richtet sich nach der Natur der letzteren, dann aber auch nach der Art des betreffenden Konservierungsmittels selbst.

In nachfolgenden Übungsbeispielen sind die Abscheidung und der Nachweis einiger Konservierungsmittel näher erörtert.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0203-8

Übungsbeispiele:

1. Nachweis von Borsäure in Milch. Vergl. Aschenbestimmung. Übungsbeispiel 5. Seite 46.

2. Bestimmung von schwefliger Säure im Wein. Man stellt sich einen Wein her, in welchem 0,15 g Natriumsulfit ($SO_3 Na_2 + 7 H_2O$) auf 100 ccm gelöst werden. Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung.[1]) Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebig'schen Kühler; an diesen schliesst sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Péligot'sche Röhre) (s. Abb. 67).

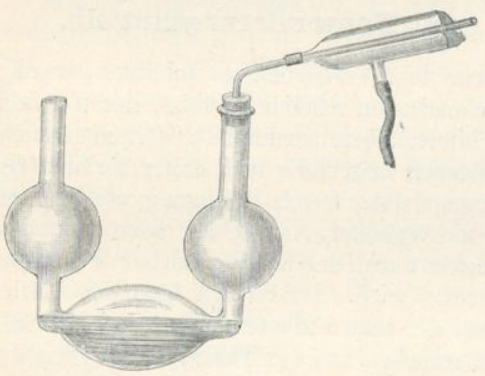


Abb. 67. Péligot'sche Röhre zum Auffangen der schwefligen Säure in Jodlösung.

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt in die Péligot'sche Röhre 50 ccm Jodlösung (dargestellt durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und lässt 100 ccm des obigen Weingemisches in den Kolben fliessen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn, unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure, zur Hälfte ab.

Man bringt hierauf die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muss, in ein Becherglas, spült die Péligot'sche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure hinzu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird auf einem aschefreien Filter gesammelt und nach bekannter Methode zur Wägung gebracht.

---

1) Vergl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. S. 133. Berlin, Verlag von Julius Springer 1896.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0204-3

Durch die Jodlösung wird die in die Péligot'sche Röhre übergeführte schweflige Säure oxydiert im Sinne folgender Gleichung:

$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2O = SO_4H_2 + 2\,HJ$$

1 Mol. $\underbrace{SO_4Ba}_{233{,}46}$ entspricht 1 Mol. $\underbrace{SO_2}_{64{,}06}$

In 0,15 g krystallisiertem Natriumsulfit sind ca. 0,038 g SO_2 enthalten. Es würden demnach ca. 0,138 g SO_4Ba zur Wägung gelangen.

3. Nachweis von Fluor in Bier nach W. Windisch. [1]) Hierzu wird ein mit einer löslichen Fluorverbindung (Fluorammonium) in geringer Menge versetztes Bier verwendet. In der Brauerei benutzt man das Fluorammonium u. a. als Zusatz zum Bier zur Haltbarmachung desselben in Mengen von $^1/_2$—2 g auf 1 Hektoliter. Zum Nachweis erhitzt man je nach der Menge des nachzuweisenden Fluors 100 ccm bis mehrere Liter des entkohlensäuerten Bieres zum Sieden und versetzt mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Der entstehende voluminöse Niederschlag, der sich schnell absetzt, enthält die grösste Menge Fluor. Man hebert die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ab und erhitzt jenen bis zum Kochen, worauf durch einen Leinwandlappen filtriert wird. Man presst alsdann den feuchten Niederschlag in dem zusammengefalteten Leinwandlappen zwischen Filtrierpapier ab, kratzt mit einem Messer ab, bringt in einen Platintiegel, trocknet mit kleiner Flamme und glüht. Nach dem Erkalten pulvert man den Rückstand im Tiegel, durchfeuchtet mit 3 Tropfen Wasser und versetzt mit 1 ccm konz. Schwefelsäure. Sofort nach dem Zusatze der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, das auf der Unterseite mit einer dünnen Wachsschicht überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhindern, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

An der Ätzwirkung der vom Wachse nicht bedeckten, also freiliegenden Schriftstellen des Glases erkennt man das Vorhandensein von Fluor.

4. Nachweis von Formaldehyd. [2]) Von Flüssigkeiten unterwirft man 100 ccm der Destillation und fängt 20—25 ccm Destillat auf. Feste Körper werden zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgezogen; von den vereinigten Auszügen destilliert man etwa $^1/_4$ Raumteil ab. In dem Destillate weist man sodann den Formaldehyd nach:

a) 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung (erhalten durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm) versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln

1) Wochenschr. f. Brauerei. 1896. Bd. 13. S. 449.

2) Siehe „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln". I. Heft. Verlag von Julius Springer. Berlin 1897.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0205-9

entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung, bez. Ausscheidung.

b) 1 Tropfen des Destillates wird mit 1 Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger verdampft, wobei charakteristische Krystalle von Hexamethylentetramin $(CH_2)_6 N_4$ hinterbleiben. Diese Verbindung giebt mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und zahlreichen anderen Substanzen charakteristisch krystallisierende Doppelverbindungen u. s. w., die man unter dem Mikroskop betrachtet (Vergleiche Romijn, Pharm. Ztg. 1895. Bd. 40 S. 407).

c) Mit Peptonlösung und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zeigt das Formaldehyd enthaltende Destillat eine Blaufärbung (Droop Richmond und Kidgell Boseley, Analyst 1895, Bd. 20 S. 154).

d) Versetzt man das Destillat mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, so färbt es sich bei Gegenwart von Formaldehyd rot.

5. Nachweis von Salicylsäure in Fleisch. Ein Stückchen Cervelatwurst ist mit 0,01 g Salicylsäure zu durchkneten und diese nachzuweisen.

Man extrahiert die Masse mit 50 prozentigem Alkohol und dampft die alkoholische Lösung mit etwas Kalkmilch auf dem Wasserbade zur Trokene. Den Rückstand rührt man mit wenig verdünnter Schwefelsäure an, so dass diese im Überschuss ist, und schüttelt die Masse mit Äther aus. Nach vorsichtigem Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade nimmt man den Rückstand mit warmem Wasser auf. Auf Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten (noch schwach gelb gefärbten) Ferrichloridlösung entsteht eine Violettfärbung.

6. Nachweis von Salicylsäure in Milch. Nach Girard. 0,05 g Salicylsäure werden in 100 ccm Milch gelöst.

100 ccm der Milch und 100 ccm Wasser von 60° C. werden mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand mit Ferrichloridlösung auf Salicylsäure geprüft.

7. Nachweis von Benzoësäure in Milch. Nach E. Meissl. 0,05 g Benzoësäure werden in 200 ccm Milch gelöst.

Die Milch wird mit einigen Tropfen Kalkwasser alkalisch gemacht, auf ein Viertel eingedunstet und unter Zusatz von etwas Gypspulver zur Trockene verdampft. Die trockene, fein gepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure im Überschuss angefeuchtet und 3 bis 4 mal mit 50 prozentigem Alkohol kalt extrahiert. Die vereinigten sauren alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten die Benzoësäure. Man erkennt sie in der neutralen, wässerigen Lösung durch Zusatz von einem Tropfen Natriumacetat und neutraler Ferrichloridlösung an dem auftretenden rötlichen Niederschlag von Ferribenzoat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0206-5

8. Nachweis von Natriumbikarbonat, bez. Natriumkarbonat in der Milch. Nach A. Hilger.

Man löst in 100 ccm Milch 0,1 g Natriumkarbonat.

50 ccm dieser Milch werden mit der fünffachen Wassermenge verdünnt und erhitzt, mit wenig Alkohol zum Gerinnen gebracht und filtriert. Das auf die Hälfte eingeengte Filtrat lässt an der alkalischen Reaktion die Gegenwart von Alkalikarbonat erkennen.

Man kann übrigens die alkalische Reaktion ebenso gut an der Milch selbst feststellen.

Auch durch die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Milchasche kann der Nachweis eines Zusatzes von Natriumkarbonat geführt werden.

9. Nachweis von Saccharin in Wein.[1]) Man löst 0,03 g Saccharin (500 mal so süss wie Zucker) in 200 ccm Wein (oder einem alkoholisch-wässerigen Kunstprodukt) auf. Zum Nachweis des zugesetzten Süssstoffes verdampft man 100 ccm dieses Weines unter Zusatz von ausgewaschenem groben Sand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1 bis 2 ccm einer 30 prozentigen Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mässiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und fährt mit dem Ausziehen fort, bis man 200 bis 250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den grössten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf.

Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft zur Trockene, mischt den Trockenrückstand mit der 4 bis 5 fachen Menge festem sulfatfreien Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden sulfatfreien Kalisalpeter ein. Man löst die weisse Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an, fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus und bringt das Baryumsulfat nach dem Trocknen und Glühen zum Wägen.

Das Saccharin oder Benzoësäuresulfinid $C_6H_4<\overset{SO_2}{CO}>NH$ wird durch die oxydierende Wirkung des Kalisalpeters bei Gegenwart von Natriumkarbonat zersetzt, indem der Sulfonrest zu Schwefelsäure, bez. Sulfat oxydiert wird.

Es entspricht daher 1 Mol. $\underbrace{SO_4Ba}_{233,46}$ 1 Mol. $\underbrace{C_6H_4<\overset{SO_2}{CO}>NH}_{183,15}$

Aus 0,03 g Saccharin werden ca. 0,038g SO_4Ba erhalten.

1) Vorschriften des Bundesrats für die chemische Untersuchung des Weines vom 25. Juni 1896.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-170640-p0207-1