Konstanten der Butterfette		Butter bei Stallfütterung						Butter bei Weidegang		
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
Refrak- tion	bei 40°	—	46,9	47,0	46,3	46,6	46,6	47,2	46,8	47,0
	Spezial- thermometer { W	+3,7	+3,7	+4,0	+3,0	+3,2	+3,1	+4,0	+3,5	+3,7
	S	—	—	—	—	—	—	+2,2	+1,7	+1,9
Reichert-Meißl'sche Zahl		19,3	17,5	16,8	17,8	15,4	17,6	17,6	23,6	22,2
Polenske'sche Zahl		—	1,55	1,7	0,8	0,7	0,85	1,2	1,6	1,2
Verseifungszahl		213,0	209,3	206,7	206,7	206,9	205,5	209,0	215,3	212,4
Molekulargewicht der nicht- flüchtigen unlöslichen Fett- säuren		—	271,0	271,0	272,2	270,7	272,2	269,6	268,3	267,0
Jodzahl		—	42,0	44,4	39,0	40,7	39,7	47,3	44,7	46,3
Schmelzpunkt		—	41,5	39,2	44,2	42,5	45,3	35,5	35,7	36,0
Erstarrungspunkt		—	27,8	27,9	31,4	28,2	30,9	24,4	22,4	22,6

Über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Fruchtsaftaschen und ihrer Alkalität.

Von

A. Beythien.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Dresden.

Die Aufsehen erregende Veröffentlichung, durch welche Herr Dr. F. Evers-Düsseldorf¹⁾ im Vorjahre versuchte, die Analyse und Begutachtung des Himbeersyrups in neue Bahnen zu lenken, hat in der wissenschaftlichen Literatur keine Anerkennung, hingegen von zahlreichen Fachgenossen wie Spaeth²⁾, Juckenack und Pasternack³⁾, Lührig⁴⁾, Buttenberg⁵⁾, Lepère⁶⁾, Matthes⁷⁾ so entschiedenen Widerspruch gefunden, daß sie für die Kreise der Nahrungsmittelchemiker als abgetan zu gelten hat. Wenn ich trotzdem noch einmal auf sie zurückkomme, so ist hierfür lediglich die Tatsache maßgebend, daß die Vertreter der Industrie die Arbeit des Herrn Evers noch immer zu ihren Gunsten verwerten, und daß der Autor selbst, anstatt auch nur den leisesten Versuch zu einer Erklärung oder Berichtigung seiner seltsamen Ergebnisse zu machen, den vielfachen Angriffen in der Fachpresse gegenüber ein vollkommenes Stillschweigen beobachtet. Vor allem aber erscheint eine nochmalige Besprechung

¹⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 319.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 538.

³⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 548.

⁴⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 657.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 1905, 9, 141.

⁶⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 406; diese Zeitschrift 1905, 9, 611.

⁷⁾ Zeitschr. öffentl. Chem. 1904, 10, 480.

der Alkalitäts-Frage deshalb geboten, weil Herr Dr. Evers auch jetzt noch fortfährt, in gerichtlichen Gutachten die von Spaeth geschaffene Grundlage der Himbeersyrup-Beurteilung als falsch und durch seine eigene Arbeit widerlegt hinzustellen. So finden sich z. B. in seinem, am 2. Februar 1905 für eine Verhandlung vor der hiesigen Berufungskammer erstatteten Gutachten, folgende Sätze:

„Im Jahre 1901 sind von dem Erlanger Chemiker Dr. Spaeth Normen für die Beurteilung von Himbeersyrup aufgestellt worden. Dr. Spaeth fordert für reinen Himbeersyrup einen Aschengehalt von mindestens 0,2% und eine Alkalität der Asche von mindestens 2 cem N.-Säure Eine Verfälschung im Sinne des Fruchtsaffhandels würde nur dann vorliegen, wenn der Fruchtsaft durch eine erhebliche Menge Wasser verdünnt worden wäre. Als eine solche kann aber die Verdünnung mit 10% Wasser nicht angesehen werden. Durch den Zusatz von 10% wird auch der Syrup in seiner prozentualen Zusammensetzung nicht so stark verändert, daß die Gehaltsziffern für Zucker und Rohsaft außerhalb der Grenzen fallen, welche für reinen Arzneihimbeersyrup erfahrungsgemäß angenommen werden. Ich habe im verflossenen Jahre zahlreiche selbstbereitete Himbeersyrupe bzw. Himbeerrohsäfte untersucht, die sich bezl. des Aschengehaltes und der Alkalität der Asche wesentlich anders verhielten, als Dr. Spaeth angegeben hat. Aschengehalt und Alkalität sind oft ganz bedeutend geringer, und die Grenzen so weit auseinandergehend, daß die Bedeutung der Prüfungsmethode von Dr. Spaeth wesentlich eingeschränkt werden muß. 10 selbst 20% und mehr Wasserzusatz lassen sich chemisch mit Sicherheit nicht feststellen. Außerdem leidet die Prüfungsmethode an sich an solchen Mängeln, daß bei gleichem Prüfungsobjekt der Befund mehrerer, selbst analysenfester Chemiker meist erheblich verschieden ausfällt Der Alkohol verschlechtert aber den Syrup noch, da ein alkoholfreier Fruchtsaft als gesunder gilt, wie ein bis zu 20% gespriteter, während durch den Wasserzusatz von 10% unter Umständen eine Verbesserung erzielt wird, indem ein zu hoher Fruchtsäuregehalt reduziert und dadurch eine zu weit gehende Inversion des Rohrzuckers vermieden wird, die häufig mit einer sehr lästigen Ausscheidung von Dextrose verbunden ist. Was den Zusatz von Salicylsäure betrifft, so ist hervorzuheben, daß Salicylsäure ein natürlicher Bestandteil vieler Früchte, auch der Himbeeren ist, daß also die Natur selbst diese Substanz als Konservierungsmittel gewählt hat etc. . . .“

Ich muß es mir versagen, näher auf die erstaunliche Entdeckung einzugehen, daß ein Zusatz von Wasser den Himbeersyrup verbessere, „weil dadurch ein zu hoher Fruchtsäuregehalt reduziert wird“, obwohl es nahe läge, diese Methode im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit zur Verbesserung des sehr sauren Citronensaftes, des Bieres und anderer Genußmittel einer Kritik zu unterziehen.

Ich übergehe auch die kühne Schlußfolgerung, daß die in Früchten aufgefundenen minimalen Salicylsäurespuren von der Natur selbst als Konservierungsmittel auserwählt worden seien; eine Idee, die sehr an das von Du Bois-Reymond geprägte berühmte Wort von der „anscheinend absichtsvoll zweckmäßigen Einrichtung der Natur“ anklingt.

Vielmehr will ich mich lediglich auf den Versuch beschränken, noch einmal die Richtigkeit der Spaeth'schen Untersuchungen und damit e contrario das Irrige der entgegengesetzten Beobachtungen des Herrn Dr. Evers darzutun.

Wie Spaeth, Juckenack u. a. habe auch ich schon im vorigen Jahre gleich nach dem Erscheinen der Evers'schen Veröffentlichung darauf hingewiesen¹⁾, daß

¹⁾ Diese Zeitschrift 1904, 8, 544.

das von diesem gefundene Verhältnis zwischen der Menge der Mineralstoffe und ihrer Alkalität zu allen früheren Erfahrungen in Widerspruch steht, indem Evers die Alkalität, ausgedrückt in cem N.-Säure, nicht wie die übrigen Autoren 10—15-mal, sondern nur etwa 5-mal so hoch wie den Aschengehalt findet. Ich habe dann weiter versucht die Unmöglichkeit eines derartigen Verhältnisses aus der quantitativen Zusammensetzung der Mineralstoffe abzuleiten, ohne mir allerdings zu verhehlen, daß die in sehr geringer Zahl vorhandenen Analysen von Himbeersaftaschen für dieses Vorhaben keine hinreichend sichere Grundlage darboten. Und doch schien mir hierin die einzige Möglichkeit einer exakten Beweisführung zu liegen, da selbst die größte Zahl entgegengesetzter Befunde die Unrichtigkeit der Evers'schen Ergebnisse nur immer wahrscheinlicher machen, aber nicht mathematisch sicher dartun kann. Zwar dürfte Evers seine ursprüngliche Erklärung der Spaeth'schen Befunde, nämlich daß dessen Himbeersäfte ganz abnorm zusammengesetzt gewesen seien, inzwischen als unhaltbar erkannt haben, seitdem die Untersuchungen aller vorgenannten Fachgenossen für Beeren der verschiedensten Herkunft aus Bayern, Brandenburg, Sachsen und Thüringen, ja selbst den Niederlanden zu den gleichen Werten führten, aber er könnte doch immerhin noch behaupten, daß seine sämtlichen Gegner die Alkalität falsch bestimmt hätten, und daß nur seine eigenen Zahlen richtig seien. Dieser zwar unwahrscheinliche, aber immerhin mögliche Einwand kann nur aus der Zusammensetzung der Mineralstoffe widerlegt werden, weil die Alkalität eine einfache Funktion der Aschenbestandteile ist, und ich habe daher zur Ausfüllung der vorhandenen Lücke die Aschenanalyse einer größeren Anzahl von Fruchtsäften ausgeführt und dazu neben dem Himbeersaft auch Citronensaft, Kirschsaft, Johannisbeersaft und Erdbeersaft in den Kreis der Untersuchung mit einbezogen.

Die Herstellung der Asche wurde in der üblichen Weise, und zwar vorsichtshalber, um eine Verunreinigung durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases sicher zu vermeiden, mit Hilfe des Spiritusbrenners ausgeführt, wengleich ich Lührig darin vollkommen beistimme, daß man für die Zwecke der Praxis ruhig auf einer durchlochten Asbestplatte mit der Gasflamme veraschen kann, ohne einen Fehler befürchten zu müssen. Die Bestimmung der Alkalität erfolgte nach dem Übersättigen mit Schwefelsäure und dem Verjagen des Kohlendioxyds durch Rücktitration mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Zur Abscheidung der Kieselsäure wurde eine gewogene Menge der Mineralstoffe in einer Porzellanschale¹⁾ mit Salzsäure mehrmals eingedampft, und der beim Aufnehmen mit Wasser ungelöst bleibende Rückstand abfiltriert und gewogen. Von dem auf ein bestimmtes Volum aufgefüllten Filtrate diente ein Teil zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. In einem anderen wurden zunächst durch Kochen der neutralisierten und mit Natriumacetat versetzten Lösung Eisen und Tonerde als Phosphate, und im Filtrate davon Kalk und Magnesia gefällt. Für die Bestimmung der Kohlensäure (im Geißler'schen Apparate), der Phosphorsäure (Molybdänmethode) und endlich des Chlors wurden besondere Portionen Asche benutzt. In einigen Fällen habe ich auch nach dem v. Knorre'schen Verfahren den Mangangehalt ermittelt, sehe aber einstweilen von einer Mitteilung der erhaltenen Werte (0,2—0,3 %) als für den vorliegenden Zweck belanglos ab, um vielleicht später an der Hand eines größeren

¹⁾ Die direkte Behandlung der Asche in der Platinschale verbietet sich, weil der meist nicht unbeträchtliche Mangangehalt eine Chlorentwicklung im Gefolge hat.

Zahlenmaterials auf diesen für manche Fruchtsäfte charakteristischen Bestandteil zurückzukommen.

In der nachstehenden Tabelle sind zunächst die für alle untersuchten Aschen erlangten Werte eingetragen, und außerdem habe ich zur Vervollständigung drei von Farnsteiner ausgeführte Analysen, nämlich eine von Citronensaft-¹⁾ und zwei von Apfelsinensaftaschen²⁾ hinzugestellt.

Tabelle I.

No.	Bezeichnung des Fruchtsaftes	Kali (K ₂ O)	Natron (Na ₂ O)	Kalk (CaO)	Mag- nesia (MgO)	Eisen- und Ton- erde- phos- phate (Fe, Al) ₂ (PO ₄) ₃	Kiesel- säure (SiO ₂)	Phos- phor- säure (P ₂ O ₅)	Schwe- felsäure (SO ₃)	Chlor (Cl)	Kohlen- säure (CO ₂)
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	Himbeersaft . .	49,70	1,05	7,51	5,67	0,56	0,68	8,87	4,03	1,26	25,32
2	" . .	50,61	1,10	8,26	5,01	1,42	0,27	6,25	3,10	0,86	28,60
3	" . .	48,03	1,00	9,68	4,92	0,86	0,43	6,19	2,61	1,82	27,63
4	" . .	51,23		7,89	5,80	0,38	0,36	7,50	1,20	0,63	29,02
5	" mit Nachpresse	47,01	1,70	9,48	5,93	1,02	0,26	5,03	2,64	0,92	23,74
6	Citronensaft . .	50,01	2,22	9,25	3,27	3,00	1,11	5,32	2,12	0,27	28,60
7	" . .	46,07	2,00	7,90	4,93	3,41	0,66	3,40	1,83	1,20	29,59
8	" . .	48,30	1,96	8,14	4,06	2,48	0,86	4,38	1,90	0,80	29,04
9	" . .	46,80	3,00	9,00	4,44	2,35	1,00	6,27	2,05	0,93	28,01
10	" (Farnsteiner)	43,50	3,45	9,28	5,57	1,59	—	7,22	2,12	1,59	28,65
11	Kirschsaft . . .	50,26	5,10	5,00	4,30	3,14	0,56	7,30	2,38	0,11	28,00
12	" . . .	52,38		5,63	2,33	3,83	1,63	8,66	1,17	0,21	25,81
13	" . . .	56,38		4,96	2,14	3,45	0,96	8,49	1,19	0,96	26,00
14	Apfel- sinensaft } (Farn- steiner)	48,56	2,89	6,01	4,57	0,96	—	6,25	1,44	1,68	29,81
15		50,66	1,69	7,88	3,94	1,88	—	5,07	3,94	0,56	29,64
16	Johannisbeersaft .	53,70		4,26	4,31	0,38	0,11	15,64	1,28	0,20	20,10
17	" .	52,20		5,39	2,59	2,42	1,04	5,64	1,64	0,24	28,90
18	Erdbeersaft . .	42,50		12,05	4,10	0,69	0,63	8,56	1,00	0,31	27,05

Um aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung der Asche die Alkalität gegen Phenolphthalein zu erfahren, rechnet man zweckmäßig zunächst die sämtlichen Basen: Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium auf das entsprechende Äquivalent Kaliumoxyd um. Von der erhaltenen Summe subtrahiert man die Kalimengen, welche von der Schwefelsäure, dem Chlor und der Phosphorsäure zur Bildung der gegen Phenolphthalein neutralen Verbindungen K₂SO₄, KCl und K₂HPO₄ verbraucht werden, und erfährt dann aus dem verbleibenden Rest die Alkalität der Asche.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 15.

²⁾ Diese Zeitschrift 1904, 9, 603.

Zur völligen Klarstellung meines Gedankenganges gestatte ich mir die Rechnung an einem praktischen Beispiele, dem Himbeersaft No. 1, durchzuführen:

Die Asche enthält 49,7% K_2O ; 1,05% Na_2O ; 7,51% CaO ; 5,67% MgO . Unter Zugrundelegung der internationalen Atomgewichte ($O = 16$) entsprechen

62,1 g Na_2O	=	94,3 g K_2O	; also 1,05 % Na_2O	=	1,57 % K_2O
56,0 „ CaO	=	94,3 „ K_2O	; also 7,51 „ CaO	=	12,66 „ „
40,36 „ MgO	=	94,3 „ K_2O	; also 5,67 „ MgO	=	13,25 „ „
dazu gefunden				49,70 „ „	

gibt als Äquivalent der Basen 77,18 % K_2O .

Das Äquivalent der Säuren erhält man in folgender Weise: Die Asche enthält 4,03% SO_3 ; 1,26% Cl und 8,87% P_2O_5 .

Nach der Gleichung: $SO_3 + K_2O = K_2SO_4$ entsprechen

$$80,06 \text{ g } SO_3 = 94,3 \text{ g } K_2O; \text{ also } 4,03\% SO_3 = 4,75\% K_2O.$$

Nach der Gleichung: $2HCl + K_2O = 2KCl + H_2O$ entsprechen

$$70,9 \text{ g } Cl = 94,3 \text{ g } K_2O; \text{ also } 1,26\% Cl = 1,68\% K_2O.$$

Nach der Gleichung: $P_2O_5 + 2K_2O + H_2O = 2K_2HPO_4$ entsprechen

$$71,0 \text{ g } P_2O_5 = 94,3 \text{ g } K_2O; \text{ also } 8,87\% P_2O_5 = 11,78\% K_2O;$$

$$\text{also Äquivalent der Säuren} = 18,21\% K_2O.$$

Die Differenz beider Äquivalente $77,18 - 18,21 = 58,97$ ergibt die Menge des freien, bezw. in der Asche an Kohlensäure gebundenen Kaliumoxyds, aus dem sich nach dem Ansatz $47,15 \text{ g } K_2O = 1 \text{ l N.-Säure}$ die Alkalität zu $\frac{58,97 \times 1000}{47,15} = 1251$ berechnet; d. h. 100 g Asche haben eine Alkalität von 1251; das Verhältnis von Asche zu Alkalität ist 1:12,51.

Der einfachere Weg, die Alkalität aus dem analytisch ermittelten Kohlensäuregehalte allein zu berechnen, führt zu unrichtigen Werten, weil in der Asche neben den Karbonaten nicht das gegen Phenolphthalein neutral reagierende Dikaliumphosphat, K_2HPO_4 , sondern Trikaliumphosphat K_3PO_4 enthalten ist. Es muß daher zu dem Äquivalent der Kohlensäure noch das des Trikaliumphosphates hinzugenommen werden, im Sinne der Gleichung:

d. h. für je 71 g P_2O_5 ist 1 l N.-Säure zu addieren.

Diese Rechnung gestaltet sich bei dem konkreten Beispiel, dem Himbeersaft No. 1 folgendermaßen:

Gefunden wurden 25,32% CO_2 und 8,87% P_2O_5 .

$$44 \text{ g } CO_2 = 2000 \text{ ccm N.-Säure}; \quad 25,32\% CO_2 = 1151 \text{ ccm N.-Säure}$$

$$71 \text{ g } P_2O_5 = 1000 \text{ „ „ „}; \quad 8,87\% P_2O_5 = 125 \text{ „ „ „}$$

$$\text{Alkalität} = 1276.$$

Ganz genau wird diese Berechnung übrigens auch unter Berücksichtigung des Phosphorsäureäquivalentes niemals, weil bekanntlich nach Woy¹⁾ ein Teil der Phosphorsäure beim Glühen in Pyrophosphat übergeht, und für diesen Fehler keine Korrektur angebracht werden kann.

Führt man die soeben angegebene Rechnung für die sämtlichen in Tabelle I angeführten Aschenanalysen aus, so erlangt man folgende Werte:

¹⁾ Chem.-Ztg. 1897. 21, 471.

Tabelle II.

No.	Bezeichnung des Fruchtsaftes	Mineral- stoffe im Saft %	Alkalität		Verhältnis von Asche (‰) zu Alkalität (ccm N.-Säure)		
			gefunden ccm N.- Säure	berechnet aus Basen und Säuren ccm N.- Säure	gefunden = 1:	berechnet aus	
						Basen und Säuren = 1:	Kohlen- säure allein = 1:
1	Himbeersaft	0,654	8,14	8,18	12,4	12,5	11,5
2	"	0,702	9,30	9,67	13,2	13,8	13,0
3	"	0,612	8,20	8,26	13,5	13,5	12,6
4	"	0,679	9,28	9,51	13,7	14,0	13,2
5	" mit Nachpresse	0,416	6,07	6,08	14,6	14,6	13,1
6	Citronensaft	0,526	7,30	7,43	13,9	14,1	13,0
7	"	0,514	7,20	7,13	14,0	13,7	13,4
8	"	0,482	6,60	6,68	13,7	13,9	13,2
9	"	0,450	6,10	6,20	13,6	13,7	12,7
10	" (Farnsteiner) .	0,377	4,91	5,04	13,0	13,4	13,0
11	Kirschsafft	0,540	7,40	7,39	13,7	13,7	12,8
12	"	0,600	7,02	6,89	11,7	11,5	11,7
13	"	0,481	5,45	5,49	11,3	11,4	11,8
14	Apfelsinensaft (Farnsteiner)	0,416	5,62	5,37	13,5	12,9	13,5
15	" (")	0,533	7,20	7,20	13,5	13,5	13,5
16	Johannisbeersaft	0,586	5,60	6,02	9,5	10,3	9,1
17	"	0,602	7,62	7,36	12,6	12,2	13,1
18	Erdbeersaft	0,514	6,42	6,48	12,5	12,6	12,3

Diese Tabelle lehrt zunächst, daß bei allen 18 Fruchtsaftaschen, und zwar sowohl bei den 3 von Farnsteiner, wie den 15 von mir untersuchten, die gefundene Alkalität mit der aus der Aschenanalyse berechneten innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenze übereinstimmt, und beweist sonach in unanfechtbarer Weise, daß das von mir benutzte Verfahren der Alkalitätsbestimmung zu richtigen Werten führt. Die Tabelle bestätigt aber auch, in Übereinstimmung mit meinen früheren Angaben, daß das Verhältnis der Mineralstoffe zu ihrer Alkalität zwischen 1:10 und 1:15 liegt, und beweist damit außerdem, daß alle die nach dem gleichen Verfahren von Spaeth, Juckenack, Lührig und den übrigen Autoren gefundenen Alkalitätswerte richtig sein müssen. Wenn also irgend jemand abnorme Säfte in Händen gehabt hat, so ist dies, darüber kann kein Zweifel aufkommen, nicht Spaeth, sondern höchstens Herr Dr. Evers gewesen.

Es läßt sich aber auf Grund der mitgeteilten Aschenanalysen noch weiter dar- tun, daß die Evers'schen Zahlen selbst an ganz abnormen Säften gar nicht gewonnen sein können, sondern daß das von ihm mitgeteilte Verhältnis von Mineralstoffen zu Alkalität eine analytische Un- möglichkeit ist. Die Alkalität einer Fruchtsaftasche wird um so niedriger aus- fallen, je höher der Gehalt an Schwefelsäure und Chlor ist, und je mehr der Kalk

und die Magnesia den Alkalien gegenüber zurücktreten, weil ihre Alkalität wesentlich höher als die des Kalis ist. Machen wir also einmal zugunsten der Evers'schen Befunde, d. h. zur Ableitung einer Asche mit möglichst niedriger Alkalität die Annahme, wir hätten eine Himbeersaftasche mit recht viel Schwefelsäure und Chlor, hingegen recht wenig Kalk und Magnesia.

Nach allen Erfahrungen wird man einen Schwefelsäuregehalt von 4% und einen Chlorgehalt von 2% als außergewöhnlich hoch bezeichnen müssen. Setzen wir daher diese Zahlen ein und nehmen dazu weiter den niedrigsten von uns gefundenen Wert für Kalk mit 4,26% und für Magnesia mit 2,14%, ferner für Eisen, Mangan und Kieselsäure zusammen noch rund 2%, so erhalten wir als Summe aller dieser Bestandteile 14,40, bzw. nach Abzug des Sauerstoff-Äquivalentes für 2% Chlor die Zahl 13,95%. Dazu müssen wir noch wegen des Überschusses der Basen über die Säuren eine gewisse Menge Kohlensäure hinzurechnen, welche wir in folgender Weise finden:

56 g CaO entsprechen 40,36 g MgO; die vorhandenen 4,26% CaO entsprechen also 3,07% MgO. Werden hierzu die analytisch gefundenen 2,14% MgO addiert, so ergibt sich als Äquivalent der vorhandenen Basen 5,31% MgO.

Weiter entsprechen

80,0 g SO₃ = 40,36 g MgO; 4% SO₃ demnach 2,018% MgO;

70,9 „ Cl = 40,36 g MgO; 2% Cl „ 1,138 „ „

Das Äquivalent der vorhandenen Säuren, in Magnesia ausgedrückt, beträgt dann die Summe beider: 3,156%. Der Überschuß der Gesamtbasen über die von Säure gebundenen — 5,21 minus 3,156 = 2,054% MgO — tritt als Alkalität der vorgenannten Bestandteile in die Erscheinung und entspricht nach dem Ansatz

40,36 g MgO = 2000 ccm N.-Säure; 2,054% MgO = 101,8 ccm einer Alkalität von 101,8 ccm N.-Säure.

Die nicht durch Schwefelsäure und Chlor abgesättigten alkalischen Erden müssen in der Asche als Karbonate zugegen sein, und zwar beträgt die Menge der in ihnen enthaltenen

Kohlensäure $2,054 \frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 2,054 \cdot \frac{44}{40,36} = 2,24\% \text{ CO}_2$.

Demnach erhalten wir als Summe der in dieser Asche enthaltenen Sulfate, Chloride und Karbonate des Calciums und Magnesiums, ferner des Eisens, Mangans und der Kieselsäure die Zahl A = 16,19%. Die übrigen 83,81% der Mineralstoffe bestehen aus Kaliumkarbonat und Trikaliumphosphat. Nennen wir die Menge des ersteren (K₂CO₃) x, diejenige des letzteren (K₃PO₄) y, so ergibt sich als erste Gleichung

$$(I) \quad x + y = 83,81.$$

Um die Zusammensetzung einer Asche von der Gesamtalkalität 540, entsprechend dem Mittelwert der Evers'schen Versuche, zu berechnen, leiten wir die zweite Gleichung aus der Alkalität der Einzelbestandteile in folgender Weise ab: Die Alkalität der Summe aller Aschenbestandteile 540 vermindert um die Alkalität der Zahl A = 101,8 ergibt für die Alkalität des Kaliumkarbonates und -Phosphates 438,2.

Nun verbrauchen nach den Gleichungen

K₂CO₃ + 2HCl = 2KCl + H₂O + CO₂; und K₃PO₄ + HCl = K₂HPO₄ + KCl

138,30 g K₂CO₃ = 2 l N.-Säure; x g K₂CO₃ also $x \cdot \frac{2000}{138,3}$ ccm

212,45 g K₃PO₄ = 1 l N.-Säure; y g K₃PO₄ also $y \cdot \frac{1000}{212,45}$ ccm.

Die zweite Gleichung lautet demnach:

$$(II) \quad x \cdot \frac{2000}{138,3} + y \cdot \frac{1000}{212,45} = 438,2$$

Aus beiden Gleichungen berechnet sich:

$$x = 4,45; y = 79,36$$

d. h. die Asche enthält 4,45 % K_2CO_3
und 79,36 % K_3PO_4
oder 55,87 % K_2O ; 26,52 % P_2O_5 ; 1,42 % CO_2 .

Unter Hinzurechnung des Wertes A hat also eine Asche mit der Alkalität 540 folgende Zusammensetzung:

Kaliumoxyd (K_2O)	55,87 %	Schwefelsäure (SO_3)	4,00 %
Calciumoxyd (CaO)	4,26 „	Phosphorsäure (P_2O_5)	26,52 „
Magnesiumoxyd (MgO)	2,14 „	Chlor (Cl)	2,00 „
Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Kie- selsäure (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , SiO_2)	2,00 „	Kohlensäure	3,66 „

Bieten schon diese Werte einen merkwürdigen Anblick dar, so werden die Ergebnisse noch seltsamer, wenn man die gleiche Rechnung für die niedrigste von Evers mitgeteilte Alkalität 490 ausführt.

Dann ergibt sich aus den Gleichungen

$$x + y = 83,81$$

$$x \cdot \frac{2000}{138,3} + y \cdot \frac{1000}{212,45} = 490 - 101,8$$

$$x = -0,68 \% K_2CO_3; y = 84,49 \% K_3PO_4.$$

Der negative Wert für x bedeutet, daß bereits unter Zurechnung der für K_3PO_4 allein gefundenen Zahl sich eine Alkalität von mehr als 490 ergibt. Es muß also das im Kaliumkarbonat enthaltene Kaliumoxyd von dem Kali des Phosphates und die entsprechende Menge Kohlensäure von der an die alkalischen Erden gebundenen Kohlensäure in Abzug gebracht werden, damit die frei werdende Phosphorsäure mit dem überschüssigen Calcium- oder Magnesiumoxyd zusammentreten kann.

Nun enthalten die 84,49 % K_3PO_4 . . . 56,25 % K_2O und 28,24 % P_2O_5

die 0,68 % K_2CO_3 . . . 0,46 % K_2O und 0,26 % CO_2 ,

es verbleiben also nach der Subtraktion: 55,79 % K_2O und 2,24 — 0,26 = 1,98 % CO_2 und wir erhalten für die Asche von der Alkalität 490 nachstehende Zusammensetzung:

Kaliumoxyd (K_2O)	55,79 %	Schwefelsäure (SO_3)	4,00 %
Calciumoxyd (CaO)	4,26 „	Phosphorsäure (P_2O_5)	28,24 „
Magnesiumoxyd (MgO)	2,14 „	Chlor (Cl)	2,00 „
Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Kie- selsäure (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , SiO_2)	2,00 „	Kohlensäure (CO_2)	1,98 „

Wenn man endlich unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen nicht die für andere Fruchtsäfte gefundenen Minimalwerte an Kalk und Magnesia, sondern den mittleren Kalk- und Magnesiagehalt des Himbeersaftes mit 8,56 bzw. 5,47 einsetzt und dann die Rechnung für die Alkalitäten 540 und 490 ausführt, so erhält man

$$\text{im ersten Falle: } x = -21,16; y = 90,83$$

$$\text{im zweiten Falle: } x = -26,67; y = 95,84$$

und als Zusammensetzung der Mineralstoffe:

Alkalität			Alkalität		
	540	490		540	490
	‰	‰		‰	‰
Kaliumoxyd (K ₂ O)	45,71	45,63	Schwefelsäure (SO ₃)	4,00	4,00
Calciumoxyd (CaO)	8,56	8,56	Phosphorsäure (P ₂ O ₅)	30,19	32,03
Magnesiumoxyd (MgO)	5,47	5,47	Chlor (Cl)	2,00	2,00
Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd,			Kohlensäure (CO ₂)	2,52	0,76
Kieselsäure (Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₄ , SiO ₂)	2,00	2,00			

Man sieht also, daß für das Zustandekommen einer niedrigen Alkalität der Phosphorsäuregehalt der Asche von bestimmendem Einfluß ist und daher vor allem berücksichtigt werden muß. Gerade über diesen Bestandteil besitzen wir aber die meisten Erfahrungen, und ich selbst habe den Phosphorsäuregehalt von mehr als 50 Fruchtsäften ermittelt. Aus diesem reichhaltigen Analysenmaterial¹⁾ geht aber unzweifelhaft hervor, daß der Phosphorsäuregehalt im allgemeinen zwischen 4,6 und 8,5 % liegt und nur in vereinzelt Fällen (bei Walderdbeeren) auf 10—13 % ansteigt, sodaß Werte von 25—32 % als völlig ausgeschlossen bezeichnet werden können. Da es außerdem Fruchtsaftaschen fast ohne eine Spur von Kohlensäure selbstverständlich nicht gibt, so ist hierdurch mit absoluter Sicherheit bewiesen, daß ein Alkalitätswert von 4,9—5,4 cem N.-Säure eine analytische Unmöglichkeit ist, und daß die von Herrn Dr. Evers angegebenen Zahlen falsch bestimmt worden sind. Es kann daher wohl erwartet werden, daß diese unrichtigen Befunde in Zukunft nicht weiter zur Grundlage von Gutachten benutzt werden.

Dresden, im Juli 1905.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1903, 6, 1105 und 1904, 8, 544 und 547.

Beiträge zur Kenntnis des Sesamöles.

Von

H. Sprinkmeyer und H. Wagner.

Mitteilung aus dem Staatlichen Chemischen Untersuchungsamt für die
Auslandsfleischschau zu Goch.

Das aus dem Samen des Sesamstrauches gewonnene Öl hatte vor Inkrafttreten des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897, nur eine untergeordnetere Stellung in der Reihe der im Großbetrieb hergestellten Speiseöle inne. Seitdem ist der Verbrauch vor allem in der Margarine-Industrie derart gestiegen, daß man heute außer der indischen auch die levantinische und die afrikanische Sesamsaat, die früher zur Herstellung von Speiseöl nicht verwendet wurden, zur Gewinnung heranzieht. Da die Literatur bisher nur wenige Angaben über Sesamöle verschiedener Herkunft aufweist, — die einzige Arbeit, die wir über diesen Gegenstand gefunden haben, ist eine Abhandlung von F. Utz¹⁾ — so entschlossen wir uns, die wichtigsten chemischen und physikalischen Konstanten der aus den im Handel vorkommenden drei Sesamsaaten, der indischen, der levantinischen und der afrikanischen Saat, gewonnenen Öle festzustellen und die über diesen Gegenstand vorhandenen Literaturangaben einer Nachprüfung zu unterziehen.

Um einerseits einem Irrtum in der Herkunft des Öles möglichst vorzubeugen, und andererseits Öle verschiedener Herstellungsweise zu besitzen, verschafften wir uns die Samen des indischen, des levantinischen und des afrikanischen Sesamstrauches.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1900, 45, 490.