ist man in der Lage, in Phenol-Kresolgemischen die Menge an Phenol und Metakresol einzeln und die Summe von o- und p-Kresol zu bestimmen.

Liegt ein Phenol-Kresolgemenge mit einem Phenolgehalt von über 10 % vor, so empfiehlt Ditz, dasselbe mit einem metakresolfreien Gemisch von o- und p-Kresol zu mischen oder mit einem phenolfreien Kresolgemenge, dessen Gehalt an Metakresol vorher bestimmt ist, um auf diese Weise den Gehalt an Phenol unter 10 % zu bringen. Alsdann steht der Anwendung der Raschig'schen Methode nichts im Wege.

Eine zweite Methode zur Bestimmung von Metakresol ist von F. Russig und G. Fortmann¹⁾ angegeben worden. Dieselbe basirt auch auf der Ueberführung des Metakresols in Trinitro-m-Kresol; nur sind die Versuchsbedingungen andere wie bei der Raschig'schen Methode. Hierbei werden für 10 g Metakresol 17,56 g Trinitro-m-Kresol erhalten. Da diese Methode längere Zeit in Anspruch nimmt, und die Verfasser selbst der Raschig'schen Methode den Vorzug geben, so begnüge ich mich bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens mit dem Hinweis auf die Originalarbeit.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Zusammensetzung des Hühnereies und Untersuchung von Eierteigwaren. A. Juckenack²⁾ bestimmte den Gehalt des Hühnereies an Gesamtposphorsäure, sowie die verschiedenen Bindungsformen, in welchen sich die Phosphorsäure findet. Es ergaben sich im Mittel mehrerer gut übereinstimmender Analysen für den Ei-Inhalt, beziehungsweise seine Bestandtheile, folgende Gesamtposphorsäurewerthe.

1) Zeitschrift f. angew. Chemie 1901, S. 157.

2) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 2, 905.

I. Für das Eigelb	1,279 %	P ₂ O ₅
II. « « Eiweiss	0,031 «	«
III. « « ganze Ei:		
a) durch directe Bestimmung . .	0,443 «	«
b) aus I und II berechnet . .	0,455 «	«
IV. Für ein Durchschnittsei (31 g Ei-		
weiss, 16 g Eigelb ¹⁾ berechnet .	0,214 g	«

Bei diesen Bestimmungen ergab sich, dass man für Eiweiss, sowie für das ganze Ei auch dann richtige Werthe erhält, wenn man das Analysenmaterial direct einäschert und in der Asche die Phosphorsäure bestimmt. Beim Eigelb erhält man auf diese Weise nur 0,673 % statt des richtigen Werthes 1,279 %. Der Verfasser zeigt, dass dieser Verlust nicht auf eine besonders leichte Reduction der Phosphorsäure durch Kohle zurückzuführen ist, sondern dass er davon herrührt, dass keine zur Bindung genügende Menge von Basen vorhanden ist. Beim Veraschen geht alle Phosphorsäure verloren, welche mehr vorhanden ist, als zur Bildung von Metaphosphaten Verwendung finden kann. Es ist deshalb nicht nöthig zur Verhinderung dieser Verluste Salpeter und Soda beim Veraschen zuzusetzen, sondern es genügt ein Zusatz von Soda allein.²⁾ Diese Bemerkung gilt auch für die Weinanalyse.

Ueber die Verbindungsformen der Phosphorsäure im Eidotter gibt folgende Uebersicht Auskunft:

Gesamtposphorsäure in 100 g Eigelb			
1,279 g			
Davon sind			
In siedendem Alkohol löslich		In siedendem Alkohol unlöslich	
0,823 g = 9,35 % Distearyllecithin		0,456 g	
Hiervon waren:		Hiervon treffen:	
direct aus dem	nach der Aether-	auf Nucleine	auf unlösliche
Dotter in Aether	extraction in	0,178 g	Phosphate oder auf
löslich	Alkohol löslich		Glycerinphosphor-
0,478 g	0,345 g		säure, beziehungs-
= 5,42 g freies	= 3,93 g an		weise deren Ver-
Distearyllecithin	Vitellin gebund.		bindungen
	Distearyllecithin.		0,278 g

¹⁾ Juckenack hebt ausdrücklich hervor, dass er diese von J. König angegebenen Zahlen, sowie den Werth von 6 g für die Schale bei seinen Untersuchungen bestätigt fand.

²⁾ Vergl. hierzu noch die Analysen des Verfassers, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genussmittel **3**, 15.

Die Methoden zur Trennung der Lecithinphosphorsäure ergeben sich direct aus Vorstehendem. Die Vertheilung der in Alkohol unlöslichen Phosphorsäure auf Nucleine und den übrigen Rest erfolgte auf Grund älterer Litteraturangaben über den Nucleingehalt des Eigelbs und den Phosphorgehalt des Eigelb-Nucleins (Bunge's Hämato-gen). Der letzte Rest von 0,278 % entspricht 1,13 % Glycerinphosphorsäure, was mit einem älteren Werth von Gobley¹⁾ (1,2 %) übereinstimmt.

Den Cholesteringehalt des Eigelbs fand Juckenack zu 0,91 %, entsprechend 1,92 % der Trockensubstanz.

A. Juckenack²⁾ besprach im Anschluss an diese Ergebnisse in einer späteren Abhandlung die Untersuchung und Beurtheilung der Teigwaaren des Handels unter besonderer Berücksichtigung der künstlichen Färbung, sowie des Nachweises und der quantitativen Bestimmung von Eisubstanz. Die fabrikmässig dargestellten Teigwaaren (Suppennudeln, Maccaroni, Fleckerln) theilt er in Wasserwaare und Eierwaare ein, welch' letztere unter Zuhülfnahme von Eiern in »greifbarer« Menge hergestellt sein muss.

Für beide Kategorien hat sich vielfach eine künstliche Gelbfärbung eingebürgert, die nach dem Verfasser in beiden Fällen zu beanstanden ist, und zwar bei Wasserwaare, weil sie den Anschein erweckt, als läge Eierwaare vor, bei letzterer deshalb, weil sie die Verwendung einer grösseren Eiermenge als der thatsächlich gebrauchten vorspiegelt. Die von den Fabrikanten zur Motivirung der Färbung angegebenen anderen Gründe erklärt Juckenack für unzutreffend.

Da die Erfahrungen der letzten Jahre gelehrt haben, dass gesundheitsschädliche Farbstoffe, wie Pikrinsäure, Dinitrokresolkalium, Chromgelb u. a., in der Grossindustrie nicht mehr beobachtet werden und sich höchstens noch sehr vereinzelt durch Unkenntniss in den Kleinbetrieb einschleichen, hält es der Verfasser für ausreichend, festzustellen, ob bei Teigwaaren ein fremder Farbstoff überhaupt vorliegt oder nicht. Das folgende Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass die zur Färbung von Teigwaaren benutzten Farbstoffe in Aether unlöslich sind, während das Lutein, der gelbe Farbstoff des Eigelbs, der übrigens auch im Weizenmehl anzutreffen ist, sich sehr leicht mit Aether ausziehen lässt. Diese gelbe ätherische Lösung gibt dann mit wässriger salpetriger

¹⁾ Liebig's Annalen der Chemie **60**, 275.

²⁾ Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **3**, 1.

Säure die von Th. Weyl angegebene Reaction, das heisst sie entfärbt sich sofort.

Man beschickt zwei Reagensgläser von circa 25 bis 30 cc Inhalt mit etwa 10 g möglichst fein gemahlener Teigwaaren und schüttelt das eine mit 15 cc Aether, das andere mit 15 cc 70 procentigem Alkohol häufig kräftig durch, verschliesst sie und lässt sie etwa 12 Stunden stehen.

a) Bleibt jetzt der Aether ungefärbt oder wird er nur schwach gefärbt, während sich der Alkohol deutlich gelb färbt, so liegt unter allen Umständen ein fremder Farbstoff vor.

b) Färbt sich sowohl der Alkohol als auch der Aether, so kann entweder 1) nur Lutein, oder 2) Lutein neben fremden Farbstoffen vorliegen. Man verfährt dann wie folgt:

1. Man prüft eine Probe der ätherischen Lösung nach Weyl auf Lutein. Falls nicht sofortige Entfärbung mit wässriger salpetriger Säure eintritt, liegt ein fremder ätherlöslicher Farbstoff vor.
2. Ist die gemahlene Teigwaare durch Alkohol völlig entfärbt (weiss) geworden, durch Aether jedoch nicht, so liegt neben dem Lutein noch ein fremder ätherunlöslicher Farbstoff vor, dessen Nachweis folgendermaassen gelingt. Die mit Aether behandelten Teigwaaren schüttelt man wiederholt mit neuem Aether so lange (etwa 3 mal) aus, bis der Aether farblos, also alles Lutein entfärbt ist. Alsdann schüttelt man mit 70 procentigem Alkohol aus und kann mit diesem den fremden Farbstoff isoliren und eventuell auf Wolle ausfärben.

Zum qualitativen Nachweis von Eisubstanz in Teigwaaren ist nach dem Verfasser die Luteinreaction nicht brauchbar, weil Lutein auch in vielen Weizenmehlen, namentlich auch in zur Nudelfabrikation dienenden französischen Griesmehlen vorkommt. Die von Spaeth¹⁾ herangezogene Jodzahl des Fettes ist gleichfalls trügerisch, weil Wasserwaare durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ % Palmin in eine Waare umgewandelt würde, die den weitestgehenden Anforderungen in Beziehung auf die Jodzahl genügt. Juckenaek benutzt deshalb den Cholesteringehalt der Eier für den qualitativen Nachweis, zumal die betreffenden

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 36, 405.

Reactionen durch den geringen Phytosteringehalt des Weizenmehls nicht gestört werden. Er verfährt folgendermaassen.

Etwa 15 g der zu griesartiger Feinheit gemahlenen Substanz werden in einem Kölbchen mit 30 cc Aether übergossen und unter zeitweiligem Umschütteln des Aethers mehrere Stunden bei Seite gestellt. Alsdann filtrirt man den Aether ab und schüttelt den Rückstand nochmals mit 20 cc Aether aus, verdunstet die vereinigten Aetherauszüge unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen und erhitzt den Rückstand mit circa 2 cc 20 procentiger alkoholischer Kalilauge bis zur vollständigen Verseifung des Fettes. Nach Aufnahme der Seife in circa 5 cc Wasser wird die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohcholesterin, welches nöthigenfalls nochmals gereinigt werden kann, löst man in 12 cc Chloroform und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile.

Von der einen Hälfte wird das Chloroform verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und mikroskopisch untersucht.¹⁾ Die zweite Hälfte der Chloroformlösung wird auf 2 Reagensgläser gleichmässig vertheilt. Zu der in dem einen befindlichen Lösung gibt man etwa 3 cc concentrirte Schwefelsäure (Salkowski's Reaction) und lässt 3 Stunden stehen. Bei Abwesenheit von Eigelb färbt sich das Chloroform von der Berührungszone aufwärts höchstens schwach rosa, während bei Gegenwart von nur 1 Eigelb auf 1 Pfund Mehl die Chloroformschicht stark roth gefärbt wird und die unterstehende Schwefelsäure grüngelb fluorescirt. Aus dem zweiten Reagensglase verdunstet man das Chloroform, löst den Rückstand in etwa 3 cc Essigsäureanhydrid, setzt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu und schüttelt alsdann um (Liebermann'sche Reaction). Bei Abwesenheit von Eigelb tritt eine röthliche, in's Blassgrünliche übergehende Färbung auf, während bei Anwesenheit von nur 1 Eidotter auf 1 Pfund Mehl eine vorübergehende, stark rosenrothe, dann tief blaue bis blaugrüne Farbenreaction auftritt.

Zur quantitativen Bestimmung des Eiergehaltes der Teigwaaren stützt sich Juckenack auf die Gesamtanalyse, unter besonderer Berücksichtigung der Lecithinphosphorsäure. Auf Grund seiner Analysen von Hühnereiern, sowie normalem, einschlägigem Weizenmehl (mit 0,0225 % Lecithinphosphorsäure) berechnet er folgende Tabelle, deren Anwendung sich von selbst ergibt.

¹⁾ Vergl. die Abhandlungen von Bömer, über die ich in einem der nächsten Hefte berichte.

Tabelle A. Bei Verwendung des Gesamteinhaltes					Tabelle B. Bei Verwendung von Eidotter				
Stückzahl Eier auf 1 Pfd. Mehl	Die Trockensubstanz der so dargestellten Nudeln enthält im Mittel				Stückzahl Eidotter auf 1 Pfd. Mehl	Die Trockensubstanz der so dargestellten Nudeln enthält im Mittel			
	Asche o/o	Gesamt-Phosphorsäure o/o	Lecithin-Phosphorsäure o/o	Stickstoff-substanz o/o		Asche o/o	Gesamt-Phosphorsäure o/o	Lecithin-Phosphorsäure o/o	Stickstoff-substanz o/o
1 Ei	0,565	0,2716	0,0513	12,99	1 Ei	0,488	0,2720	0,0518	12,37
2 Eier	0,664	0,3110	0,0786	13,92	2 Eier	0,516	0,3127	0,0801	12,73
3 „	0,758	0,3482	0,1044	14,81	3 „	0,542	0,3520	0,1075	13,07
4 „	0,848	0,3834	0,1289	15,64	4 „	0,568	0,3901	0,1339	13,41
5 „	0,933	0,4172	0,1522	16,44	5 „	0,593	0,4268	0,1594	13,73
6 „	1,013	0,4490	0,1744	17,20	6 „	0,617	0,4625	0,1842	14,05
7 „	1,090	0,4795	0,1954	17,93	7 „	0,640	0,4968	0,2081	14,34
8 „	1,163	0,5086	0,2155	18,62	8 „	0,662	0,5301	0,2313	14,63
9 „	1,234	0,5362	0,2348	19,28	9 „	0,683	0,5622	0,2537	14,91
10 „	1,300	0,5626	0,2531	19,91	10 „	0,705	0,5937	0,2755	15,19
11 „	1,364	0,5880	0,2707	20,50	11 „	0,725	0,6239	0,2966	15,46
12 „	1,426	0,6123	0,2875	21,09	12 „	0,745	0,6533	0,3171	15,71

Zur Bestimmung der Lecithinphosphorsäure werden 35 g möglichst fein gepulverter (zerstossener, beziehungsweise gemahlener und nöthigenfalls gesiebter) Teigwaren mit kleinen Flöckchen von Asbest oder entfetteter Watte gemischt und im Soxhlet-Extractor mit absolutem Alkohol extrahirt. Das Extractionskölbchen wird auf einem mit Asbestpapier belegten Drahtnetz über freier Flamme erhitzt. Falls auf diese Weise nicht erreicht werden sollte, dass sich die Temperatur des Alkohols im Extractor um 55—60° bewegt, so ist der Theil des Apparates, soweit er die Patrone einschliesst, zwecks Isolirung zu umwickeln. Nach 10 bis 12 Stunden ist die Extraction beendet. Der nach dem Abdestilliren des absoluten Alkohols verbleibende Rückstand wird mit 5 cc 20 procentiger alkoholischer Kalilauge verseift, die Seifenlösung in einer Platinschale eingedampft und eingeäschert und in der Asche die Phosphorsäure in üblicher Weise bestimmt.

Eine abnorme Erhöhung des Mineralstoffgehaltes über die in obigen Tabellen enthaltenen Werthe würde für die Verwendung von mit Conserve-salz haltbar gemachtem Eigelb sprechen.

An die Abhandlung, über welche im Vorstehenden berichtet ist, knüpfte sich noch eine Controverse zwischen S. Bein¹⁾ und A. Juckenack.²⁾

A. Beythien und E. Wrampelmeyer³⁾ beschäftigten sich gleichfalls mit der Untersuchung der Eierteigwaaren, und zwar im Wesentlichen auf der von Juckenack geschaffenen Grundlage. Nach ihren Untersuchungen zeigen die zur Nudelfabrikation verwendeten Mehle derartige Schwankungen in der Zusammensetzung, dass die mit Hülfe von Juckenacks Tabelle ermittelten quantitativen Ergebnisse nur als annähernd richtige, bisweilen sogar als falsche angesehen werden müssen. Sie fanden die Gesamtposphorsäure im Mehle weit höher, die Lecithinphosphorsäure jedoch etwas niedriger (0,0145 bis 0,0199 $\frac{0}{0}$) als Juckenack. An dieser letzteren wird man also unter allen Umständen noch die Verwendung eines Eies auf 2 Pfund Mehl nachweisen können, während 1 Ei auf 3 Pfund Mehl nicht mehr erkannt werden kann. Die Verfasser ziehen es daher vor, die von Juckenack vorgeschriebenen Bestimmungen noch durch diejenige des Fettes und seiner Jodzahl nach Späth⁴⁾ zu ergänzen.

F. Filsinger⁵⁾ wies in einer kleinen Notiz gleichfalls auf den Parallelismus der Zunahme von Asche, Gesamtposphorsäure, Stickstoff und Fett mit dem wachsenden Eiergehalt der Eiernudeln hin.

1) Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel **3**, 167 u. 328.

2) Ebenda **3**, 168 u. 329.

3) Ebenda **4**, 145.

4) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 405.

5) Zeitschrift f. öffentl. Chemie **5**, 396.