der Zuckerfabrikation wurde festgestellt, dass diese Produkte ebenfalls glatt oxydiert werden wie reine Zuckerlösungen. Berechnet man einerseits den Kohlenstoff aus der Polarisierung (PC), andererseits den Gesamtkohlenstoffgehalt (GC) aus der Oxydation, so ergibt sich hieraus die »organische Verhältniszahl« (OVw), welche sich nach der Gleichung

$$\text{berechnet OVw} = \frac{PC \times 100}{GC}.$$

Diese gibt einen zuverlässigen Maßstab zur Beurteilung der fortschreitenden Abscheidung der organischen Nichtzuckerstoffe aus den verschiedenen Fabrikationsprodukten im Laufe der Fabrikation.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Nahrungsmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Safran. Um Merkmale zur chemischen Kennzeichnung des reinen Safrans aufzufinden, beschäftigten sich B. Pfyl und W. Scheitz¹⁾ — in Fortsetzung früherer Arbeiten von R. Kayser²⁾, von A. Hilger und O. Schüler³⁾ und von F. Decker⁴⁾ — zunächst mit der Reindarstellung der Safranbestandteile und mit der Aufhellung ihrer Eigenschaften. Die von den früheren Autoren beschriebenen Farbstoffe Krozin und Krozetin konnten nicht in reinem kristallisiertem Zustande erhalten werden, doch gelang es, von letzterer Verbindung kristallisierte Salze, und zwar solche des Ammons, Chinins und Bruzins, darzustellen. Für Krozin konnte nachgewiesen werden, dass sich unter den Produkten, die es bei der hydrolytischen Spaltung mit Säure liefert, Glykose befindet. — Der schon von Hilger und Schüler beobachtete Kohlenwasserstoff wurde aus dem Petrolätherauszug des Safrans rein isoliert. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_n H_{2n}$; er schmilzt bei 63° und scheint mit einigen anderen Kohlenwasserstoffen identisch zu sein,

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **16**, 336; Chemiker-Zeitung **30**, 299.

²⁾ Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **17**, 2228.

³⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **2**, 796.

⁴⁾ Chemiker-Zeitung **30**, 18 u. 705.

die in ebenfalls rotgelben Pflanzenfarbstoffen gefunden worden sind. — Das von Kayser beschriebene Glykosid Pikrokrozin konnte nicht kristallinisch erhalten werden.

Aus dem mit Petroläther ausgezogenen Safran konnte durch Extraktion mit Chloroform ein kristallisiertes Glykosid gewonnen werden, das Ähnlichkeit mit dem Kayser'schen Pikrokrozin hat. Bei seiner hydrolytischen Spaltung treten ätherisches Öl von Safrangeruch sowie Fruktose auf. — Nach erschöpfender Behandlung des Safrans mit Petroläther und Chloroform liessen sich ihm durch absoluten Alkohol noch freie Fruktose und ein weiteres Glykosid entziehen, welch' letzteres bei der Hydrolyse gleichfalls ätherisches Safranöl und Fruktose gab.

und 50 *ccm* Wasser hinzugibt und, vom Wiederbeginn des Kochens an, zwei Minuten im Sieden erhält. Das abgeschiedene Cuprooxyd wird dann in bekannter Weise reduziert und als Kupfer gewogen.

Bei reinen, nur aus Narben bestehenden, griffelfreien Safransorten wurden hierbei folgende Kupfermengen gefunden

Crocus Gatinais electus	. .	209,0	mg
»	»	»	. . 199,6 »
»	»	»	. . 201,0 »
Spanischer Safran eleg. Ia	. .	175,6	»
Französischer Safran eleg.	. .	150,0	»

Griffelhaltige Proben lieferten geringere Kupfermengen: Griffel sowie die üblichen Verfälschungsmittel des Safrans (Sandelholz, Kampecheholz, Kurkuma, Calendula u. s. w.) ergaben entweder gar kein Kupfer oder nur sehr geringe Mengen.

Findet man bei der Analyse weniger Kupfer, als den oben angegebenen Zahlen entspricht, so wird man die betreffende Safranprobe für verfälscht erklären dürfen, aber man kann nicht etwa aus dem Verhältnis der gefundenen Kupferzahl zu der bei reinem Safran beobachteten den Prozentgehalt der verfälschenden Zusätze direkt berechnen. Denn bei Anwendung geringerer Safranmengen, als den vorgeschriebenen 5 *g*, zur Analyse ergibt sich, dass die gefundene Kupfermenge nicht proportional der Einwage abnimmt, sondern in einem stärkeren Verhältnisse fällt. Die beste Sorte *Crocus Gatinais electus* liess zum Beispiel folgende Werte finden:

Ange- wandter Safran <i>g</i>	Gefundenes Kupfer <i>mg</i>	An- gewandter Safran <i>g</i>	Gefundenes Kupfer <i>mg</i>
5,0	209,0	2,5	61,4
4,5	187,0	2,1	47,6
4,0	161,9	1,2	26,4
3,5	112,0	1,0	23,0
3,0	82,8	—	—

Aber auch durch Interpolation mittels dieser Tabelle wird man aus der gefundenen Menge Kupfer nicht die Menge der tatsächlichen Verfälschung berechnen können, weil ja die verschiedenen Sorten reinen Safrans nicht übereinstimmende Kupferzahlen ergeben. Man wird sich

daher mit der Angabe begnügen müssen; die untersuchte Probe enthält in 100 Teilen so viel reinen Safran, wie x Gewichtsteilen feinstem Safran von der Kupferzahl 209 entsprechen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass der Wert des Safrans von dessen Färbekraft abhängig sei, hat man mehrfach kolorimetrische Methoden¹⁾ zu seiner Prüfung angegeben, bei denen Auszüge des betreffenden Safrans in Beziehung auf ihre Farbe mit Chromsäure- oder Chromatlösungen von bestimmter Konzentration verglichen werden. Zuletzt hat man hierbei namentlich nach einer Vorschrift von E. Dowzard²⁾ gearbeitet. Man hat insbesondere durch diese Methoden auch den Griffelgehalt im ganzen Safran ermitteln wollen. R. Kayser³⁾ bezeichnete das Dowzard'sche Verfahren als unzulässig; es soll nach ihm bei Untersuchung desselben Musters in den Händen verschiedener Analytiker Differenzen bis zu 40 % ergeben haben.

A. Jonscher⁴⁾ fand es zweckmäßig, als Vergleichsflüssigkeit einen Auszug aus reinen ausgelesenen Narben von feinstem spanischem Safran zu benutzen und mit ihr die Farbstärke des in gleicher Weise hergestellten Auszuges des zu untersuchenden Musters zu vergleichen. Für die Beurteilung des gemahlene Safrans stellt er folgende Leitsätze auf: 1. Ist die Farbstärke unter 80 % derjenigen des Narbenauszuges, so enthielt der vermahlene Safran sicher mehr als 10 % Griffel; 2. ist die Farbstärke unter 70 %, so enthielt der vermahlene Safran mehr als 20 % Griffel; 3. ist die Farbkraft wesentlich unter 70 %, so sind dem vermahlene Safran Dechets — d. h. minderwertige Griffelabfälle — hinzugemahlen; 4. ist die Farbkraft unter 40 %, so liegen lediglich gemahlene Dechets vor.

H. Schlegel⁵⁾ ermittelte den Griffelgehalt einer Reihe von Proben ganzen Safrans durch Auslesen und Wägen zu 10 bis 23 %; als höchsten zulässigen Gehalt sieht er 10 % an.

Diese Griffel von Crocus werden zuweilen als Feminell bezeichnet. A. Hilger⁶⁾ wies daraufhin, dass das unrichtig ist, dass unter Feminell

1) Vergl. diese Zeitschrift **31**, 589; **38**, 377.

2) Pharm. Journ. 1898 (4) Nr. 1478, S. 443; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **2**, 522.

3) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **13**, 422.

4) Zeitschrift f. öffentliche Chemie **11**, 444.

5) Ber. über die Tätigkeit d. städt. Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- u. Genussmittel zu Nürnberg 1908, S. 22.

6) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel **4**, 1141.

vielmehr im Handel die zum Zwecke der Safranfälschung zurechtgemachten gefärbten Blüten der Ringelblume (*Calendula*) verstanden werden, und O. Linde¹⁾ bestätigt das, während andererseits nach H. Schelenz²⁾ zur Zeit doch die gelben Griffel von *Crocus Feminell* genannt werden.

A. Nestler³⁾ hat die früher⁴⁾ von ihm bei mikroskopischer Untersuchung des ganzen Safrans gefundenen kristallinen Effloreszenzen als Zucker erkannt und hält sie nunmehr für absichtliche, zur Verfälschung gemachte Zusätze. Auch die Beschwerung mit Baryumsulfat oder mit Borax, Salpeter u. s. w. kann durch mikroskopische Untersuchung festgestellt werden.

Über diese oft beschriebene⁵⁾ Beschwerung mit Mineral-salzen liegen wieder Angaben von F. Daels⁶⁾, von Cusson⁷⁾, sowie von P. Lemaire⁸⁾ vor.

Nach A. Beythien⁹⁾ ist der Rohfasergehalt des reinen Safrans etwa 5 0/0, des Safrors 12 0/0, des Sandelholzes 63 0/0. Man kann hiernach den Sandelholzgehalt eines damit verfälschten, gemahlenen Safrans auf Grund der Rohfaserbestimmung annähernd quantitativ ermitteln. Bei der Rohfaserbestimmung nach dem Weender Verfahren kocht man den Safran am besten zuerst mit Wasser aus, ehe man die Kochung mit verdünnter Schwefelsäure vornimmt, weil sonst die reichlich ausfallenden Mengen von Krozetin das Filter verstopfen.

Für die Beurteilung von Safran brachte E. Spaeth¹⁰⁾ der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker folgende Leitsätze in Vorschlag. Der Gehalt des sogenannten naturellen Safrans an Griffeln und Griffelteilen darf nicht mehr als 10 0/0 betragen. Sogenannter elegierter Safran muss von Griffeln und Griffelenden vollkommen frei sein. Als höchste Grenzzahlen des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche) in der lufttrocknen Ware haben zu gelten 8 0/0 und für den

1) Pharm. Zentralhalle **45**, 717.

2) Pharm. Zentralhalle **45**, 683.

3) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 1141.

4) Vergl. diese Zeitschrift **44**, 249.

5) Vergl. diese Zeitschrift **42**, 196; **44**, 248; **47**, 200.

6) Journ. de pharm. d'Anvers. 1900, S. 417; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 383.

7) Annales des falsific. **2**, 59.

8) Bull. des travaux de la soc. de pharm. de Bordeaux **50**, 422.

9) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **4**, 368.

10) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 31.

in 10-prozentiger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5 %₀. Die Asche darf keine abnormen Bestandteile enthalten. Der Wassergehalt (im Wassertrockenschrank bestimmt) betrage nicht mehr als 15 %₀.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Wertbestimmung des Rhabarbers haben A. Tschirch und J. Edner¹⁾ Mitteilungen gemacht. Es ist wohl nicht mehr zweifelhaft, dass die abführende Wirkung des Rhabarbers auf dem Gehalt an freien und gebundenen Oxymethylanthrachinonen beruht. Deshalb ist es auch möglich, eine Wertbestimmung dieser Droge auszuführen. Tschirch hat früher schon drei Methoden zur Wertbestimmung von Rhabarber geprüft: 1. die spektroskopische, 2. die kolorimetrische ohne und 3. die kolorimetrische mit Kolorimeter. Die erstgenannte Methode ist für die Praxis zu schwierig, die beiden anderen liefern gute Resultate; da sie aber subjektive Methoden sind, so haben die Verfasser versucht, ein objektives Verfahren auszuarbeiten. Sie haben sehr zahlreiche Versuche angestellt, teils um die ausgeschüttelten Oxymethylanthrachinone direkt zu wägen, teils um die in Freiheit gesetzten Verbindungen zu titrieren und schliesslich um die Oxymethylanthrachinone durch Erdalkalihydrate zu fällen und diese Fällung zu wägen; alle diese Versuche hatten einen negativen Erfolg. Die Fällung gelang dagegen in befriedigender Weise mittels p-Diazonitr-anilins. Nach Bader²⁾ kann man Phenole als Oxyazokörper mittels p-Diazonitr-anilins quantitativ ausfällen; bei dem Phenol selbst verläuft der Prozess nach folgender Gleichung:

Die in den Rhabarberdrogen enthaltenen Oxymethylanthrachinone besitzen Phenolcharakter, und es war zu erwarten, dass sie mit p-Diazonitr-anilin quantitativ ausfallen würden, was auch tatsächlich geschieht. So liefert die Chrysophansäure eine Fällung, die im Sinne nachstehender Gleichung zustande kommt:

¹⁾ Archiv d. Pharmazie **245**, 150.

²⁾ Bul. soc. d. scient. din. Bucuresci **8**, 51.