

Fällung wurde mit chlorammon- und schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen. Die Lösung des noch feuchten Niederschlags in verdünnter Salzsäure wurde erhitzt und zur Oxydation des Eisens mit Salpetersäure versetzt. Eisen und Aluminium wurden sodann in schwach essigsaurer Lösung basisch gefällt und aus dem Filtrat das Zink (um es ganz frei von Calcium zu erhalten) mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung abgeschieden. Das Schwefelzink wurde wieder in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung durch Erwärmen von Schwefelwasserstoff befreit und das Zink aus ihr heiß mit Natriumcarbonat gefällt.

10 l Wasser lieferten 0,0672 g ZnO = 0,0540 g Zn (Dr. Grohmann),

20 „ „ „ 0,1200 g ZnO = 0,0960 g Zn (Dr. Reischle).

Gemäß seiner Entnahme aus der hiesigen Keupergegend besitzt das Wasser einen hohen Härtegrad und enthält es viel Gips sowie ziemlich viel Chlor, im übrigen ist es normal. Das Wasser entstammt der städtischen Leitung und ist das hier in Tübingen benutzte Trinkwasser; es ist Grundwasser des Neckartals.

Das Wasser tritt mit nur ganz geringen Spuren Zink (in 6 Liter nicht quantitativ bestimmbar) in das Laboratorium, aber in dessen verzweigtem Netz verzinkter (sog. genannter galvanisierter) Eisenröhren nimmt es rasch Zink auf. Wir übergossen 400 g galvanisierter Eisenrohrstücke (von der Leitung des Laboratoriums) mit 12 Litern des zinkfreien Wassers (vor seinem Eintritt ins Institut); schon nach 14 Stunden erhielten wir nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Kaliumferrocyanid eine starke weiße Trübung. Andererseits schüttelten wir dasselbe Wasser mit der Feile des Messings, aus dem die Messinghähne des Laboratoriums bestehen; dieses Wasser hatte in derselben Zeit kein Zink aufgenommen. Demnach stammt das Zink aus den verzinkten Eisenrohren.

Aus den Bestimmungen des Zinks geht hervor, daß im Winter und Sommer ungefähr gleichviel gelöst wird, nämlich rund 5 g Zink von 1 Kubikmeter Wasser.

Wir haben dann einige Leitungswässer benachbarter Wohnhäuser untersucht und wir fanden (nach Schätzung der qualitativen Reaktion mit Kaliumferrocyanid) in einigen ebensoviel Zink wie in demjenigen des Laboratoriums, in anderen weniger oder nur Spuren.

Es sei noch bemerkt, daß in Tübingen allgemein verzinkte Eisenrohre zur Leitung des Wassers in den Häusern benutzt werden (die Zuleitungsrohre sind aus Gußeisen). Demnach wird hier jahraus jahrein zinkhaltiges Trinkwasser verwendet.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.

Von

A. Beythien, P. Atenstädt, K. Hepp und P. Simmich.

[Eingegangen am 4. Februar 1910.]

I.

Über Paprika.

Von A. Beythien und P. Atenstädt.

Im Jahre 1902 hat der eine von uns die Analysen von 32 Paprikaprobe[n], welche hiesigen Geschäften entstammten, mitgeteilt¹⁾ und daraus den Schluß gezogen,

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 859.

daß für den Nachweis einer Extraktion in erster Linie die Bestimmung des alkoholischen Extraktes in Frage kommt. Als Mindestgehalt an alkohollöslichen Stoffen fand der Verfasser damals 26,55 % und glaubte daher annehmen zu dürfen, daß wesentlich geringere Mengen als Anzeichen einer Verfälschung angesehen werden müßten. Da übrigens aus der großen Zahl der untersuchten Proben nur eine einzige mit 6,4 % alkoholischem Extrakt zu beanstanden war, gelangte er weiter zu der Überzeugung, daß diese Art der Verfälschung außerordentlich selten vorgenommen würde, und daß die im Verkehr mit Paprika herrschenden Verhältnisse als befriedigend bezeichnet werden könnten.

Im Gegensatz zu den hier getroffenen Feststellungen fanden die mit der Lebensmittelkontrolle in den sächsischen Amtshauptmannschaften betrauten Nahrungsmittelchemiker auf dem platten Lande häufiger Paprikaprobe mit außerordentlich niedrigen Extraktgehalten, welche auf eine Verfälschung hindeuten, und es schien daher eine Veränderung der Handelsverhältnisse eingetreten zu sein. Da die Mehrzahl der beanstandeten Proben von Dresdener Gewürzmühlen bezw. Großhandlungen geliefert worden war, so erwuchs dem Untersuchungsamte die Aufgabe, dieser Erscheinung auf den Grund zu gehen. Leider gelang es in keinem Falle, Restproben der beanstandeten Gewürze zu erlangen, und die bei den hiesigen Firmen von uns vorgenommenen Revisionen hatten stets das Ergebnis, daß die noch vorhandenen Vorräte durchweg normale Extraktgehalte aufwiesen. Dafür rief die Tatsache, daß die in den kleinen Ortschaften beanstandeten Muster meist schon vor Jahren geliefert und größtenteils in Papierbeuteln oder auf ähnliche unsachgemäße Weise aufbewahrt worden waren, den Gedanken hervor, daß der Rückgang der in Alkohol löslichen Stoffe möglicherweise auf einer im Verlaufe der langen Lagerung eingetretenen Zersetzung beruhe. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir mehrere Proben gemahlener Paprika in längeren Zwischenräumen auf ihren Gehalt an äther- und alkohollöslichen Stoffen untersucht und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

No.	Tag der Untersuchung	Dauer der Aufbewahrung	Äther-Extrakt %	Alkohol-Extrakt %	Gesamt-Extrakt %	Abnahme in Prozenten des Gesamt-Extraktes
1	10. X. 07	—	—	—	28,02	—
	3. XI. 08	11 Monate	13,80	13,51	27,31	2,5
	1. VI. 09	18 „	13,24	11,49	24,73	11,7
2	14. II. 08	—	13,57	9,61	23,19	—
	3. IX. 08	7 Monate	13,97	11,16	25,13	—8,4
3	27. II. 08	—	11,83	15,10	26,93	—
	9. IX. 08	6½ Monate	11,35	13,99	25,34	6,0
	1. VI. 09	14 „	11,20	12,16	23,36	13,3
	5. I. 10	21 „	11,24	11,91	23,15	14,0
4	27. II. 08	—	12,63	15,32	27,95	—
	9. IX. 08	6½ Monate	12,18	11,13	23,31	16,6
	2. VI. 09	14 „	12,19	11,02	23,21	17,0
5	27. II. 08	—	14,39	15,86	30,25	—
	16. IX. 08	6½ Monate	14,44	14,36	28,80	4,8
	4. I. 10	21 „	14,20	13,42	27,62	8,7
6	5. III. 08	—	13,06	15,21	28,27	—
	3. IX. 08	6 Monate	11,87	13,32	25,19	10,9
7	5. III. 08	—	12,02	12,55	24,57	—
	9. IX. 08	6 Monate	11,59	12,52	25,11	—2,2
	2. VI. 09	14 „	11,34	10,19	21,53	12,4

Hiernach hatte der Äther-Extrakt im allgemeinen eine ziemliche Konstanz gezeigt, während der Gehalt an Gesamtextrakt bei 5 Proben einen gewissen Rückgang erkennen ließ, der nach 14—21 Monate langer Aufbewahrung zwischen 8,7 und 17% betrug. Die Ursache der in 2 Fällen beobachteten scheinbaren Zunahme konnte wegen Substanzmangels leider nicht festgestellt werden. Trotzdem die ermittelten Verluste nicht so hoch sind, daß sie zur Erklärung der bisweilen aufgefundenen niedrigen Extraktgehalte ausreichen, können sie doch andererseits nicht unberücksichtigt bleiben, sondern mahnen zu erhöhter Vorsicht bei der Beurteilung.

Im großen und ganzen scheinen die früher konstatierten günstigen Verhältnisse im Paprikahandel übrigens auch jetzt noch zu bestehen, wie aus der Untersuchung von mehr als 100 im Jahre 1909 entnommenen Paprikaproben hervorgeht.

Der Wassergehalt von 101 Proben betrug:

über 14% bei 1 Probe	9—10% bei 30 Proben
13—14% „ 3 Proben	8—9 „ „ 19 „
12—13 „ „ 4 „	7—8 „ „ 3 „
11—12 „ „ 14 „	6—7 „ „ 2 „
10—11 „ „ 23 „	unter 6 „ „ 1 „

Der höchste Wassergehalt betrug 14,01%, der niedrigste 5,01%, das Mittel 9,94%, und bei der überwiegenden Mehrzahl, nämlich bei 86% aller Proben, schwankte der Wassergehalt nur zwischen 8 und 12%.

Der Aschengehalt lag zwischen 5,45 und 7,91% und betrug im Durchschnitt 6,40%.

Die Bestimmung des Alkohol-Extraktes von 120 Proben ergab folgendes Resultat:

Alkohol-Extrakt	Zahl der Proben	Unter 100 Proben	Alkohol-Extrakt	Zahl der Proben	Unter 100 Proben
über 34%	3	2,5	26—27%	9	7,5
33—34 „	2	1,7	25—26 „	13	10,8
32—33 „	5	4,2	24—25 „	9	7,5
31—32 „	8	6,7	23—24 „	7	5,8
30—31 „	10	8,3	22—23 „	3	2,5
29—30 „	12	10,0	21—22 „	5	4,2
28—29 „	11	9,2	20—21 „	5	4,2
27—28 „	12	10,0	unter 20 „	6	5,0

Wenn sonach auch die für Wasser und Asche gefundenen Werte mit den vor 7 Jahren gefundenen völlig übereinstimmen, so wird man doch bei Extraktgehalten von mehr als 20% Bedenken tragen müssen, eine Beanstandung auszusprechen. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Wasser, Asche und Extrakt haben sich nicht feststellen lassen.

II.

Zur Beurteilung des Safrans.

Von A. Beythien.

Nach den „Vereinbarungen“ versteht man unter Safran „die getrockneten, ihres Farbstoffs und ätherischen Öls noch nicht beraubten Narben der im Herbst blühenden.

kultivierten Form von *Crocus sativus* L.“, und in voller Übereinstimmung hiermit hat die Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker auch im Jahre 1905 auf Vorschlag von Spaeth¹⁾ die Definition „Safran sind die getrockneten Narben der im Herbste blühenden kultivierten Form von *Crocus sativus* L., Familie der Iridaceen“ angenommen. Wie ersichtlich, ist beiden Begriffsbestimmungen die Verwerfung der Griffel gemeinsam.

In ausgesprochenem Gegensatze zu diesen Definitionen, welche sich mit allen Veröffentlichungen der Fachliteratur im Einklang finden und auch, soweit in anderen Ländern gesetzliche Vorschriften erlassen sind, mit diesen übereinstimmen, versuchen einige Vertreter des Handels neuerdings, den Begriff der normalen Beschaffenheit zu verschieben, indem sie die Griffel als integrierenden Bestandteil des Safrans hinstellen, und es erscheint daher geboten, diesen Bestrebungen bei Zeiten entgegenzutreten, bevor sich ein neuer „Handelsgebrauch“ herausbildet. Nun kann selbstverständlich nicht vom rein puristischen Standpunkte verlangt werden, daß der Safran des Handels keine Spur von Griffeln enthält, aber ebensowenig kann davon die Rede sein, daß jede Ware, wie sie aus den Produktionsländern zu uns kommt, ohne weiteres eine Normalware darstellt. Wenn die „Vereinbarungen“ einen Gehalt von 10% Griffeln als noch zulässig bezeichnen, so tragen sie den Verhältnissen der Praxis sicher hinreichend Rechnung. Sogenannter „natureller Safran“, der angeblich mit Gehalten von 30% (!) Griffeln zu uns kommen soll, ist in unsachgemäßer Weise geerntet und ebenso zu beanstanden, wie Gewürznelken, an denen man die Stiele belassen hat, oder wie Zimtrinde, welche erhebliche Mengen Holz enthält. Die Einwohner des Ursprungslandes haben eben absichtlich die Entfernung der wertlosen Bestandteile unterlassen, und darin ist von der deutschen Rechtsprechung bisher durchweg ein Tatbestandsmerkmal der Verfälschung erblickt worden.

Immerhin kann man in diesem Punkte den Gedankengang der Gewerbetreibenden, wenn man ihm auch nicht zustimmt, doch wenigstens erklärlich finden. Die weitere Forderung aber, daß die aus dem „naturellen Safran“ herausgesuchten Griffel anderem Safran beigemischt werden dürfen und daß auch dieses Gemisch als „Safran II“ oder III^a in den Verkehr gebracht, ja sogar als „reingemahlen“ bezeichnet werden soll, erscheint so absurd, daß man sie kaum als ernst gemeint ansehen kann. Befindet sich doch der Gewürzmüller, der aus sog. natürlichem Safran die Narben heraussucht und als elegierten Safran zu höherem Preise verkauft, in ganz derselben Lage wie der Milchhändler, der das Fett abschöpft und für sich in den Verkehr bringt. Ebensowenig wie der letztere aber die abgerahmte Milch der natürlichen Milch zusetzen darf, kann dem Safranhändler der Zusatz der hinterbleibenden Griffel zu natürlichem Safran gestattet sein, denn dieser Zusatz bedeutet die Veränderung eines Naturproduktes zum Schlechteren und somit eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes.

Andere Bestrebungen laufen darauf hinaus, die für den Wassergehalt des Safrans festgesetzte Maximalgrenze zu erhöhen und an Stelle der von Spaeth vorgeschlagenen und von der Freien Vereinigung angenommenen Zahl 15 die in den „Vereinbarungen“ enthaltene Grenze von 16% wiederherzustellen. Um die Berechtigung dieser Forderung zu prüfen, habe ich das seit einer Reihe von Jahren im Untersuchungsamte gesammelte analytische Material zusammengestellt. Die Wasser-

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 31.

bestimmung ist durch Trocknung von 5 g Substanz im Wassertrockenschranke bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt worden und hat daher, infolge einer teilweisen Verdunstung von ätherischem Öl, gegenüber der von Roettger¹⁾ empfohlenen Methode möglicherweise etwas zu hohe Werte ergeben.

Dieser Fehler kommt aber für den vorliegenden Fall weniger in Betracht, weil es sich hier nur um die Ermittlung von Höchstgehalten handelt.

Von 120 Proben gemahlener Safrans enthielten:

5–6 ‰ Wasser	4 Proben	=	3,3 ‰
6–7 „ „	6 „	=	5,0 „
7–8 „ „	19 „	=	15,8 „
8–9 „ „	24 „	=	20,0 „
9–10 „ „	32 „	=	26,7 „
10–11 „ „	17 „	=	14,2 „
11–12 „ „	14 „	=	11,7 „
12–13 „ „	4 „	=	3,8 „

Der höchste Wassergehalt betrug 12,25 ‰, der niedrigste 5,01 ‰, das Mittel 8,90 ‰. Bei 90 ‰ aller Proben schwankte der Wassergehalt nur zwischen 7 und 12 ‰, und man wird daher die Herabsetzung der Höchstgrenze von 16 auf 15 ‰ wenigstens für den gemahlener Safran des Handels, als durchaus gerechtfertigt anzu-
sehen haben.

Der Aschengehalt von 112 Proben betrug:

3–4 ‰ bei	1 Probe	=	0,9 ‰
4–5 „ „	4 Proben	=	3,6 „
5–6 „ „	15 „	=	13,4 „
6–7 „ „	50 „	=	44,6 „
7–8 „ „	35 „	=	31,2 „
8–9 „ „	5 „	=	4,5 „
9–10 „ „	2 „	=	1,8 „

Wenn man die beiden letzten Proben mit 9,88 und 9,01 ‰ Asche, deren Sandgehalt 3,74 und 3,85 ‰ betrug, ausscheidet und weiter berücksichtigt, daß die 5 vorhergehenden Proben nur 8,06–8,09 ‰ Asche enthielten, so wird man wohl zu der Überzeugung gelangen, daß auch die in den „Vereinbarungen“ festgesetzte Grenzzahl von 8 ‰ Asche den Produzenten nicht zu viel zumutet.

III.

Seychellen-Zimt.

Von A. Beythien und K. Hepp.

Durch die Freundlichkeit einer hiesigen Firma gelangten wir in den Besitz einer Zimtrinde, welche von einer auf den Seychellen kultivierten Cinnamomum-Art abstammt, sich aber in mehrfacher Hinsicht von den übrigen Kulturrinden unterscheidet.

Die Probe bestand aus derben hellbraunen Stücken, welche noch vollständig mit der Korkschiicht bedeckt waren und alle drei Gewebeschichten der ungeschälten Zimtrinde: Kork, Mittellrinde und Innenrinde enthielten. Infolge ihrer außerordentlichen Dicke, welche stellenweise 6 bis 7 mm betrug, gewährten die Bruchstücke eher

¹⁾ H. Röttger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie 3. Aufl., S. 470.

den Anblick von Holz- als von Rindenfragmenten, doch wurde durch die mikroskopische Untersuchung die völlige Abwesenheit von Holz nachgewiesen.

Der anatomische Bau des Seychellen-Zimts unterscheidet sich nur unwesentlich von demjenigen der bekannten Cassia-Arten. Die Struktur ist aber im allgemeinen etwas gröber und derber, und vor allem finden sich weit zahlreichere Bastfasern, besonders sekundäre Bastfasern, welche durch ihre kurz abgestumpften Ecken charakterisiert sind. Im Gegensatz zu den Bastfasern sind die Stärkekörner, welche keine besonderen abweichenden Merkmale zeigen, weniger zahlreich als im gewöhnlichen Zimt.

Die chemische Analyse des hellbraunen, fein aromatisch riechenden Pulvers ergab folgende Befunde:

Wasser	9,80 %
Asche	6,69 „
Sand	0,20 „
Ätherisches Öl	0,42 „
In Zucker überführbare Stoffe (Glykose)	6,90 „
Rohfaser (Weender Verfahren)	47,05 „
Stickstoff-Substanz	2,41 „
Alkoholisches Extrakt	11,50 „

Auffallend erscheint hiernach vor allem der außerordentlich hohe Gehalt an Rohfaser und an Asche bei nahezu völligem Fehlen von in Salzsäure unlöslichen Bestandteilen und die gleichzeitig niedrigen Mengen von Stärke und Protein. Die ganze Beschaffenheit der Droge, vor allem auch der im Verhältnis zu dem angenehmen Geruch sehr niedrige Gehalt an ätherischem Öl, legt den Gedanken nahe, daß hier eine infolge ungünstiger klimatischer Verhältnisse entartete Zimtrinde vorliegt. Es wird sich empfehlen, daß die Vertreter der amtlichen Nahrungsmittelkontrolle, besonders die der Gewürzkommission der Freien Vereinigung angehörigen Fachgenossen baldigst zu diesem Vorkommen Stellung nehmen.

IV.

Zur Untersuchung von Kampferspiritus.

Von A. Beythien und P. Simmich.

Seitdem die Nahrungsmittelchemiker von den Ministerien der einzelnen Bundesstaaten angewiesen worden sind, die gewöhnlichen Trinkbranntweine fortlaufend auf einen etwaigen Gehalt an denaturiertem Spiritus zu prüfen, tritt an uns bisweilen die Aufgabe heran, auch pharmazeutische Präparate, zu deren Herstellung nur versteuerter Alkohol verwendet werden darf, auf Denaturierungsmittel zu untersuchen.

Eine gewisse Schwierigkeit bot hierbei der Kampferspiritus (Spiritus camphoratus), dessen hoher Kampfergehalt von 10 % die nach der amtlichen Vorschrift auszuführenden Reaktionen störte. Nach verschiedenen Vorversuchen gelang es uns aber schließlich, mit Hilfe des nachstehenden Verfahrens befriedigende Ergebnisse zu erzielen: 1½ bis 2 l Kampferspiritus werden zur möglichsten Entfernung des Kampfers längere Zeit mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und nach dem Absitzen der festen Ausscheidung filtriert. Von dem Filtrate werden zweimal je 1000 ccm, entsprechend 500 ccm der ursprünglichen Substanz, nach der amtlichen Vorschrift abdestilliert, aber mit der Abweichung, daß zur Zurückhaltung der geringen in Lösung

gebliebenen Kampferspuren ein Glin'sky'scher Destillationsaufsatz Anwendung findet. Die weitere Untersuchung erfolgt genau nach der amtlichen Anweisung.

Auf diese Weise erhielten wir bei einer als verdächtig eingelieferten Probe folgende Befunde: In dem schließlich erhaltenen ersten ccm des Destillates erzeugte Nitroprussidnatrium eine deutliche Rötffärbung, welche auf Zusatz von Essigsäure in Rotviolett überging, ein Anzeichen für die Gegenwart von Aceton. 1 ccm des oxydierten Alkylanilins färbte $\frac{1}{2}$ l Wasser stark rötlichviolett, ein Hinweis auf die Anwesenheit von Methylalkohol. Nach den vorliegenden Erfahrungen mußte hierdurch der Nachweis von Denaturierungsmitteln als erbracht angesehen und der Kampferspirituss beanstandet werden.

Gegen das erstattete Gutachten erhob die liefernde Firma den Einwand, daß die zur Prüfung auf Denaturierungsmittel erlassene amtliche Vorschrift bei Kampferspirituss überhaupt versage, weil sich der Kampfer auch nach unserer Arbeitsweise nicht völlig entfernen lasse und die Reaktionen störe. Im Hinblick auf die Tatsache, daß Kampfer in etwa 1200 Teilen Wasser löslich ist, konnte diese Behauptung nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden, vielmehr erschien es erforderlich, sie experimentell auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Zu diesem Zwecke stellten wir uns selbst aus Kampferproben des Handels und reinem Alkohol Kampferspirituss in der Weise her, daß wir nach den Vorschriften des Arzneibuches 1 Teil Kampfer in 7 Teilen Alkohol ohne Erwärmen lösten und darauf 2 Teile Wasser hinzusetzten. Bei der nach vorstehendem Verfahren ausgeführten Untersuchung trat nicht die geringste Reaktion auf Aceton oder auf Methylalkohol ein, und es dürfte damit die Richtigkeit des Gutachtens und die Brauchbarkeit der Methode dargetan sein.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis des Untersuchungsamtes der Stadt Berlin.

Von

G. Fendler, L. Frank und W. Stüber.

[Eingegangen am 10. Februar 1910.]

I.

Eisenbestimmung in der Milch.

Für die Bestimmung des Eisens in der Milch bewährt sich das folgende Verfahren:

200 g Milch werden in einer geräumigen Platinschale eingedampft; der Rückstand wird getrocknet und verascht. Die nach Möglichkeit weißgebrannte Asche welche meist noch kleine Kohlepartikelchen enthält, wird mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1,125) übergossen und alsdann in üblicher Weise mit Wasser ausgezogen. Den unlöslichen Anteil samt dem Filter verascht man vollständig, gibt alsdann den salzsauren Aschenauszug hinzu und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit 20 ccm rauchender Salzsäure nochmals eingedampft, worauf man ihn mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert, um schließlich