

	Angewandt	Gefunden
1. Fe_2O_3	0,042 g	0,046 g
Al_2O_3	0,099	0,095
Cr_2O_3	0,100	0,104
2. Fe_2O_3	0,180	0,182
Al_2O_3	0,0582	0,0584
Cr_2O_3	0,1714	0,1708
3. Fe_2O_3	0,072	0,072
Al_2O_3	0,029	0,0293
Cr_2O_3	0,070	0,0708

Chemische Fabrik Dieuze.

Mittheilungen aus dem städtischen chemischen Laboratorium Stuttgart.

Von dem Vorstand Dr. A. Klinger und dem I. Assistenten Dr. A. Bujard.

Über die Canaigrewurzel, ein neues Gerbmateriale und über Gerbstoffbestimmungen.

Im Monat Februar d. J. (vergl. S. 321 d. Z. württemb. Bezirksverein) hatten wir den Gerbstoffgehalt in Proben dieser Wurzel zu bestimmen. Wir erhielten die Proben theils in frischen, theils in mehr oder weniger ausgetrockneten Proben.

Da nun gerade in jüngster Zeit diesem amerikanischen Gerbmittel grössere Beachtung geschenkt wird, so glauben wir, unsere Untersuchungsergebnisse und Beobachtungen, sowie das uns durch die Güte des Herrn Prof. Dr. v. Ahles, an der technischen Hochschule hier, aus der sehr spärlichen Litteratur be-

tief sandigen, sonst wenig ausnutzbaren Boden liebt. Die Wurzeln stellen bataten-ähnliche Knollen mit tiefgefurchter, dunkelrothbrauner Schale dar und haben ein citrongelbes, mit fortschreitendem Trocknen rothbraun werdendes Fleisch und einen krapp-ähnlichen Geruch. Nach Hilgard (Californ. Staatsuniversität) hat die bei 100° getrocknete Wurzel 38,4 Proc. Gerbstoff.

Es ist nun nicht angegeben, nach welcher Methode der Gerbstoffgehalt bestimmt worden ist. Nach Eitner wurde im günstigsten Entwicklungsstadium der Wurzel deren Gerbstoffgehalt bis zu 28 Proc. gefunden. Auch dieser macht keine Angaben über die angewandte Methode.

Wir fanden den Wassergehalt von frischen, d. h. noch vollständig saftigen Wurzeln mit citronengelbem Fleisch zu 61,08 Proc., während die Gerbstoffbestimmung in der bei 100° getrockneten Wurzel

nach Löwenthal	33,62 Proc.
- Gantter	42,14 -
- der gew.-anal. Methode	40,80 -

ergab.

Die Untersuchung dieser Wurzel gab uns Veranlassung, auch die von Gantter empfohlene Methode anzuwenden (d. Z. 1889) und dieselbe auch auf einige bekanntere Gerbmittel auszudehnen. Es wurden ausser der Canaigrewurzel Proben von Eichenrinde, Valonia und Mirobalanen untersucht und nach den verschiedenen Methoden folgende Resultate erhalten: 100 Theile der bei 100° getrockneten Substanz ergaben in Procenten:

	nach Löwenthal	Gew.-analyt. Methode	nach Gantter	Bei Vernachlässigung des Hautfiltrats nach Gantters Methode erhalten	daber zu viel.
Eichenrinde	7,28	9,20	9,50	14,50	+ 5,0
Valonia I	25,32	35,60	34,79	38,50	+ 3,71
Valonia II	22,55	26,40	25,08	—	—
Mirobalanen	22,14	24,40	22,12	38,20	+ 16,08
Canaigre	33,62	40,80	42,14	47,13	+ 4,99

kannt Gewordene veröffentlichen zu dürfen, und zwar um so eher, als nach Eitner, welcher im Gerber 1891 S. 109 das Gerbmateriale und die Ergebnisse praktischer Versuche mit demselben beschreibt, die Waare schon im Handel anzutreffen ist.

Die Canaigrewurzel wurde bisher von den Gerbern in Texas gebraucht und führt dort auch den Namen „Tanners Dock of Texas“ (texicanischer Gerberampfer). Die Stammpflanze ist nach Semler (Trop. Agricultur, San Francisco 1888) eine Polygonacee und zwar Rumex hymenosepalus, die vorzugsweise in Neu-Mexico, Arizona und Süd-Californien wild wächst und die, was für Anpflanzungszwecke sehr günstig ist, einen

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung ersichtlich ist, stimmen die in den verschiedenen Gerbmitteln nach Gantter ermittelten Zahlen mit den durch die Gewichtsanalyse erhaltenen zwar nicht ganz überein, doch kommen sie denselben sehr nahe, während die in der Eichenrinde ermittelten Zahlen — und für diese allein empfiehlt Gantter die Methode — für die Praxis hinreichend übereinstimmen. In der Zusammenstellung führten wir ferner die Zahlen auf, welche unter Vernachlässigung des Permanganatverbrauchs für das Hautfiltrat als Gerbstoffprocente erhalten worden sind.

Gantter sagt zwar in seiner Abhand-

lung (d. Z. 1889), dass man selbstverständlich noch eine zweite Probe des Rindenauszuges auch nach der Fällung mit Hautpulver in der von ihm angegebenen Weise titrieren und den Chamäleonverbrauch in Rechnung nehmen müsse, derselbe sei jedoch in der Regel so gering, dass er bei der Gerbstoffbestimmung für technische Zwecke vernachlässigt werden könne. Nach unseren Versuchen haben wir aber bei Vernachlässigung des Hautfiltrats eine so grosse Differenz erhalten (+ 5 Proc.), dass es unseres Erachtens durchaus erforderlich ist, den Chamäleonverbrauch des Hautfiltrats in Rechnung zu nehmen.

Auch das Hautpulver für sich allein ist stets durch einen blinden Versuch bezüglich des Permanganatverbrauchs zu prüfen, denn hieraus kann sich eine Fehlerquelle ergeben, welche die Resultate zu niedrig ausfallen lassen würde. Das von uns verwendete Hautpulver — von H. Trommsdorff in Erfurt — in bekannter Weise behandelt, verbrauchte für 10 cc Filtrat 1,8 cc der Gantter'schen Chamäleonlösung.

Die von Gantter empfohlene Methode war schon mehrfach Gegenstand der vergleichenden Prüfung. J. v. Schröder und J. Pässler (d. Z. 1890, 661) haben nicht nur die Methode auf Eichenrinde angewandt, sondern auch wie wir auf andere Gerbmittel ausgedehnt, jedoch mit Berücksichtigung eines Reactionsfactors für das Chamäleon, welchen sie unter Benutzung der auf gewichtsanalytisch erhaltenem Wege gefundenen Resultate empirisch für jede Gerbstoffart bestimmten. Sie kommen dabei zu dem Schluss, dass die Methode eine recht brauchbare sei und dass sie ganz besonders bei gerbstoffreichen Materialien besser zum Ziele führe als die Löwenthal'sche Methode. Absolut richtige Zahlen gäbe aber die Methode ebensowenig, wenn dieselben auch von den durch die Gewichtsanalyse ermittelten Zahlen nicht so abweichen, als dies beim Verfahren nach Löwenthal der Fall sei.

Sonach sei in streitigen Fällen die gewichtsanalytische Methode als die ausschlaggebende zu betrachten, neben ihr aber seien je nach Lage der Umstände sowohl die Gantter'sche als auch die Löwenthal'sche Methode durchaus brauchbar.

Zu ähnlichen Schlüssen gelangten auch wir. Ein Vorzug der Methode ist jedoch der, dass die Art des Arbeitens nicht so sehr in Betracht kommt, wie bei der Löwenthal'schen Methode. Dies zeigten unsere, in dieser Richtung vorgenommenen zahlreichen Versuche, indem die Gerbstoffbestimmungen in der verschiedensten Concentration

der Auszüge unter gegenseitiger Controle vorgenommen wurden, wobei stets übereinstimmende Zahlen erhalten worden sind.

Nach Procter (Z. anal. 1890, 466), welcher die Gantter'sche Methode ebenfalls studirt hat, soll die Menge und Concentration der angewandten Schwefelsäure eine grössere Fehlerquelle ergeben. Dies fanden wir nur bedingungsweise richtig. Gantter schreibt vor, 10 cc Schwefelsäure zu verwenden, wobei er allerdings unterlassen hat, die Concentration der von ihm verwendeten Säure anzugeben. Wir haben verdünnte Schwefelsäure (1:4) zu unseren Bestimmungen verwandt und glauben hierbei keinen Fehler begangen zu haben. Was nun die von Procter angegebenen Fehlerquellen betrifft, so haben 20 cc, 25 cc und 30 cc, wie die vom II. Assistenten Dr. Baier in dieser Richtung angestellten Versuche bewiesen haben, das Endresultat bis zu 2 Proc. (als erhaltene Gerbstoffprocente ausgedrückt) erhöht. Grössere Mengen von der Säure, 40 cc und 50 cc, haben dagegen das letzterhaltene Resultat nicht merklich mehr beeinflusst.

Bezüglich des Chamäleonverbrauches bei einem und demselben Rindenauszug findet Procter Differenzen, die bis zu 2,2 cc Permanganat schwankten und führt als weiteren Mangel der Methode auf, dass beim Titrieren nach Gantter etwaige gelatinöse Bestandtheile des Hautpulvers von ganz merklicher Einwirkung auf das Kaliumpermanganat seien, während dies beim Titrieren nach Löwenthal nicht der Fall sei. Dies ist richtig, allein der Fehler wird durch Vornahme des blinden Versuches und durch Abrechnung der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon ausgeglichen. Was den wechselnden Kaliumpermanganatverbrauch bei ein und demselben Rindenauszug anbetrifft, so können wir die Angaben Procter's nicht bestätigen, denn bei unseren Versuchen haben wir stets gut übereinstimmende Zahlen erhalten.

2. Über die Bestimmung von Citronensäure in Wein.

Vor längerer Zeit war im Laboratorium ein Wein zu untersuchen, bei dem im Verlauf der Analyse der Verdacht einer Beimischung von Citronensäure entstand. Es wurde nun dementsprechend der Wein nach dem von Nessler und Barth angegebenen Verfahren (Z. anal. 21, 61) auf Citronensäure geprüft und auch genau nach diesem Verfahren schliesslich ein Niederschlag erhalten, welcher als citronensaurer Kalk angesprochen werden musste. Zur Sicherheit

wurde jedoch eine Identitätsreaction angestellt, darauf beruhend, dass eine wässrige Lösung von citronensaurem Kalk, mit einer genügenden Menge Chlorammonium und wenig Ammoniak versetzt, nach anhaltendem Kochen das Kalksalz abscheidet. Das aus dem Wein nach der Nessler-Barth'schen Methode erhaltene Kalksalz, in dieser Weise behandelt, wurde aber beim Kochen nicht abgeschieden, und es wurde, wie es sich bei der Analyse des erhaltenen Kalksalzes herausstellte, nicht ein citronensaures Kalksalz, sondern das äpfelsaure Salz erhalten. Da das Verfahren z. B. auch in Königs Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel und in anderen Handbüchern aufgenommen ist, so war es von Interesse, der Sache etwas näher zu treten und das Verhalten des äpfelsauren und citronensauren Kalkes, jedes für sich als auch in Mischungen zu prüfen. Laut Vorschrift wurde eine Lösung von äpfelsaurem Kalk mit etwas Essigsäure versetzt, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, wobei nur ein kleiner Theil des Rückstandes in Lösung ging. Der ungelöst gebliebene krystallinische Rückstand wurde, nachdem er mit kochendem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet worden war, wie auch vorauszusehen, als wasserfreier äpfelsaurer Kalk erkannt. Der äpfelsaure Kalk verhält sich also genau so wie der citronensaure Kalk. Von dem Verhalten einer nahezu neutralisirten Lösung von äpfelsaurem Kalk, beim Kochen sich als sehr schwer lösliches wasserfreies Salz auszuschcheiden, wird übrigens bei der Gewinnung der Äpfelsäure aus dem Saft der Vogelbeeren Gebrauch gemacht, und auch im neuen Handwörterbuch für Chemie ist unter den Calciumsalzen der Äpfelsäure erwähnt, dass sich beim längeren Kochen einer nicht zu verdünnten Lösung von äpfelsaurem Kalk wasserfreies Kalksalz abscheidet.

Bei diesem gleichen Verhalten der beiden Kalksalze ist somit nach der mehrgenannten Methode eine Trennung beider Salze nicht möglich und überdies kann der citronensaure Kalk mit äpfelsaurem Kalk verwechselt werden. Es empfiehlt sich daher, um sich vor Täuschungen zu bewahren, folgenden Weg zur Abscheidung des Kalksalzes einzuschlagen:

Mindestens 250 cc Wein werden nahezu auf etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und die mit essigsäurem Kali versetzte, stark mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit zur Abscheidung der Weinsäure mit dem doppelten Volumen starken Alkohols vermischt. Nach etwa 24 Stunden wird abfiltrirt und der Rückstand mit einigen

Cubikcentimetern verdünnten Weingeistes nachgespült, um etwa ausgeschiedene Spuren von citronensaurem Kali wieder in Lösung zu bringen. Das Filtrat wird sodann mit basisch essigsäurem Blei (Bleissig) gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und hierauf in bekannter Weise mittels Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Das Filtrat vom Schwefelblei wird sodann ziemlich weit eingedampft, mit sehr verdünnter Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und nach einigen Stunden vom Niederschlag (Phosphorsäure und Spuren von etwa noch vorhandener Weinsäure als Kalksalze enthaltend) abfiltrirt. Das mit etwas Essigsäure angesäuerte Filtrat wird nun zur Trockene eingedampft und der Abdampfungsrückstand mit heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure aufgenommen, sodann noch etwas Chlorammonium zugefügt, mit Ammoniak schwach übersättigt und anhaltend gekocht. Entsteht jetzt ein Niederschlag, so kann er nur von citronensaurem Kalk herrühren, da bekanntlich eine Lösung von äpfelsaurem Kalk, mit Chlorammonium versetzt, beim Kochen nicht verändert wird.

3. Zum Nachweis von Cochenillepräparaten in gefärbten Würsten.

In den vergangenen Monaten hatten wir eine grosse Anzahl von Braunschweiger Würsten (Dauerwürsten) auf künstliche Färbung zu untersuchen, wobei es sich ergeben hat, dass mehrere Sorten derselben mit einem Cochenillepräparat gefärbt waren. Eine dieser Dauerwürste war als mit Alizarin gefärbt bezeichnet worden. Wir suchten den Farbstoff wie üblich zunächst mit Alkohol auszuziehen, hatten dabei aber nur wenig Erfolg, sofern beim Auskochen mit Alkohol auch nach Zusatz von Ammoniak entweder gar nicht gefärbte oder nicht deutlich gefärbte Auszüge erhalten worden sind. Wir suchten daher nach einem geeigneten Lösungsmittel für Alizarin und fanden auch in irgend einem Buch eine Angabe, dass Glycerin ein vorzügliches Lösungsmittel für Alizarin sei. Wir kochten nun eine Probe der Wurst im Wasserbad mit verdünntem Glycerin aus und siehe da, es wurde, als nach dem Erkalten abfiltrirt war, eine schön roth gefärbte, vollkommen klare Lösung erhalten, aber der Farbstoff war, wie die weitere Untersuchung ergab, kein Alizarin, sondern ein Cochenillepräparat, wie dies auch später von dem Fabrikanten der Wurst zugegeben wurde und der des Weiteren erklärte, dass ganz allgemein die Würste mit Carmin gefärbt werden.

Das durch diesen Zufall gefundene Verfahren zum Ausziehen von Cochenillepräparaten aus Würsten haben wir nun bei der Untersuchung einer grossen Anzahl solcher Dauerwürste, wie sog. Braunschweigerwurst, Salami, mit gutem Erfolg angewandt. Hierbei sind wir auf folgende Weise verfahren:

20 g der feingeschnittenen Wurst werden mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Glycerin im Wasserbad ausgekocht, wobei man, wenn ein Cochenillefarbstoff vorhanden ist, schon nach kurzer Zeit eine deutlich roth gefärbte Lösung erhält. Bei Abwesenheit dieser Farbe wird das Glycerin gar nicht oder höchstens gelblich gefärbt. Nach dem Erkalten wird abfiltrirt und wenn nur geringe Mengen Farbstoff gelöst sind, das Verfahren mit weiteren 20 g Wurst mit dem erhaltenen Filtrat wiederholt. Die vollkommen klare und, was ganz besonders von Werth ist, fettfreie, mehr oder weniger stark roth gefärbte Glycerinlösung kann nun meistens direct spectroscopisch untersucht werden, wobei die für Carminpräparate charakteristischen Absorptionsbänder in allen Fällen deutlich zu erkennen sind, oder es kann aus dieser Lösung in bekannter Weise der Carminlack gefällt werden. Dieser wird dann auf einem Filterchen gesammelt und in wenig Weinsäure gelöst. Man erhält so eine ganz concentrirte Lösung des Farbstoffes, mit welcher die üblichen Reactionen vorgenommen werden können.

Dieses einfache und rasch zum Ziel führende Mittel zum Nachweis der Cochenillepräparate in Würsten glaubten wir unseren Fachgenossen nicht vorenthalten zu sollen.

Ein Beitrag zur Beurtheilung gemahlener Pfeffers.

Von

Heinrich Trillich.

Die freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie hat in ihrer vorjährigen Berathung bekanntlich beschlossen, als höchste Grenzzahl des Aschengehaltes von schwarzem Pfeffer bei Beurtheilung marktfähiger Waare 6,5 Proc. Asche und 2,0 Proc. in Salzsäure Unlösliches (Sand), aufluftrockene Waare bezogen, festzustellen.

Es ist in den vielen über diesen Gegenstand gepflogenen Verhandlungen nun bisher ein Punkt ganz unberücksichtigt geblieben, nämlich die Gewürzmüllerei im Grossen.

In der von mir geleiteten Anlage befindet sich auch eine grosse Gewürzmühle und in derselben ein eigener Mahlstuhl für Pfeffer. Ich nahm Gelegenheit, das Verhalten einzelner Pfeffersorten beim Mahlen genau zu verfolgen, und dürften die erhaltenen Resultate nicht unwichtig für die Beurtheilung des im Handel vorkommenden gemahlener Pfeffers sein.

Der erwähnte Mahlstuhl besteht aus zwei gerippten, sich gegeneinander bewegendes Stahlwalzen, denen eine Holzgosse mit Zuführungswalze den ganzen Pfeffer oder das Mahlgut zuführt. Der zerdrückte Pfeffer gelangt durch einen Elevator in das im dritten Stockwerk stehende Schüttelsieb mit Besspannung No. 11, wo der Pfeffer abgesiebt, und von wo das feine Absiebseil in ein Fass, das nicht durch das Sieb gehende wieder auf die Walzen geführt wird. Um den Pfeffer nahezu völlig in ein feines Pulver zu verwandeln, ist oft ein 10maliger Umlauf nöthig; das auch dann noch nicht durch das Sieb gehende Mahlgut lässt sich auf den Walzen nicht weiter zerkleinern und kommt auf eine Schrotmühle, dann noch einmal auf das Sieb.

Man erhält auf diese Art bis zu 12 verschiedene Sorten gemahlener und gesiebten Pfeffer, die in ihrem äusseren Ansehen sich wesentlich unterscheiden. Das 1. und 2. Absiebseil zeigt eine ziemlich gleichmässige Vertheilung der schwarzen (Schalen-) und weissen (Innen-)Theile, dann wird das Product immer heller, bis dann eine Umkehr stattfindet und wieder ein dunkleres Product entfällt, das endlich ganz grauschwarz ist und einen ebensolchen, meist aus Schalen-theilchen zusammengesetzten Rückstand lässt.

Das Resultat einer Mahlung im Grossen sind somit 3 bis 5 ganz verschiedenartige Producte.

Um ein einheitliches Product zu erzielen, müssen diese einzelnen Mahlproducte wieder gut miteinander vermischt werden, was in der erwähnten Anlage in einem viereckigen Kasten geschieht, in welchem eine horizontale Scheibe das aus 4 Zuläufen darauf fallende Mahlgut durcheinander wirbelt.

Es war zu erwarten, dass die verschiedenen Mahlproducte auch einen verschiedenartigen Aschen- und Sandgehalt aufweisen würden. Ich lasse nachstehend 2 zu diesem Zweck angestellte Versuchsreihen folgen.

Zur ersten Versuchsreihe diente ein Ia Singapore-Pfeffer. Derselbe enthielt in 1000 g:

0,275 g Staub, darin 0,080 g Asche (29 Proc.)	
4,980 - Stiele, - 0,655 - (13,1 -)	
keine - Steine.	

Die Pfefferkörner enthielten 3,54 Proc. Asche und 0,09 Proc. Sand.