

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 5.

Über Carbolsäurebestimmung.

Von

L. de Koningh.

Das Journ. Soc. Chem. Ind. Januar 1889 enthält einen Artikel von Williams über Carbolsäurebestimmung. Meine Absicht war, keine Notiz davon zu nehmen; da er aber in d. Zeitschr. S. 81 erwähnt ist, so muss ich doch wohl darauf antworten, sonst würden die deutschen Collegen wohl glauben, dass unsere Methode sehr ungenau ist. Williams hat aber unsere Veröffentlichung im „Analyst“ 13 S. 194 nicht richtig verstanden. Unter Carbolsäure verstehen wir (in England) 1. das reine Präparat der Apotheken, welches 10 Proc. Wasser enthält. Wenn diese Säure mit einer gesättigten Salzlösung geschüttelt wird, so muss sie sich gar nicht lösen; nur wenn sie mehr Wasser enthält, wird ihr Volumen kleiner werden. Darum ist eine Salzlösung ein gutes Reagens für ihre Reinheit. Natürlich muss sie sich auch ganz klar lösen in der vierfachen Menge einer 10 proc. Ätznatronlauge und mit Brom einen Chlorsilber ähnlichen Niederschlag geben. 2. Käufliche Carbolsäure, welche grösstenteils aus Cresylsäure besteht. Diese, mit Salzlösung geschüttelt, muss sich gar nicht lösen; mit der vierfachen Menge einer 10 proc. Ätznatronlauge vermischt, soll sie eine klare Lösung geben. Wenn sie sich nicht ganz löst, setzt man ungefähr 10 cc Benzol dazu und kann dann das Volumen Theer ablesen. Wenn sie sehr unrein ist und hauptsächlich aus Theer besteht, kann sie kein Wasser enthalten, da dasselbe in Theer unlöslich ist, aber zuweilen enthält sie etwas Wasser mechanisch beigemischt. Man setzt nun das dreifache Volumen Benzol dazu, und wenn es kein Wasser enthält, soll es sich klar lösen. Das Williams'sche Verfahren für die Bestimmung von Carbolsäure in Carbolpulver ist wirklich ein ganz vorzügliches, aber es ist gerade dasselbe wie es von Muter und mir veröffentlicht ist, nur mit dem Unterschiede, dass Williams mit Grains statt Grammen und mit einer kleineren Menge Pulver arbeitet, seine Resultate können darum nicht so genau wie die unserigen sein.

Über die Verfälschung von Schweinefett mit Baumwollsamenoöl.

Von

Dr. A. Bujard und Dr. J. Waldbauer.

(Mittheilung aus dem städt. chem. Laboratorium Stuttgart.)

Nachdem in letzter Zeit aus verschiedenen Fachkreisen auf die in grossem Maassstabe betriebenen Verfälschungen des amerikanischen Schweineschmalzes mit Baumwollsamenoöl aufmerksam gemacht worden war (Z. 1888, 565), und da auch am hiesigen Platz nach den gemachten Erhebungen amerikanisches Schmalz in nicht unbeträchtlichen Mengen zum Verkauf gelangt, so wurden auf Veranlassung des städtischen chemischen Laboratoriums durch die Organe des Stadtpolizeiamts bei sämmtlichen Händlern, welche solches Schmalz im Grossen beziehen, Proben zur Untersuchung entnommen.

Um nun vergleichende Untersuchungen mit Baumwollsamenoöl vorzuhaben und die vorgeschlagenen Prüfungsverfahren auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit prüfen zu können, suchten wir in den Besitz von Baumwollsamenoöl zu kommen, wobei wir aber die Erfahrung machten, dass dasselbe, trotzdem jährlich ganz bedeutende Mengen des Öls eingeführt werden, von Grossdrogenhandlungen nicht zu erhalten war. Durch die Güte des Herrn Dr. Ambühl in St. Gallen, welcher sich vor kurzer Zeit ebenfalls mit der Untersuchung von amerikanischem Schmalz befasste, sowie von befreundeter Seite durch die chemische Fabrik von Barthels in Regensburg wurden uns Proben von Baumwollsamenoöl zugestellt, welche die dem Öl zukommenden Reactionen durchweg zeigten.

Bei der Untersuchung des Schmalzes wurden folgende Verfahren angewendet: Bechi-Hehner'sche Silbernitratprobe. Zunächst wurde das Schmalz im Wasserbad-trockenschränke bis zum Klarwerden im geschmolzenen Zustand erhalten und dann filtrirt. 10 cc des filtrirten Schmalzes wurden nun mit dem halben Volum einer aus 1 g salpetersaurem Silber, 200 g Alkohol, 40 g Äther und etwa 0,1 g Salpetersäure bestehenden Lösung vermischt und im Wasserbad $\frac{1}{4}$ Stunde hindurch unter wiederholtem

Umschütteln erhitzt, wobei die Mischungen mit Baumwollsamenöl je nach dem Gehalt an letzterem eine theils mehr oder weniger starke rothbraune bis braune, theils eine schwarze Farbe annahmen. Reines Schweineschmalz, welches im Laboratorium durch Auslassen von Bauchlappen und Speck selbst gewonnen wurde, blieb unverändert, ebenso verhielten sich andere Öle, wie Mohnöl, Oliven- und Sesamöl gegen die Silberlösung indifferent.

Als weiteres Prüfungsverfahren wurde die von Labiche angegebene Reaction angewendet. Derselbe beobachtet die gelben Färbungen, welche man beim Behandeln des Schmalzes mit Bleiacetat und Ammoniak erhält. Es wurden 25 g des geschmolzenen klaren Fettes mit 25 cc einer auf etwa 35° erwärmeden Lösung von neutralem essigsaurem Blei (50 g Bleiacetat und 100 cc Wasser) versetzt, und nach Zugabe von 5 cc Ammoniak gut durch einander gemischt, bis sich eine gleichmässige Emulsion gebildet hatte. Mischungen aus Schmalz und Baumwollsamenöl zeigten schon nach kurzer Zeit eine gelbrothe Färbung, welche nach eintägigem Stehenlassen intensiver wird. Mohnöl, Rapsöl, Sesamöl, reines Schweineschmalz blieben mehrere Tage hindurch vollständig unverändert.

Mit der Bechi'schen Silberprobe, sowie mit der Labiche'schen Bleiacetatreaction ist der Nachweis des Baumwollsamenöls sehr leicht zu führen. Die Reaction Maumené's, welcher den Erhitzungsgrad beim Vermischen des Öls, bez. des Schmalzgemisches mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet und hierdurch sogar zur quantitativen Bestimmung gelangen will, ist als Hilfsmethode zum qualitativen Nachweis zu gebrauchen, es kann jedoch unserer Ansicht nach aus den sich ergebenden Temperaturunterschieden auf nicht einmal annähernde Mischungsverhältnisse des Öls mit Schmalz geschlossen werden.

Auch die colorimetrische Bestimmung mit der Silbernitratprobe führt zu ganz unsicheren Resultaten, denn die nach dieser Richtung hin vorgenommenen zahlreichen Versuche zeigten, dass bei Anwendung gleicher Mengen desselben Schmalzgemisches und des Reagens die durch die Reduction hervorgerufenen Färbungen unter sich erheblich verschieden waren.

Besseren Aufschluss über die Zusammensetzung der mit Baumwollsamenöl gefälschten Schmalzmischungen erhält man bei Anwendung der Hübl'schen Jodadditionsmethode, aus dem bedeutenden Unterschied, welchen Schweineschmalz und Baumwoll-

samenöl im Jodabsorptionsvermögen zeigen, Amerikanisches Schmalz absorbirt nach R. Williams (Z. 1888 426) 60 bis 62 Proc. Jod, Baumwollsamenöl nach E. W. T. Jones (Anal. 1888 S. 170) 105 bis 110 Jod. Eigene Bestimmungen der Jodzahl lieferten Zahlen, welche mit den vorstehenden übereinstimmten, denn wir fanden für unverfälschtes amerikanisches Schmalz 61 und 62 Proc., für Baumwollsamenöl 105,3 und 111 Proc. Jod. Reines selbst ausgelassenes Schweineschmalz verbrauchte 56 Proc. Jod. Die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung wurde mit Hülfe von Mischungen bekannter Zusammensetzung controlirt und wurden hierbei folgende Resultate erhalten:

Mischung, an Baumwollsamenöl enthaltend:	Baumwollsamenöl berechnet	
	Proc.	Proc.
50	erforderte 81,6	46,5
25	- 68	22
12,5	- 61,72	10,5

Aus der Jodzahl wurde der Gehalt an Baumwollsamenöl nach der von E. W. T. Jones angegebenen Formel unter Einsetzung der von uns gefundenen Jodzahlen für Schweineschmalz (56) und Baumwollsamenöl (111) berechnet.

Jones gibt zur Berechnung des Baumwollsamenölgehaltes folgende Formel an:

$$100 \left(\frac{\text{absorb. Jod} - 60}{45} \right)$$

wobei die Zahl 45 die Differenz zwischen der Jodzahl des Baumwollsamenöls (105) und der des amerikanischen Schweinefettes (60) ist.

Doch auch dieses Verfahren wird hinfällig, wenn das Schmalz einen Zusatz von Rindsstearin erhält, dessen Jodzahl von Williams zu 21 Proc. gefunden wurde. Es liegt auf der Hand, dass bei solchen, aus Schmalz, Stearin und Baumwollsamenöl bestehenden Fabrikaten Jodzahlen erhalten werden können, welche nicht viel höher sind, als die Jodzahl des Schmalzes. Wird durch eine solche Probe bei niederer Jodabsorption Silbernitrat stark reducirt, so lässt dies auf Mischungen mit Rindsstearin oder andern Fetten mit sehr niederer Jodzahl und Baumwollsamenöl schliessen. Ein wirklich brauchbares Verfahren zur quantitativen Bestimmung existirt bis jetzt nicht, doch lässt sich mit Hülfe der Jodadditionsmethode wenigstens ein Schluss auf die Grösse der Verfälschung ziehen, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass Schweineschmalz, welches Silbernitrat reducirt und über 66 Proc. Jod absorbirt, mit Baumwollsamenöl verfälscht ist.

Von den 42 von uns untersuchten Proben

waren 34 verfälscht. Der Jodverbrauch schwankte zwischen 67 und 84 Proc., was der Berechnung nach unter Zugrundlegung der Jodzahlen echten Schmalzes (60) und des Baumwollsamenöls (105) (ohne Berücksichtigung eines Steariuzusatzes) 19 bis 53 Proc. Baumwollsamenöl ergibt.

Zum Schlusse erlauben wir uns noch auf die Schritte aufmerksam zu machen, welche die hiesige Polizeibehörde zur Steuerung dieses Betrugs thun wird. Zunächst werden die Händler gewarnt, das Publikum durch amtliche Bekanntmachung mit der Zusammensetzung des Schmalzes bekannt gemacht und erst nach Verlauf einiger Zeit weitere Proben zur Untersuchung entnommen, und wenn diese verfälscht, die Resultate der Staatsanwaltschaft übergeben; es dürfte dann interessant sein zu erfahren, welche Stellung die Gerichtsbehörde dieser neuen Fälschung gegenüber einnimmt.

Stuttgart, den 15. Februar 1889.

Über den Kupfergehalt von Essiggurken.

Von

Dr. M. Wesener.

Die Erkrankung eines 11 jährigen Kindes liess die Vermuthung aufkommen, dass die selbe von dem Genuss eingemachter Essiggurken herrühre.

Ich nahm daher Veranlassung, dieselben einer Untersuchung auf giftige Stoffe zu unterziehen und dabei besonders auf einen etwaigen Gehalt an Kupfer Rücksicht zu nehmen.

Die fraglichen Gurken waren in einem Glasgefasse, verschlossen mit einem Glasdeckel, aufbewahrt, und fielen äusserlich schon durch eine unnatürliche hellgrüne Farbe auf. Bei der nachfolgenden Analyse stellte sich nun heraus, dass die oberflächlich mit Fliesspapier abgetrockneten Gurken einen Gehalt von 0,0036 Proc. CuO hatten.

Der Aschengehalt betrug 2,06 Proc.

Der Wassergehalt 93,87 -

Es waren also in den Gurken, auf Trockensubstanz berechnet, die für ein Genussmittel wohl jedenfalls zu beanstandende Menge von 0,058 Proc. CuO vorhanden. Merkwürdigerweise konnte in dem Essig, worin die Gurken aufbewahrt wurden, kein Kupfer nachgewiesen werden.

Eine andere im Handel in kleinen grünen und eckigen Gläsern vorkommende Sorte von Essiggurken hatte ein gelblich grünes Aussehen und bei einer vorgenommenen

Untersuchung konnten auch dort deutliche Spuren von Kupfer nachgewiesen werden. Wegen des geringen Kupfergehaltes fand jedoch keine quantitative Bestimmung des selben statt.

In einer dritten Sorte von eingemachten Gurken, bei welchen nachweisbar beim Einmachen jede Verwendung von kupfernen Gegenständen ausgeschlossen war, konnte kein Kupfer nachgewiesen werden.

Laboratorium der agriculturchem. Versuchsstat. Münster.

Sogenannter Congo-Kaffee.

Von

Dr. E. Fricke,

I. Assistenten der Versuchsstation Münster i. W.

Unter der Bezeichnung Congo-Kaffee wurde von einem Grosshändler der Versuchsstation Münster ein geröstetes, gröslich gemahlenes Pulver vom Aussehen des gebrannten Kaffeemehles zur Untersuchung eingesandt.

Ein aus der Probe hergestellter Aufguss von 25 g auf 200 cc Flüssigkeit theilte mit echtem Kaffeeaufguss den brenzlichen Geruch, unterschied sich aber von diesem durch seinen äusserst herben, adstringirenden Geschmack.

Eine nach zwei verschiedenen Verfahren vorgenommene Coffeinbestimmung ergab die gänzliche Abwesenheit eines krystallisirbaren organischen Körpers bez. Alkaloides. Es konnte somit von einem Samen der *Coffea arabica* gar keine Rede sein.

Die Analyse ergab folgende proc. Zusammensetzung:

wasserfrei ber.:

Wasser	4,22	
Protein	27,06	28,25
Fett	1,19	1,24
Holzfaser	19,28	20,29
Gerbsäure	0,63	0,66
Zucker u. Dextrin	3,25	3,39
Stärke etc.	39,74	41,49
Asche	4,63	4,83

Die Asche enthielt in Procenten derselben: 26,35 Proc. P_2O_5 , 48,60 Proc. K_2O , 6,26 Proc. CaO und 8,42 Proc. MgO. Die Probe lieferte 21,55 Proc. wässerigen Extract, wovon 3,43 Proc. Mineralstoffe.

Die Identifizierung der untersuchten Substanz mit einem bekannten Surrogat machte einige Schwierigkeiten, zumal charakteristische Zellen und Stärkekörner von irgend welcher Ähnlichkeit mit denen gewöhnlicher Verfälschungen nicht zu entdecken waren.