zum Preise von 200 Mark von der Königl. Sächsischen Bleiwaarenfabrik Halsbrücke bei Freiberg in Sachsen zu beziehen.

Freiberg, chemisches Laboratorium der K. Bergakademie, den
12. Januar 1882.

Eine Methode zur Analyse des Senfs. *)

Von

Albert R. Leeds und Edgar Everhart.

Während des letzten Sommers hatten die Verfasser im Auftrage des Staates New-Jersey zahlreiche Analysen verschiedener Nahrungs- und Genussmittel auszuführen. Unter den untersuchten Gegenständen waren auch 30 verschiedene Proben von Senf, wie er in den Läden verkauft wird. Bei den Analysen wurde die in allen betreffenden Lehrbüchern mitgetheilte und besonders von Blythe und Hassall empfohlene Methode befolgt. Danach wird bekanntlich die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100—150° ermittelt, ferner zur Entdeckung einer Verfälschung mit Mineralstoffen der Aschengehalt festgestellt und ausserdem die Menge des Oeles bestimmt. Andere Verfälschungen werden nur qualitativ nachgewiesen.

Bei diesem Verfahren wird namentlich der Bestimmung des Oeles Wichtigkeit beigemessen und aus ihr die in der Mischung vorhandene Menge Senf berechnet. Blythe gibt folgende Formel zur Berechnung der in einer Mischung von Mehl und Senf enthaltenen Quantität Senf. In dieser Formel bedeutet x die Menge des Senfs, y die gefundene Quantität Oel.

$$\frac{33,9 x}{100} + \frac{1,2 (100-x)}{100} = y \text{ und}$$

$$\frac{36,7 x}{100} + \frac{2 (100-x)}{100} = y.$$

Diese Art der Analyse und Berechnung ist sicherlich recht geeignet, wenn der Mischung kein fremdes Fett zugesetzt, oder nichts von dem fetten Oele des Senfes extrahirt worden ist. Thatsächlich wird aber

*) In englischer Sprache eingesandt; in's Deutsche übersetzt von der Redaction.

häufig in Oel oder in Fett gebackenes Mehl dem Senf zugemischt, aus welchem ein Theil des ursprünglich darin enthaltenen fetten Oeles extrahirt worden ist. Ferner wird der Senf, ehe er in den Handel gelangt, häufig mittelst hydraulischer Pressen ausgepresst und verliert so 12—20 Procent seines Gehaltes an Oel. Es können deshalb nach der eben angeführten Methode befriedigende oder zuverlässige Resultate nicht erhalten werden.

Unseres Wissens ist bisher nur ein Versuch gemacht worden, den Senf in der Art zu analysiren, dass man die verschiedenen Bestandtheile desselben bestimmt. In seinem Buche über die Verfälschung der Nahrungsmittel*) empfiehlt Hassall eine theils directe theils indirecte Analyse. Seine Methode und die nach derselben erhaltenen Resultate findet man meistens in englischen und nichtenglischen Büchern und Zeitschriften angeführt.

Sein Gang der Analyse ist der folgende. Feuchtigkeit und Asche werden bestimmt wie gewöhnlich, ebenso das Oel durch Extraction mit Aether. Die Bestimmung des myronsauren Kalis stützt sich auf die bekannte Reaction desselben mit dem in dem Senfmehl enthaltenen Myrosin bei Gegenwart von Wasser. Man digerirt 40—50 Grains (2,5 bis 3,2 g) Senf 24 Stunden lang mit etwa 250 cc Wasser in einer wohlverstopften Flasche. Nach Verlauf dieser Zeit wird alles myronsaure Kali durch das Ferment Myrosin in Glykose, saures schwefelsaures Kali und Senföl (Rhodanallyl) zersetzt worden sein, im Sinne folgender Gleichung: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{KNS}_2\text{O}_{10} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{KHSO}_4 + \text{C}_4\text{H}_5\text{NS}$. Nunmehr wird der Inhalt der Flasche destillirt, wobei alles Rhodanallyl mit den Wasserdämpfen übergeht. Um einem Verluste des flüchtigen Oeles vorzubeugen lässt man das Ende des Kühlers etwas in starkes Ammoniakwasser eintauchen. Wenn keine öligen Tropfen mehr übergehen, nimmt man die Vorlage weg und lässt sie stehen, bis sich das Rhodanallyl mit dem Ammoniak zu Thiosinnamin ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NSNH}_3$) vereinigt hat. Die Lösung wird in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und aus der gefundenen Menge Thiosinnamin die in der Senfprobe vorhandene Menge myronsauren Kalis berechnet. Bis hierher entspricht die Methode allen Anforderungen, aber gegen den noch übrigen Theil lassen sich sehr ernste Einwendungen machen. Zur Bestimmung des Myrosins und des rhodanwasserstoffsäuren Sinapins wird eine Probe des Senfs mit

*) Food: its adulterations and the methods for their detection by A. H. Hassall. London. Longmans, Green, and Co. 1876.

Natronkalk verbrannt um den Gesamtstickstoff zu ermitteln, eine andere Probe schmelzt man mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter um den Gesamtschwefelgehalt zu bestimmen. Die in dem myronsauren Kali enthaltenen Mengen von Stickstoff und Schwefel werden von den ermittelten Gesamtmengen abgezogen und aus den Resten werden die entsprechenden Quantitäten Myrosin und rhodanwasserstoffsäures Sinapin berechnet. Die Cellulose wird aus der Differenz bestimmt.

Den ganzen Rest des Schwefels und die entsprechende Menge Stickstoff rechnet man auf rhodanwasserstoffsäures Sinapin um, den dann noch verbleibenden Stickstoff auf Myrosin. Da aber Myrosin etwa 1,6 Procent Schwefel enthält, so sind weitere Rechnungen nöthig. Derartige Berechnungen können eben so gut richtige als falsche Resultate geben, denn man hat eben so viel Recht den ganzen Rest des Schwefels zunächst auf Myrosin, oder den ganzen Stickstoff entweder auf Myrosin oder rhodanwasserstoffsäures Sinapin umzurechnen, als den Schwefel auf die letztgenannte Verbindung. Die Resultate können nicht nach den Regeln der Algebra berechnet werden, weil nur eine Gleichung vorhanden ist, die aber zwei unbekannte Grössen enthält. In einer der von ihm untersuchten Senfproben findet Hassall 31,686 Procent Myrosin und 5,714 Procent rhodanwasserstoffsäures Sinapin. Geht man von den von ihm ermittelten Zahlen für den Gesamtgehalt an Stickstoff und Schwefel aus, berechnet aber den ganzen Stickstoff zunächst auf Myrosin, so findet man 31,43 Procent Myrosin und 3,95 Procent rhodanwasserstoffsäures Sinapin.

Aus diesen Gründen machten wir den Versuch eine Methode zur Analyse des Senfs auszuarbeiten, welche durchweg directe, auf einer wirklichen Trennung und Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile beruhende Resultate liefert. Feuchtigkeit und Asche werden wie gewöhnlich bestimmt. Das Oel wird in folgender Weise mit Aether ausgezogen. Eine gewogene Menge des Senfs wird bei 105° getrocknet und vorsichtig in ein Faltenfilter gebracht, welches man dann in einen Trichter mit geraden Wänden bringt. Die Trichterröhre setzt man mittelst eines gut schliessenden Korkes auf ein theilweise mit Aether gefülltes, gewogenes Kölbchen, während man den Trichter andererseits mit einem aufsteigenden Kühler verbindet. Erwärmt man den Aether gelinde, so tritt der einfache Extractionsapparat (an dessen Stelle natürlich auch irgend ein anderer der vielen gebräuchlichen Extractionsapparate angewandt werden kann) in Wirksamkeit. Wenn alles Oel aus

dem Senf ausgezogen ist, nimmt man den Apparat auseinander, destillirt den Aether ab, trocknet die Flasche nebst Inhalt bei 100° und wägt. Die Gewichtszunahme gibt die Menge des Oeles an. Aus der von Oel befreiten Senfprobe entfernt man den anhängenden Aether durch Verdunsten, fügt dann an den Apparat statt des mit Aether beschickten Kölbchens ein eine Mischung von gleichen Theilen Wasser und Alkohol enthaltendes Kölbchen und setzt nun den Extractionsapparat neuerdings in Thätigkeit. Der verdünnte Alkohol löst sowohl das rhodanwasserstoffsäure Sinapin als auch das myronsaure Kali, das Myrosin dagegen coagulirt er und lässt es nebst der Cellulose ungelöst. Nachdem alles rhodanwasserstoffsäure Sinapin und myronsaure Kali extrahirt ist, spült man den Inhalt des Kölbchens in eine gewogene Platinschale, verdampft, trocknet bei 105° und wägt. Hierauf glüht man und wägt wieder. Aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Kali berechnet man das myronsaure Kali und findet dann das rhodanwasserstoffsäure Sinapin aus der Differenz.

Nach der Extraction mit Alkohol enthält das Filter nur noch Myrosin und Cellulose nebst ein wenig Farbstoff. Man entfernt den anhängenden Alkohol durch freiwillige Verdunstung und behandelt dann Myrosin und Cellulose mit einer $\frac{1}{2}$ procentigen Sodälösung. Die das Myrosin enthaltende Lösung wird durch ein gewogenes Filter decantirt und der Rückstand noch einmal der gleichen Behandlung unterworfen. Man erhält dann alles Myrosin in Lösung. Die auf dem Filter gesammelte Cellulose wird getrocknet, gewogen, dann geglüht und die Asche gewogen und in Abzug gebracht.

Die das Myrosin enthaltende Lösung neutralisirt man annähernd mit verdünnter Salzsäure, fügt etwa 50 cc der Ritthausen'schen Kupfervitriollösung zu, neutralisirt dann genau mit verdünnter Natronlauge und lässt den schweren grünen Niederschlag, welchen die Kupfer-Myrosin-Verbindung bildet, sich absetzen. Derselbe wird dann auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 110° getrocknet und gewogen. Hierauf äschert man ein und wägt die Asche. Das Gesamtgewicht des Niederschlages, nach Abzug der Asche, ist gleich dem vorhandenen Myrosin.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Analysen beziehen sich sämmtlich auf ein von H. K. & F. B. Thurber & Co. in New-York dargestelltes Mehl von braunem Senf. Die Analysen 1 und 2 wurden gleichzeitig ausgeführt. Später wurde von derselben Probe noch eine dritte Analyse gemacht.

	Mehl von braunem Senf		
	Procente		
	1	2	3
Feuchtigkeit	6,78	6,90	6,82
Myronsaures Kali	0,61	0,61	0,72
Rhodianwasserstoffsäures Sinapin	10,97	11,19	11,21
Myrosin	28,45	28,70	28,30
Öel	29,22	29,21	29,19
Cellulose (aus der Differenz)	20,24	19,55	20,06
Asche	3,73	3,84	3,70
	100,00	100,00	100,00

In derselben Probe Senf wurde durch eine Verbrennung der Gesamtstickstoff zu 5,337 Procent, und durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter und Bestimmung der Schwefelsäure die Gesamtmenge des Schwefels zu 1,489 Procent bestimmt. Berechnet man aus obigen Analysen die im myronsauren Kali, rhodianwasserstoffsäuren Sinapin und Myrosin enthaltenen Mengen Stickstoff und Schwefel, so erhalten wir 5,342 resp. 1,50 Procent. Berechnet man aus diesen Zahlen die Mengen der drei erwähnten Bestandtheile des Senfes nach Hassall, so erhält man folgende Procentgehalte:

Myronsaures Kali	0,61 %
Rhodianwasserstoffsäures Sinapin	10,71 %
Myrosin	28,52 %

In diesem Falle sind die so durch Rechnung erhaltenen Zahlen nahezu identisch mit den Zahlen der directen Bestimmungen. Aber die grössere Bequemlichkeit und Sicherheit der directen Methode und die beträchtlichen Irrthümer, welche möglich sind, wenn die Rechnung sich auf Resultate gründet, die nur sehr wenig von der Wahrheit abweichen, sprechen unserer Ansicht nach sehr zu Gunsten der directen Methode.

Das beschriebene Verfahren kann eben so gut bei mit Stärke oder Mehl verfälschtem Senf angewandt werden, wie bei reinem Senf. Nach dem Ausziehen des Oeles mit Aether und des rhodianwasserstoffsäuren Sinapins und myronsauren Kalis mit Alkohol, kann man den Rückstand mit Malzaufguss oder mit verdünnten Säuren unter Druck behandeln um die Stärke in Glykose überzuführen, welche dann in gewöhnlicher Weise bestimmt wird.

Da wir zweifelhaft waren, ob Stärkemehl in verdünntem Alkohol wirklich ganz unlöslich sei, und in den Büchern nichts darüber finden

konnten, so führten wir zur Aufklärung des Sachverhaltes einen Versuch aus, indem wir Stärkemehl längere Zeit mit einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser kochten. Die Flüssigkeit wurde siedend filtrirt und das Filtrat mit einigen Tropfen Jodlösung versetzt. Da keine Blaufärbung eintrat, so kann man Stärkemehl als unlöslich in verdünntem Alkohol ansehen. Seine Anwesenheit beeinträchtigt also auch die Genauigkeit der Bestimmung des rhodanwasserstoffsäuren Sina-pins und des myrionsäuren Kalis nicht.

Zur Butterprüfung.

Von

Dr. J. Munier.

Bald nach dem Bekanntwerden der Hehner'schen Butterprüfung*) wurden auch schon Stimmen laut, welche die von Hehner aufgestellte Grenze 87,5—88,0 % für die festen Fettsäuren bei reiner Butter als unzutreffend erklärten. Heintz, Bell, Kretzschmar, Fleischmann u. Vieth und Birnbaum erhielten für die festen Fettsäuren Zahlen zwischen 88,6 und 91,1 %. Durch diese Unsicherheit in den Grenzzahlen wird die Brauchbarkeit der Hehner'schen Probe wesentlich vermindert; hierzu kommt noch ein weiterer Umstand, nämlich der, dass die Menge des Auswaschwassers bei manchen Buttersorten beträchtlich grösser sein muss, als sie Hehner angibt, so dass selbst bei einer und derselben Butter die Summe der festen Fettsäuren um beinahe 2 % schwanken kann, je nachdem mehr oder weniger Wasser gebraucht wurde. Heintz hatte sogar eine Butter, die mit 7 l Wasser noch nicht vollständig ausgewaschen war! Mit Freude wurde daher die Modification der Hehner'schen Probe von E. Reichert**) begrüsst, der diesen Missständen dadurch abzuhelpen suchte, dass er die flüchtigen Säuren durch Destillation trennte. Die Hoffnung durch dieses Verfahren weniger schwankende Grenzzahlen zu erhalten, — nach Reichert und Anderen bewegen sich die Mengen, welche zur Sättigung der destillirten Säuren erforderlich sind, bei reiner Butter zwischen 13—14 cc $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali — erweist sich jedoch nach meinen Untersuchungen leider ebenfalls als eine trügerische. Diese Untersuchungen wurden da-

*) Diese Zeitschrift 16, 145.

**) Diese Zeitschrift 18, 68.