

die Schwankungen in dem Gehalt an den höheren Gliedern mit niedriger Refraktions-Differenz zurückzuführen sind, so ist kein Grund dafür vorhanden, daß die Refraktions-Differenz bei Butter stärker schwanken soll, oder mit anderen Worten, daß die Refraktion der unlöslichen Fettsäuren in engeren Grenzen schwanken soll als die des Butterfettes selbst.

Recht interessant ist es auch, das Verhältnis bei Schweinefett und Kokosfett zu beobachten. Bei Schweinefett findet sich eine Refraktions-Differenz von 13,1, was der Zusammensetzung des Fettes aus den Triglyceriden der Ölsäure, der Stearinsäure und der Palmitinsäure entspricht.

Bei Kokosfett findet sich eine Refraktionsdifferenz von 16,9, die durch die Erwärmung der Fettsäuren im Dampfstrom, bis man die Hauptmenge von Capryl- und Caprinsäure ausgetrieben hat, bis auf 14,9 erniedrigt wird. Dies stimmt damit sehr gut überein, daß die nichtflüchtigen Fettsäuren des Kokosfettes eine Mischung von Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure sind, wenn man berücksichtigt, daß wegen des Einflusses der flüchtigen Säuren beim Kokosfett eine ähnliche Abnahme der Refraktions-Differenz eintritt wie bei der Butter (14,0—11,5).

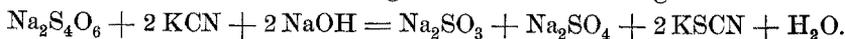
Ein neues Verfahren zum Nachweise von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln, auch bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen.

Von

A. Gutmann.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Bei Versuchen, welche ich behufs Wiedergewinnung von Quecksilber und Jod aus der von der Hübl'schen Jodzahlbestimmung abfallenden Flüssigkeit anstellte, beobachtete ich unter anderem¹⁾, daß Natriumtetrathionat mit Cyankalium bei Gegenwart von Alkalilauge in Natriumsulfit und Natriumsulfat unter Bildung von Kaliumrhodanat übergeht nach der Gleichung:



Diese Reaktion verlief beim Erwärmen quantitativ. Es war nun zu erwarten, daß auch die von H. v. Pechmann und Ph. Mank²⁾ gefundene Reaktion, nach welcher Natriumthiosulfat in wässriger Lösung mit Cyankalium zusammengebracht in Natriumsulfit verwandelt wird, während jenes in Kaliumrhodanat übergeht nach der Gleichung:



beim Erwärmen quantitativ verlief.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1905, **38**, 1728 und 1906, **39**, 509.

²⁾ H. v. Pechmann und Ph. Mank. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1895, **28**, 2375; A. Gutmann, Über den Abbau der Thiosulfate zu Sulfiten unter dem Einfluß reduzierender Salze in alkalischer Lösung. Dissertation München 1897. Dobbin, Chemik News 1898, **77**, 131.

Wie ich mich durch eine systematische Untersuchung überzeugen konnte, verläuft die Reaktion bei mäßigem Überschusse von Cyankalium beim Kochen in der Tat quantitativ. Es war nur nötig, zuerst in alkalischer Lösung das überschüssige Cyan nach Liebig und hierauf in salpetersaurer Lösung das gebildete Rhodan nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ N.-Silbernitratlösung zu bestimmen. Diese Methode hat den besonderen Vorteil, daß man auch bei Gegenwart von Sulfit direkt Thiosulfat allein bestimmen kann, ohne daß wie bei der Titration mittels Jodlösung ein Gehalt an Sulfit als Thiosulfat fälschlicherweise mitbestimmt wird. Ich werde darüber und über eine quantitative Bestimmung von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat nebeneinander, als auf rein anorganisch-analytischem Gebiete liegend, an anderer Stelle¹⁾ eingehend berichten.

Arnold und Mentzel²⁾ haben über den Nachweis von unterschwefligsauren Salzen neben schwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln gleichfalls eine Veröffentlichung gebracht. Diese gehen ebenfalls vom labilen Schwefel des Thiosulfates aus, jedoch in anderer Richtung. Sie entziehen durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi, bereitet mit Natriumamalgam, diesen labilen Schwefel dem Thiosulfat, indem sie ihn in Schwefelnatrium umwandeln, und dieses dann durch die bekannte Blauviolett färbung mit Nitroprussidnatriumlösung nachweisen. Nach den Ausführungsbestimmungen D zum Gesetze betr. die Schlachtvieh- und Fleischschau vom 3. Juni 1900 geschieht der Nachweis der unterschwefligsauren Salze bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen ungefähr in der folgenden Weise:

Der wässerige Auszug des zu prüfenden Fleisches wird durch Säure zersetzt, der entstandene Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen etwa vorhandener schwefliger Säure bezw. Schwefelsäure in Natronlauge gelöst, mit Bromwasser behandelt und mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung versetzt. Ein sofort entstehender Niederschlag von Baryumsulfat zeigt die Anwesenheit von unterschwefligsauren Salzen an.

Beim Arbeiten nach dieser Vorschrift war nun die Möglichkeit vorhanden, daß einerseits Fleisch allein schon durch seinen Eiweißgehalt oder die Anwesenheit von gewissen schwefelhaltigen Stoffen, wie Gips, ferner von Konservierungsmitteln, welche organischen Schwefel enthalten, wie Abrastol, Asaprol (β -naphtholsulfosaures Calcium), von Alumol (β -naphtholsulfosaures Aluminium) und Aluminiumsulfat einen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen vortäuschen konnte, andererseits die gleichzeitige Gegenwart von größeren Mengen von Sulfit³⁾ auf Grund der Beobachtungen von G. Aarland und W. Ostwald⁴⁾ einen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen unentdeckt lassen konnte.

¹⁾ Über eine neue titrimetrische Bestimmung von Thiosulfat, auch bei Gegenwart von Sulfit. Z. Zt. im Drucke für die Zeitschrift für analytische Chemie.

²⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 550.

³⁾ Die im Handel vorkommenden Konservierungssalze weisen meist keinen oder nur einen geringen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen neben sehr viel schwefligsauren Salzen auf, da die eigentliche Wirkung der Konservierungssalze nicht dem nur schwach konservierend wirkenden unterschwefligsauren Salze, sondern dem zur Erhaltung der roten Farbe des Fleisches dienenden und auch stärker konservierend wirkenden schwefligsauren Salze zuzuschreiben ist.

⁴⁾ G. Aarland beobachtete (Chem.-Centralbl. 1897, I, 677), daß Thiosulfatlösung nicht zersetzt wird, wenn man sie mit saurer Sulfitlösung versetzt. Die Flüssigkeit bleibt trotz stark saurer Reaktion vollkommen klar. Ein Zusatz von verd. Schwefelsäure zu einer sulfit-

Behufs Feststellung, ob die Eiweißstoffe des Fleisches allein schon oder die Gegenwart der oben genannten Konservierungsmittel einen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen vortäuschen konnten, wurden die folgenden Versuche angestellt:

50 g Fleisch, sowohl frisches Hackfleisch als auch gepökeltes Auslandsfleisch, wurden für sich allein und außerdem mit einem Zusatze von je 0,1 g Gips, Abrastol, Asaprol, Alumol und Aluminiumsulfat der Untersuchung unter genauer Einhaltung der amtlichen Anweisung unterworfen.

Zur Prüfung, ob die Gegenwart von größeren Mengen von schwefligsauren Salzen neben kleinen Mengen unterschwefligsaurer Salze den Nachweis der letzteren verhindern konnte, wurden 50 g Fleisch verschiedener Herkunft mit $\frac{1}{2}$ ccm, 1 ccm und 4 ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung je unter Zusatz der zehnfachen Menge von schwefligsaurem Salze nach der amtlichen Anweisung untersucht.

Dabei wurde das Folgende gefunden:

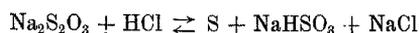
1. Die Eiweißstoffe allein, ferner die Gegenwart von Gips, Abrastol, Asaprol, Alumol und Aluminiumsulfat gaben zu keiner Bildung von Baryumsulfat Anlaß.
2. Die Gegenwart auch großer Mengen von schwefligsauren Salzen neben wenig unterschwefligsauren Salzen gestattete den Nachweis der letzteren einwandfrei, wenn nicht merklich unter 0,05 % krystallisiertes unterschwefligsaures Natrium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) dem betreffenden Fleische zugesetzt war.
3. Am Schlusse der amtlichen Vorschrift über den Nachweis von unterschwefligsauren Salzen neben schwefligsauren Salzen ist auf das sofortige Entstehen des Niederschlages von Baryumsulfat besonderes Gewicht zu legen, da auch bei Abwesenheit von unterschwefligsauren Salzen bzw. schwefligsauren Salzen mit Chlorbaryum allmählich Niederschläge eintreten.

Auf der eingangs erwähnten Bildung von Rhodankalium, bei Einwirkung von Thiosulfat auf Cyankalium, und dessen Eigenschaft, mit einer angesäuerten Eisenchloridlösung blutrotes Rhodaneisen zu bilden, habe ich einen neuen Nachweis von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungsmitteln gegründet. Die Ausführung geschieht in der folgenden Weise:

1. Nachweis von unterschwefligsauren Salzen im Fleische.

50 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in 100 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol in einem Erlenmeyer'schen Kolben durch Umrühren mit einem Glasstabe möglichst gleichmäßig verteilt und nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zum gelinden Kochen erhitzt. Nach dem vollständigen Erkalten wird abgepreßt und der

haltigen Thiosulfatlösung und Kochen bewirken ebenfalls keine Schwefelausscheidung. Von diesem Verhalten eines Thiosulfat-Sulfit-Gemisches wird auch in der Photographie häufig Gebrauch gemacht. W. Ostwald (Grundlinien der anorganischen Chemie 1900, S. 696) bestätigt diese Beobachtung. Durch die Gegenwart von Sulfiten wird die Zersetzung der Thiosulfate durch Säuren zurückgehalten oder ganz verhindert. Je mehr Sulfit vorhanden ist, um so mehr darf die Flüssigkeit angesäuert werden, ohne daß sich Schwefel ausscheidet. Die Reaktionsgleichung:



verläuft in diesem Falle von rechts nach links.

erhaltene Auszug nach Zusatz von 1—3 ccm einer 10⁰/₀-igen Cyankaliumlösung auf dem Wasserbade eingedampft, aber nicht bis zur Trockne. Man nimmt mit etwa 20 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser auf, säuert mit verdünnter Salzsäure an und versetzt das Filtrat mit etwa 2 ccm einer 10⁰/₀-igen Eisenchloridlösung. Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von unterschwefligsauren Salzen an.

2. Nachweis von unterschwefligsauren Salzen in Fetten.

50 g Fett werden unter Zusatz von 100 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser 5—10 Minuten unter fleißigem Umrühren im kochenden Wasserbade erhitzt und zum ruhigen Erkalten beiseite gestellt. Hierauf kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser noch weiter ab, wodurch das Fett fast vollständig ausgeschieden wird. Die erstarrte Fettschicht durchstößt man vorsichtig mit einem Glasstabe, filtriert die darunter befindliche alkoholisch-wässrige Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab und dampft sie mit 1—3 ccm einer 10⁰/₀-igen Cyankaliumlösung unter Zusatz von einigen Tropfen Sodalösung auf dem Wasserbade ein. Die verbleibende Flüssigkeit nimmt man mit einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Wasser auf, säuert mit verdünnter Salzsäure an und versetzt das Filtrat mit etwa 2 ccm einer 10⁰/₀-igen Eisenchloridlösung. Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von unterschwefligsauren Salzen an.

Behufs Prüfung der neuen Methode auf ihre Brauchbarkeit habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Fleisch, frisches sowohl als gepökeltes, Herzschnitzel, Leber und Fett wurden

- I. ohne Zusatz,
- II. mit einem Zusatze von 0,1 g Natriumsulfit bzw. Abrastol,
- III. mit einem Zusatze von je 3 ccm, 1 ccm und 1/2 ccm einer 1/10 N.-Lösung von unterschwefligsaurem Natrium,
- IV. mit einem Zusatze von je 3 ccm, 1 ccm und 1/2 ccm einer 1/10 N.-Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und je 0,1 g schwefligsaurem Natrium bzw. Abrastol

genau nach der oben angegebenen Vorschrift untersucht.

Dabei hat sich das Folgende ergeben:

Die unter I und II angestellten Versuche gaben niemals die für die Gegenwart von Rhodansalzen charakteristische Rotfärbung mit Eisenchloridlösung. Es trat wohl zuweilen tiefere Gelbfärbung auf, wenn Herzschnitzel, Leber oder Hackfleisch, welchem ein Zusatz von Zwiebeln gemacht war, verwendet wurden.

Die unter III und IV angestellten Versuche gaben nach Zusatz von Eisenchloridlösung die für die Rhodansalze charakteristische Rotfärbung, welche durch die Anwesenheit von schwefligsauren Salzen bzw. Sulfonsäuren nicht beeinflusst wird.

Bei der Prüfung auf die Stärke der Rotfärbung hat sich das Folgende ergeben:
3 ccm einer 1/10 N.-Thiosulfatlösung (= 0,075 g Na₂S₂O₃ + 5 H₂O) 50 g Fleisch zugesetzt und nach dem Behandeln mit Cyankalium u. s. w. auf 50 ccm verdünnt, gaben noch eine starke Blutrotfärbung, welche auch bei einer Verdünnung auf das Dreifache noch deutlich wahrnehmbar ist.

1 ccm einer 1/10 N.-Thiosulfatlösung (= 0,025 g Na₂S₂O₃ + 5 H₂O) 50 g Fleisch zugesetzt u. s. w. auf 20 ccm verdünnt, gab noch eine starke Rotfärbung, welche auch bei einer Verdünnung auf das Doppelte noch wahrnehmbar ist.

$\frac{1}{2}$ ccm einer $\frac{1}{10}$ N.-Thiosulfatlösung ($= 0,0125 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ H}_2\text{O}$) 50 g Fett zugesetzt u. s. w. auf 15 ccm verdünnt, zeigte noch eine starke Rotfärbung, welche bei einer Verdünnung auf das Doppelte noch sichtbar ist.

Eine quantitative Bestimmung von unterschwefligsauren Salzen in Nahrungs- und Genußmitteln auf Grund der obigen Reaktion ist mir trotz vieler Versuche bis jetzt nicht gelungen, da die Eiweißstoffe nicht vollständig entfernt werden können und bei Gegenwart einer auch nur geringen Menge derselben mit Silbernitrat sofort ein unlöslicher Niederschlag von Eiweißsilber entsteht, sodaß die Titration in alkalischer, cyanhaltiger Lösung nach Liebig nicht ausgeführt werden kann. Es wäre vielleicht möglich, kolorimetrisch das Rhodan nach Lunge¹⁾ zu bestimmen, indem man im Hehner'schen Cylinder — ähnlich wie bei der Bestimmung des Eisens in Abwässern — zu einer Vergleichslösung soviel $\frac{1}{10}$ N.-Rhodanlösung zugefügt, bis Farbgleichheit erreicht ist.

1) Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, S. 676 und 685.

Gehalt des Pfeffers und Kakao's an Cellulose, Lignin und Kutin.

Von

Heinrich Fincke in Münster i. W.

J. König hat in Gemeinschaft mit F. Murdfield und A. Fürstenberg¹⁾ ein Verfahren zur Bestimmung der Reincellulose, des Lignins und des Kutins der Rohfaser ausgearbeitet und weist am Schlusse seiner Abhandlung darauf hin, daß es einer Prüfung wert sei, ob z. B. bei Kakao und Pfeffer, bei denen die Schalen mitunter zu unerlaubten Beimengungen benutzt werden, zwischen Schale und Samenkern hinsichtlich des Lignin- und Kutingehaltes ein Unterschied bestehe, der vielleicht zur Feststellung der Beimengungen von Schalen dienen könne.

Ich habe daher diese Frage einer Prüfung unterzogen und zu dem Zwecke bei Pfefferschalen, schwarzem und weißem Pfeffer, sowie bei Kakao'schalen und Kakao die mit Glycerin-Schwefelsäure erhaltenen Rohfasern weiter auf ihren Gehalt an Reincellulose, Lignin und Kutin untersucht.

Bei der Bestimmung der Rohfaser wurde nach der Vorschrift, welche J. König in seinem Werke „Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“, 1906, S. 249—250 gibt — bei Kakao und Kakao'schalen unter starkem Verdünnen der Aufschließung mit Wasser, Absitzenlassen, Dekantieren etc. und unter Anwendung von Spiritus, d. h. wasserhaltigem Alkohol, zum Auswaschen —, bei der Bestimmung von Reincellulose, Lignin und Kutin nach den Angaben in dieser Zeitschrift²⁾ verfahren.

Die Ergebnisse waren folgende:

1) Diese Zeitschrift 1906, 12, 385.

2) Diese Zeitschrift 1906, 12, 387.