Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 7 (1916)

Heft: 1-2

Artikel: Die Bestimmung des Pektins in Gewürzen

Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984119

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

einen Erlenmeyer abgelassen. Die vereinigten Filtrate werden aus dem heissen Wasserbade abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit etwa 120 cm³ Wasser und 20 cm³ $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure und erhitzt auf freier Flamme bis zum Sieden, worauf heiss filtriert und mit heissem Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat kühlt man ab, bringt es unter Nachwaschen mit wenig Wasser in den inzwischen gereinigten Scheidetrichter, gibt 10 cm³ Ammoniakflüssigkeit und einige Tropfen Phenolphtaleinlösung zu und schüttelt wie zu Anfang wieder viermal mit Chloroform aus. Die filtrierten und vereinigten Auszüge werden durch Abdestillieren des Choroforms auf ein kleines Volumen gebracht, unter Nachspülen mit wenigen Tropfen Chloroform in eine flache Glasschale ohne Ausguss gebracht, an der Wärme zur Trockene verdunstet und in dem hierzu konstruierten Apparate der Sublimation unterworfen.»

Die Bestimmung des Pektins in Gewürzen.

Von Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes.)
Vorstand: F. Schaffer.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich darauf hingewiesen, dass in allen Branntweinen, welche auf den Trestern vergoren worden sind, Methylalkohol nachzuweisen ist und dass sich aus Trestern oder Früchten mit Schwefelsäure oder, wie sich später zeigte, noch leichter mit Natronlauge, Methylalkohol abspalten lässt. Darauf fand ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *Tschirch* [2]) durch Untersuchung von Membranindrogen sämtlicher Gruppen, dass der Methylalkohol aus dem Pektin der Früchte entsteht. Es konnte ferner gezeigt werden, [3]) dass Pektin der Methylester der Pektinsäure ist, welche bis dahin als isomer mit dem Pektin angesehen worden war.

Da der Methoxylgehalt der Pektine verschiedener Pflanzen, soweit die Erfahrung reicht, nicht sehr schwankt, lässt sich durch Bestimmung des abspaltbaren Methylalkohols in allen möglichen Pflanzenteilen der Pektingehalt bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurden eine grössere Anzahl solcher Bestimmungen in Gewürzen und in Pflanzenteilen, welche als Gewürzverfälschungsmittel Verwendung finden, vorgenommen.

Wir unterscheiden an dieser Stelle nicht zwischen Protopektin, der ebenfalls methoxylhaltigen, unlöslichen Muttersubstanz des Pektins und dem eigentlichen, wasserlöslichen Pektin. Beides wird in gleicher Weise bestimmt. Hingegen fallen hier die Abbauprodukte des Pektins ausser Betracht, da schon ihr erstes Glied, die Pektinsäure, methoxylfrei ist,

---

[1]) Diese Mitteilungen, 1913, 4, 122.
[2]) Ebenda, 1914, 5, 172.
[3]) Ebenda, 1914, 5, 225.

Es seien hier die hauptsächlichsten Befunde von frühern, teils eigenen, teils anderweitigen Untersuchungen über Protopektin und Pektin kurz wiedergegeben.

Protopektin, hauptsächlich in unreifen Früchten und in manchen Knollengewächsen als Membranbestandteil, besonders auch in der Mittellamelle, vorkommend, ist zusammengesetzt wie Pektin, insofern es nicht daneben noch andere Gruppen enthält. Es ist unlöslich in Wasser, wie auch in allen organischen Lösungsmitteln, wird nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Natronlauge bereits in der Kälte mit Leichtigkeit in Pektinsäure übergeführt unter Abspaltung von Methylalkohol. Es wird durch basische Farbstoffe angefärbt, gibt mit Zucker und den natürlichen Fruchtsaftbestandteilen kein Gelee.

Pektin, Pektinsäuremethylester, kommt in reifen Früchten vor, entsteht aus Protopektin bei der Reife oder durch Erhitzen mit organischen Säuren, weniger gut mit Wasser allein oder mit Alkohol. Es enthält schleimsäurebildende Gruppen: Arabinose, eine Methylpentose und mit Methylalkohol veresterte Carboxylgruppen. Der Methylalkoholgehalt beträgt, soweit die Untersuchungen reichen, 9—11,8 %. Es ist kolloidal löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln, wird nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Natronlauge bereits in der Kälte mit Leichtigkeit in Pektinsäure und Methylalkohol zerlegt. Es wird durch einige Schwermetallsalze koaguliert, nicht aber durch Gerbstoffe, Eiweiss und organische Farbstoffe. Es gibt beim Kochen mit Zuckerlösung in Gegenwart des natürlichen Fruchtsaftes, weniger gut mit Zuckerlösung und organischen Kalksalzen, Gelee.

Bei unsern Methylalkoholbestimmungen in Gewürzen müssen wir im Auge behalten, dass ausser dem Pektin noch andere Methylester zugegen sein können, nämlich Bestandteile der ätherischen Oele. Diese Ester unterscheiden sich aber dadurch von Pektin, dass sie in organischen Lösungsmitteln löslich und dass sie flüchtig sind, besonders mit Wasserdämpfen. Diese Eigenschaften zeigen uns die Möglichkeit, diese Stoffe vor der Abspaltung des Methylalkohols aus dem Pektin zu entfernen. Wir erreichen dies vollständig durch Extraktion mit Alkohol und mit Aether und nachfolgende kurze Wasserdampfdestillation.

Nun ist es aber denkbar, dass auch nach der Extraktion und Wasserdampfdestillation gewisse methoxylhaltige Verbindungen zugegen sein könnten, welche uns Pektin vortäuschen. Wir denken hier an zwei bereits früher [1]) besprochene Körper, an Lignin und Bassorin.

Lignin, neben Zellulose der Hauptbestandteil aller Hölzer, ausserdem in allen verholzten Membranen auftretend, enthält bekanntlich ziemlich viel Methoxyl. Wie ich festgestellt habe, [2]) lässt sich aus Holz durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volum konzentrierte Säure + 9 Volumen Wasser) eine geringe Menge Methylalkohol in Freiheit setzen, aber

[1]) Diese Mitteilungen, 1914, 5, 175, 176, 256.

[2]) L. c.

längst nicht die ganze darin vorhandene Menge. Es fragt sich nun, ob dieser abspaltbare Methylalkohol wirklich aus dem Lignin stammt oder ob in dem Holz vielleicht noch eine gewisse Menge Pektin zugegen ist. Wenn ersteres der Fall sein sollte, so fällt damit unsere Pektinbestimmung für alle diejenigen Fälle dahin, wo in der zu untersuchenden Droge Lignin vorhanden ist und das ist wohl bei den meisten Gewürzen der Fall. Die Frage wurde durch folgenden Versuch zu lösen versucht, indem man die Abspaltung diesmal nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Natronlauge vornahm.

5 g Tannenholzsägemehl wurden mit Alkohol und Aether extrahiert, getrocknet, mit 80 cm^3 Wasser zum Sieden erhitzt und davon 20 cm^3 abdestilliert, um das Holz möglichst mit Wasser aufzuquellen. Das Destillat gab nicht die geringste Methylalkoholreaktion. Zu der noch heissen Flüssigkeit wurden 15 cm^3 10 %ige Natronlauge zugesetzt und 5 Minuten einwirken gelassen. Darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure ganz schwach angesäuert und $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert. Mit diesem Destillat wurde nach den früher angegebenen Prinzipien [1]) die Methylalkoholbestimmung vorgenommen. Man fand in dem Tannenholz 0,032 % Methylalkohol. Nach *Benedikt* und *Bamberger* [2]) hat Tannenholz die Methylzahl 21,3, entsprechend 2,13 % Methyl oder 4,54 % Methylalkohol. Durch die Natronlaugebehandlung haben wir somit ca. 0,7 % des vorhandenen Methylalkohols abgespalten.

Das bereits verwendete Sägemehl wurde nun mit Wasser gehörig ausgewaschen und in genau gleicher Weise noch zweimal behandelt. Rührte der abgespaltene Methylalkohol aus dem Lignin, so musste bei der zweiten und dritten Natronlaugebehandlung derselbe Betrag gefunden werden, wie das erstemal. In Wirklichkeit fand man aber bei diesen beiden Operationen jedesmal nur 0,12 mg auf 5 g Holz oder 0,0024 % Methylalkohol. Daraus muss geschlossen werden, dass unter unsern Versuchsbedingungen das Lignin nur ungefähr 0,05 % seines Methylalkohols abgibt, also einen verschwindend geringen Betrag. Der Methylalkohol des Lignins ist somit sehr fest gebunden und wird durch heisse Natronlauge, wenigstens innert kurzer Zeit, praktisch nicht abgespalten. Das Lignin spielt folglich bei unsern Bestimmungen keine störende Rolle.

Andererseits sehen wir, dass unser Tannenholz offenbar Pektin enthält, entsprechend den bei der ersten Natronlaugebehandlung abgespaltenen 0,032 % Methylalkohol, abzüglich 0,002 % für Lignin. Dieser Abzug braucht in der Praxis nicht gemacht zu werden, da ja der Ligningehalt bei den meisten Drogen bedeutend kleiner ist, als bei Tannenholz, so dass der dadurch bewirkte Mehrgehalt an Methylalkohol innerhalb die Fehlergrenze fällt. Dass es sich hier wirklich um Pektin handelt, ist zwar nicht streng erwiesen; es wird jedoch schon dadurch wahrscheinlich gemacht, dass ja auch Rinden häufig pektinhaltig sind.

---

[1]) Diese Mitteilungen, 1915, **6**, 1.

[2]) Siehe *Abderhalden*, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 6, S. 65.

Ein zweiter in Pflanzen vorkommender Körper, welcher methoxylhaltig und gleich wie Pektin weder in organischen Lösungsmitteln löslich, noch mit Wasserdampf flüchtig ist, ist Bassorin, der unlösliche Teil des Traganths. Es enthält in einigen Fällen Arabinose, in andern Xylose, daneben Fucose, Spuren von Glucose und Galactose und durch Methylalkohol veresterte Carboxylgruppen. Der Methylalkoholgehalt beträgt 5,4 %. Zwar ist der Methylalkohol hier etwas weniger leicht abspaltbar, als bei Pektin, trotzdem würde er aber bei unserer Bestimmungsweise in Freiheit gesetzt werden. Bassorin ist unlöslich in Wasser, quillt damit kolloidal auf, löst sich beim Erwärmen in verdünnter Natronlauge unter Zerfall in Bassorinsäure (früher Oxybassorin genannt) und Methylalkohol. Es bildet beim Kochen mit Zucker kein Gelee.

Die Zusammensetzung des Bassorins ist also ähnlich wie diejenige des Pektins, die Löslichkeit jedoch verschieden, indem Pektin in Wasser löslich, Bassorin dagegen unlöslich ist. Umgekehrt verhalten sich die beiden den Estern zu Grunde liegenden Säuren. Pektinsäure ist in elektrolythaltigem Wasser kaum löslich, Bassorinsäure ist darin leicht löslich. Bassorinsäure wird dementsprechend durch Elektrolyten viel weniger leicht gefällt, als Pektinsäure.

Nun kommt Bassorin, soweit bekannt, nur im Traganth vor. Es wird wohl kaum in irgend welchen Gewürzen anzutreffen sein. Wenn wir trotzdem diesen Körper hier erwähnt haben, so geschah es, um anzudeuten, dass möglicherweise neben Pektin und Bassorin noch andere, sich ähnlich verhaltende Methylester in der Pflanzenwelt, vielleicht in gewissen Gewürzen, vorkommen könnten. Da aber, wie früher (l. c.) ausgeführt, der Begriff Pektin überhaupt kein absolut scharf umgrenzter ist, indem die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften von Fall zu Fall etwas wechseln, darf man ihm unseres Erachtens eine etwas weitere Fassung geben und auch Bassorin mit einbeziehen.

In diesem weiteren Sinne verstehen wir unter Pektin kolloidale, wasserlösliche (Pektin im engern Sinne) oder wasserunlösliche (Protopektin, Bassorin) in organischen Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen, die Kohlehydratkomplexe und mit Methylalkohol veresterte Carboxylgruppen enthalten, bei Behandlung mit Natronlauge ihren Methylalkohol leicht abspalten und in sehr schwache Säuren (Pektinsäure, Bassorinsäure) übergehen, welche mehr oder weniger elektrolytempfindlich sind.

Wenden wir uns nun der eigentlichen Bestimmung zu. Wie bereits erwähnt, enthalten die Gewürze in ihren ätherischen Oelen gelegentlich flüchtige Methylester. Um ein ungefähres Bild über ihr Vorkommen und ihre Menge zu bekommen, wurden von 14 verschiedenen fein gemahlenen Gewürzen je 1 g mit 30 cm^3 Wasser versetzt und 10 cm^3 davon abdestilliert. Nach Durchschütteln des Destillates wurden 3 cm^3 davon abpipettiert und der Methylalkohol darin nach *Dénigès* bestimmt. Man erhielt so die in der Tabelle I wiedergegebenen Zahlen.

Tabelle I.

Nr.	Gewürz	mg Methylalkohol als flüchtige Methylester	% Gehalt an Methylalkohol als flüchtige Methylester	Aussehen des Destillates
1	Macis	2,07	0,69	viele Tröpfchen
2	Gewürznelken . .	0,93	0,31	» »
3	Muskatnuss . . .	0,70	0,23	» »
4	Lorbeerblätter . .	0,14	0,05	sehr wenig Tröpfchen
5	Fenchel	0,11	0,04	wenig Tröpfchen
6	Kümmel	0,11	0,04	viele Tröpfchen
7	Schwarzer Pfeffer .	0,10	0,03	wenige Tröpfchen
8	Koriander	0,08	0,02	Trübung
9	Galgant	0,06	0,02	sehr wenig Tröpfchen
10	Vanille	0,04	0,01	klar
11	Weisser Pfeffer . .	0,02	0,01	wenig Tröpfchen
12	Anis	0	0	» »
13	Ingwer	0	0	» »
14	Langer Pfeffer . .	0	0	» »

Die Zahlen sind nicht als genau aufzufassen, da nicht sämtliche Methylester überdestillierten, da ferner das Abpipettieren einer wirklichen Durchschnittsprobe wegen der suspendierten Oeltröpfchen nicht überall möglich war und da schliesslich die Färbung in einzelnen Fällen durch Trübung infolge der Anwesenheit von ätherischen Oelen etwas gestört wurde.

Immerhin sehen wir, dass die meisten Gewürze mehr oder weniger stark in Betracht fallende Mengen an flüchtigen Methylestern enthalten.

Um die ätherischen Oele wirksam entfernen zu können, ist es notwendig, die Gewürze fein zu vermahlen, damit die Oelzellen zerrissen oder doch möglichst freigelegt werden. Wir führen diese Operation mit der Handmühle von *Wagner* und *Munz* aus. In einzelnen seltenen Fällen gelingt die Vermahlung nur schwer, weil die betreffenden Gewürze infolge hohen Gehaltes an ätherischen Oelen eine zähe Beschaffenheit haben und beim Vermahlen zu teigigen Partien zusammentreten. Dann kann man sich so behelfen, dass man eine gewogene Menge des Gewürzes im Mörser zerstösst, ein- bis zweimal mit Aether übergiesst, den Aether durch ein Filter giesst, den Rückstand im Trockenschrank trocknet, nach mehrstündigem Stehen an der Luft wieder wägt und nun pulverisiert.

Man könnte nun daran denken, in dem gepulverten Gewürz die ätherischen Oele durch Wasserdampfdestillation zu entfernen. Davon sehen wir aber ab, weil erfahrungsgemäss das vollständige Abtreiben dieser Stoffe oft sehr langwierig ist.

Besser bewährt sich jedenfalls die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln. Aber auch hier gehen wir nicht darauf aus, die ätherischen Oele quantitativ auszuziehen. Wir begnügen uns der Einfachheit halber mit der Extraktion der Hauptmenge und treiben dann die letzten Spuren mit Wasserdampf über. Dies hat den Vorteil, dass bei der letzteren Operation das Gewürz mit Wasser vollständig aufgequollen und dadurch der Einwirkung der Natronlauge zwecks Abspaltung des Methylalkohols leichter zugänglich gemacht wird.

Durch die Extraktion ist auch der grösste Teil des Fettes entfernt worden. Dies ist nicht ohne Wichtigkeit, weil dadurch das Benetzen und Aufquellen der Substanz mit Wasser und der Angriff der Natronlauge auf das Pektin erleichtert wird.

Die Extraktion nehmen wir in einer kleinen Hülse vor, die wir uns herstellen durch Anpressen eines kreisrunden Stückes Filtrierpapier von 10 cm Durchmesser an einen kleinen Porzellantiegel von hoher Form, z. B. einen Goochtiegel von 2 cm unterem und 3,5 cm oberem Durchmesser. Wir bringen 1—2 g des gemahlenen Gewürzes in die Hülse und setzen letztere zu ungefähr $^4/_5$ in einen Messzylinder von dem annähernden Durchmesser von 3,5 cm. Der herausragende Rand der Hülse wird umgebogen, um der Hülse dadurch Halt gegen das Hinunterrutschen zu geben. Nun giessen wir in kleinen Portionen siedenden 90—95 %igen Alkohol auf das Gewürzpulver, indem wir mit jedem Zusatz warten, bis die vorhergehende Portion nahezu abgeflossen ist. Wir fahren damit fort, bis das Destillat ca. 40 cm^3 beträgt. Dabei halten wir die Hülse mit einem Uhrglase bedeckt. Nun lassen wir eine Extraktion mit kleinen Portionen Aether erfolgen, bis auch hier ein Filtrat von etwa 40 cm^3 erhalten worden ist. Die Hülse mit dem ausgezogenen Gewürz wird nun in einem kleinen mit Uhrglas bedeckten Schälchen im Wasserbadtrockenschrank getrocknet. Dabei diffundieren noch extrahierbare Bestandteile, wie Farbstoffe, Fett u. a. m. in das Filtrierpapier.

Das getrocknete Gewürz wird nun auf einen Bogen Papier geschüttet, wobei am Filtrierpapier haftende Teile mit dem Messer abgekratzt werden. Es schadet natürlich nichts, wenn Filterfasern dazu kommen, weil ja Zellulose methoxylfrei ist. Andererseits hat es auch nichts zu bedeuten, wenn das Filtrierpapier durch feine Partikelchen des Gewürzes imprägniert bleibt, da die geringen Spuren, um welche es sich hier handelt, im Verhältnis zu der verwendeten Menge ganz zurücktreten.

Das Gewürz wird nun zerdrückt, da sonst bei stärkereichen Drogen im Folgenden Knollen entstehen könnten, und quantitativ in einen 400 cm^3 fassenden Kolben gebracht. Nun setzt man 40 cm^3 Wasser zu und destilliert vorerst ziemlich genau 20 cm^3 ab. Man verwendet dabei einen der gebräuchlichen Weindestillationsapparate oder sonst einen kurzen Kühler in senkrechter Stellung. Die Destillation geht in der Regel sehr leicht von statten; nur sehr stärkereiche Produkte haben die Tendenz, zu Beginn des Erhitzens

zu schäumen. Hier muss also entsprechend vorsichtig vorgegangen werden. Das so erhaltene erste Destillat enthält die letzten Spuren ätherischer Oele, bezw. flüchtiger Methylester.

Bei den meisten überhaupt untersuchten Gewürzen wurde das Destillat in 2 Fraktionen zu 17 und zu 3 cm^3 aufgefangen und damit die Reaktion ausgeführt. Völlig methylalkoholfrei waren die Destillate bei Ceylonzimt, Cassia, Holzzimt, Zimtblüten, weissem und schwarzem Senf, Pfeffer, Vanille, Anis, Ingwer, Safran, Majoran, Estragon, Rosmarin, Wacholderbeeren, sowie bei allen daraufhin untersuchten Gewürzverfälschungsmitteln. Bei Macis hingegen fand man in 3 von den 17 cm^3 der ersten Fraktion 0,103 mg, bei Kümmel 0,106 mg Methylalkohol. In der 2. Fraktion wurde in beiden Fällen keine Reaktion mehr erhalten.

Somit genügt unsere Entfernung der ätherischen Oele bezw. der flüchtigen Methylester in allen Fällen.

Da in der Regel selbst die erste Fraktion keinen Methylalkohol mehr enthält, so kann man in einzelnen Fällen, wo die Destillation wegen der Anwesenheit von viel Stärke zur Schaumbildung neigt, auf dieselbe verzichten. Statt dessen setzt man nur 20 cm^3 Wasser zu dem Gewürz und erhitzt zum beginnenden Sieden, um das Aufquellen zu bewirken.

Aus unsern frühern Untersuchungen geht hervor, dass die Zerlegung des Pektins in Pektinsäure und Methylalkohol äusserst leicht, bereits mit einem geringen Laugenüberschuss in der Kälte, vor sich geht. Dies trifft vor allem zu, wenn es sich um wässrige Lösungen von Pektin handelt. Wir haben es aber hier mit zum Teil ungelöstem Pektin zu tun, wohl hauptsächlich mit dem unlöslichen Protopektin. Zur Verseifung ist erforderlich, dass die Lauge mit allen pektinhaltigen Gewebepartien in Kontakt kommt. Dieser Kontakt wird erleichtert durch die vorgängige Extraktion der ätherischen Oele und der Hauptmenge der Fette, sowie durch das Aufquellen mit Wasser. Ferner halten wir es angezeigt, um auch in den extremsten Fällen der vollständigen Abspaltung des Methylalkohols sicher zu sein, einen grossen Ueberschuss von Natronlauge und die verhältnismässig lange Einwirkungsdauer von 5 Minuten anzuwenden.

Wir lassen den Kolben nach der ersten Destillation auf etwa 80—90° abkühlen, lüften den Propfen mit dem eingesteckten Verbindungsrohr und lassen aus einer Pipette mit weiter Oeffnung schnell 5 cm^3 10%ige Natronlauge einfliessen, worauf wir den Pfropfen sogleich wieder aufsetzen. Nun schwenken wir den Kolben gut um, so dass alle Bestandteile des Gewürzes mit der Natronlauge in Berührung kommen. Dabei muss der Kolben natürlich geschlossen sein, weil sonst Methylalkoholdämpfe entweichen könnten. Nach 5 Minuten langem Stehen setzen wir 2,5 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Säure + 4 Volumen Wasser) hinzu, schwenken wieder um und destillieren. Die Destillation geht nun auch bei stärkereichen Gewürzen sehr leicht vor sich. Diese günstige Wirkung wird entweder auf die Einwirkung der Natronlauge auf die Stärke oder auf die Gegenwart des entstandenen Natriumsulfates zurückzuführen sein.

Wie früher ausführlich gezeigt worden ist, müssen von einer sehr verdünnten Methylalkohollösung, wie sie hier vorliegt, ungefähr 60% abdestilliert werden, um den Alkohol vollständig überzutreiben. Wir sehen bei unsern Bestimmungen eine Konzentration bis auf 6 cm^3 vor, wovon für die Farbenreaktion 3 zu verwenden sind. Unser Kolben enthält 20 cm^3 Wasser; dazu sind 5 cm^3 Natronlauge und 2,5 cm^3 Schwefelsäure hinzugefügt worden, so dass im ganzen 27 cm^3 Flüssigkeit zugegen sind. Davon destillieren wir 60% = 16,2 cm^3 ab. Das Destillat bringen wir in einen neuen 300 oder 400 cm^3 fassenden Kolben, fügen 5 Tropfen Natronlauge und 5 Tropfen 10%ige Silbernitratlösung nebst einigen Siedesteinchen hinzu und destillieren wiederum 60% = 10 cm^3 ab. Durch eine letzte Destillation gewinnen wir endlich ein Destillat von 6 cm^3.

Der Natronlaugezusatz bei der zweiten Destillation erfolgt, um flüchtige Säuren zurückzuhalten: denn prinzipiell ist von jedem organischen Körper, welcher in grösserer Menge bei der Farbenreaktion zugesetzt wird, zu erwarten, dass er das Resultat beeinflusst, indem er, selber Kaliumpermanganat verbrauchend, die Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd stört. Was den gleichzeitigen Zusatz von Silbernitrat anbetrifft, so haben wir bei früherer Gelegenheit [1]) dieses Reagens in Gegenwart von Lauge, also Silberoxyd, als ausgezeichnetes Mittel zur Oxydation von Aldehyden, Terpenen und andern ungesättigten Verbindungen kennen gelernt. Es scheint uns nun nicht ausgeschlossen, dass gelegentlich in einzelnen Fällen durch die Natronlaugebehandlung oder durch die Destillation mit Schwefelsäure flüchtige Körper entstehen, welche die Farbenreaktionen beeinflussen könnten. Ein solcher Fall ist uns zwar nicht bekannt. Es ist aber zu hoffen, dass eventuell entstehende solche Körper durch die Behandlung mit Silberoxyd zurückgehalten würden. Genaue Untersuchungen, ob der Silbernitratzusatz wirklich notwendig ist, wurden nicht vorgenommen.

Unser Enddestillat beträgt 6 cm^3. Nun lässt sich aber selbstverständlich ein so kleines Flüssigkeitsvolumen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit in einem Rezipienten abmessen; es muss vielmehr durch Wägen bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wird ein Reagensglas zusammen mit einem kleinen Becher- oder Wägeglas, in welches es bequem hineingestellt werden kann, auf 2 Dezimalen genau abgewogen. Dann füllt man in das Reagensglas mit einer Pipette nacheinander 6, 10 und 16,2 cm^3 destilliertes Wasser hinein und bringt, sei es mit einem Farbstift oder durch Aetzen, entsprechende Marken an. Dieses Reagensglas wird als Vorlage benützt. Nach der letzten Destillation wägt man es wieder und ermittelt so das Gewicht des Enddestillates.

Mit 3 cm^3 unseres Destillates wird die Farbenreaktion ausgeführt, wie dies früher beschrieben worden ist. Es hat sich nun gezeigt, dass es wünschenswert ist, neben den genannten Typen von 1 und 5 mg noch einen verdünnteren anzuwenden, da bei manchen Gewürzen geringere Mengen

[1]) Diese Mitteilungen 1910, **1**, 339.

Methylalkohol als 1 mg zur Reaktion gelangen und, wie es ja ausgeführt worden ist, das Resultat um so genauer ausfällt, je näher die verwendete Lösung und der Typ sich im Methylalkoholgehalte stehen, da die Färbungen mit steigender Konzentration sich nach rot, mit sinkender Konzentration mehr nach blau hinziehen.

Als günstigster Typ wurde ein solcher von 0,3 mg Methylalkohol gewählt. Man misst mit einer geprüften, in $^1/_{100}$ cm³ eingeteilten Pipette 0,3 cm³ der 1‰igen Methylalkohollösung ab und verdünnt sie mit Wasser auf 3 cm³. Nachdem die Reaktion in vorgeschriebener Weise ausgeführt worden ist, und die Lösungen die vorgeschriebene Zeit gestanden haben, verdünnt man mit der notwendigen Menge Wasser und vergleicht die Färbungen im Kolorimeter.

In ähnlicher Weise wie für die andern Typen wurde nun auch für diesen Typ eine Tabelle ausgearbeitet, in welcher die zu den gefundenen Farbstärken gehörenden Methylalkoholgehalte abgelesen werden können.

Nun ist aber in den frühern Tabellen[1]) die dritte Kolonne (Differenz) im Gebrauche nicht gerade angenehm. Praktischer ist es, die Differenzen zwischen je zwei aufeinander folgenden Methylalkoholgehalten anzugeben. Mit dieser Abänderung bringen wir auch die beiden frühern Tabellen zusammen mit der neu aufgestellten hier zum Abdruck.

Tabellen zur Berechnung des Methylalkoholgehaltes aus den gefundenen Farbstärken.

Tabelle II.

Unter Verwendung des Types von 5 mg und Verdünnen mit 100 cm³ Wasser.

Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz	Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz	Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz
0,4	0,60	0,30	3,8	3,93	0,18	7,2	6,66	0,16
0,6	0,90	0,27	4,0	4,11	0,18	7,4	6,82	0,16
0,8	1,17	0,24	4,2	4,30	0,19	7,6	6,98	0,16
1,0	1,41	0,20	4,4	4,48	0,18	7,8	7,15	0,17
1,2	1,61	0,21	4,6	4,66	0,18	8,0	7,32	0,17
1,4	1,82	0,18	4,8	4,83	0,17	8,5	7,80	0,48
1,6	2,00	0,18	5,0	5,00	0,17	9,0	8,30	0,50
1,8	2,18	0,18	5,2	5,16	0,16	9,5	8,80	0,50
2,0	2,36	0,17	5,4	5,32	0,16	10,0	9,30	0,50
2,2	2,53	0,18	5,6	5,47	0,15	11,0	10,45	1,15
2,4	2,71	0,17	5,8	5,62	0,15	12,0	11,70	1,25
2,6	2,88	0,17	6,0	5,77	0,15	13,0	13,10	1,40
2,8	3,05	0,17	6,2	5,91	0,14	14,0	14,40	1,30
3,0	3,22	0,18	6,4	6,05	0,14	15,0	15,80	1,40
3,2	3,40	0,18	6,6	6,20	0,15	16,0	17,15	1,35
3,4	3,58	0,17	6,8	6,35	0,15	17,0	18,55	1,40
3,6	3,75	0,18	7,0	6,50	0,15	18,0	20,30	1,75
					0,16			

[1]) Diese Mitteilungen 1915, **6**, 14, 15.

Tabelle III.

Unter Verwendung des Types von 1 mg und Verdünnen mit 25 cm³ Wasser.

Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz	Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz	Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz
0,13	0	0,036	0,6	0,658	0,052	1,2	1,132	0,062
0,15	0,036	0,092	0,65	0,708	0,050	1,3	1,192	0,060
0,2	0,128	0,085	0,7	0,755	0,047	1,4	1,255	0,063
0,25	0,213	0,074	0,75	0,804	0,049	1,5	1,316	0,061
0,3	0,287	0,073	0,8	0,851	0,047	1,6	1,380	0,064
0,35	0,360	0,066	0,85	0,890	0,039	1,7	1,440	0,060
0,4	0,426	0,059	0,9	0,928	0,038	1,8	1,508	0,068
0,45	0,485	0,065	0,95	0,966	0,038	1,9	1,570	0,062
0,5	0,550	0,056	1,0	1,000	0,034	2,0	1,630	0,060
0,55	0,606	0,052	1,1	1,070	0,070			
					0,062			

Tabelle IV.

Unter Verwendung des Types von 0,3 mg und Verdünnung mit 25 cm³ Wasser.

Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz	Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz	Farbstärke	mg CH_3OH	Differenz
0,096	0	0,014	0,30	0,300	0,020	0,52	0,467	0,014
0,10	0,014	0,046	0,32	0,320	0,020	0,54	0,480	0,013
0,12	0,060	0,040	0,34	0,337	0,017	0,56	0,493	0,013
0,14	0,100	0,027	0,36	0,354	0,017	0,58	0,506	0,013
0,16	0,127	0,031	0,38	0,370	0,016	0,60	0,520	0,014
0,18	0,158	0,029	0,40	0,384	0,014	0,62	0,533	0,013
0,20	0,187	0,025	0,42	0,399	0,015	0,64	0,546	0,013
0,22	0,212	0,023	0,44	0,413	0,014	0,66	0,560	0,014
0,24	0,235	0,023	0,46	0,427	0,014	0,68	0,573	0,013
0,26	0,258	0,022	0,48	0,440	0,013	0,70	0,597	0,014
0,28	0,280	0,020	0,50	0,453	0,013			
					0,014			

Die Ausführung der Farbenreaktion erfolgt wie früher angegeben. Man setzt gleichzeitig drei Typen mit 5, 1 und 0,3 mg Methylalkohol an. Die Vergleichung geschieht mit dem Typ, welchem die zu untersuchende Lösung in der Intensität am nächsten kommt.

Ich führte eine grössere Anzahl von Bestimmungen in den gebräuchlichsten Gewürzen sowie in den mir zugänglichen Gewürzverfälschungsmitteln aus. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angegeben. Viele dieser Gewürze sind mir durch Herrn Kantonschemiker *Arragon* in Lausanne in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt worden, wofür ihm auch an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen sei. Wir bezeichnen

im folgenden diese Proben mit «Ar.». Es sind zum Teil dieselben Gewürze, deren übrige Analyse Herr *Arragon* bereits bei einer frühern Gelegenheit [1]) mitgeteilt hat. Die übrigen Gewürze stammen teils aus der Sammlung des Schweizerischen Gesundheitsamtes (mit «Sa.» bezeichnet), teils sind sie in bernischen Geschäften (mit «Be.» bezeichnet) gekauft worden. Es wurde überall darauf geachtet, dass nur das reine Gewürz zur Untersuchung gelangte. Verunreinigungen wurden auf das sorgfältigste ausgelesen, was in einzelnen Fällen ziemlich mühevoll war. Mit Ausnahme von drei Fällen, Paprika, Cajennepfeffer und Dill betreffend, wurden überall ganze, nicht pulverisierte Gewürze verwendet. Die Proben von Herrn *Arragon* wurden in seinem Laboratorium pulverisiert.

Wir führen in unserer Tabelle den Methylalkoholgehalt und den daraus durch Multiplikation mit 10 berechneten Pektingehalt an. Die Berechnung des Pektingehaltes erfolgt somit unter der ungefähr zutreffenden Voraussetzung, dass Pektin 10 % Methylalkohol enthält. Bei Zimt und Vanille wird ausserdem der Gehalt an Zimtaldehyd bezw. Vanillin angegeben, welcher nach zwei kürzlich von mir publizierten Arbeiten [2]) bestimmt worden ist.

Tabelle V. Methylalkohol- und Pektingehalt von Gewürzen.

Nr.			% Methyl-alkohol	% Pektin	% Zimt-aldehyd
	A. Wurzeln.				
1	Ingwer, Zingiber officinale Roscoe . .	Sa.	0,006	0,06	
2	» Bengalen	Ar.	0,004	0,04	
3	» Japan	Ar.	0,002	0,02	
4	Zittwer, Curcuma Zedoaria Roscoe . .	Be.	0,014	0,14	
5	Galgant, Galanga officinarum Hauce .	Ar.	0,023	0,23	
6	»	Sa.	0,017	0,17	
7	»	Be.	0	0	
8	Süssholz, Glycyrhiza glabra L. . .	Sa.	0,183	1,83	
	B. Rinden.				
9	Ceylon Zimt, Cinnamomum Ceylanicum	Ar.	0,318	3,18	—
10	» »	Ar.	0,304	3,04	—
11	» »	Ar.	0,282	2,82	—
12	» »		0,439	4,39	2,93
13	» »		0,226	2,26	2,10
14	» »	Sa.	0,225	2,25	1,44
15	» »		0,178	1,78	0
16	» » 0000	Sa.	0,339	3,39	1,81
17	» » 000	Sa.	0,208	2,08	1,84
18	» » 0	Sa.	0,282	2,82	1,76

[1]) Schweiz. Apothekerztg. 1915, **53**, 224.
[2]) Diese Mitteilungen 1915, **6**, 254, 267.

Tabelle V (Fortsetzung).

Nr.			% Methyl-alkohol	% Pektin	% Zimt-aldehyd
19	Ceylon Zimt II	Sa.	0,232	2,32	1,51
20	» » gemahlen	Sa.	0,263	2,63	1,31
21	» »	Be.	0,235	2,35	1,84
22	Ceylon Chips (Zimtabfälle)	Sa.	0,221	2,21	1,01
23	» »	Sa.	0,235	2,35	1,05
24	Chinesischer Zimt, Cinnamom. Cassia Bl.	Sa.	0,336	3,36	1,23
25	» »	Sa.	0,319	3,19	2,77
26	» »	Ar.	0,318	3,18	—
27	» »	Ar.	0,315	3,15	—
28	» »	Sa.	0,305	3,05	2,34
29	Holzzimt, Japan	Sa.	0,107	1,07	1,32
	C. Blätter und Kräuter.				
30	Dill, Anethum graveolens (Pulver) . .	Be.	0,590	5,90	
31	Estragon, Arthemisia dracunculus sativus	Sa.	0,630	6,30	
32	Majoran, Majorana hortensis Much. .	Sa.	0,407	4,07	
33	Rosmarin	Sa.	0,424	4,24	
34	Lorbeerblätter, Laurus nobilis L. . .	Be.	0,081	0,81	
35	»	Ar.	0,161	1,61	
	D. Blüten und Blütenteile.				
36	Gewürznelken, Caryophyllus aromat. L.	Sa.	0,362	3,62	
37	»	Be.	0,560	5,60	
38	» Sansibar	Ar.	0,549	5,49	
39	» »	Ar.	0,541	5,41	
40	Zimtblüten, Cinnamomum Cassia Bl. .	Sa.	0,425	4,25	
41	Safran, Crocus sativus L.	Sa.	0,600	6,00	
	E. Früchte.				
	a) Sammelfrüchte.				
42	Sternanis, Illicium anisatum L. . . .	Sa.	0,389	3,89	
43	» » » . . .	Ar.	0,458	4,58	
44	» Illicium religiosum Siebold .	Ar.	0,269	2,69	
	b) Kapselfrüchte.				% Vanillin
45	Vanille, Vanilla planifolia Andrews .	Sa.	0,098	0,98	1,82
46	Bourbon Vanille	Be.	0,083	0,83	2,35
47	» »	Be.	0,138	1,38	2,60
48	» »	Be.	0,119	1,19	2,62
49	» »	Be.	0,125	1,25	2,81
50	» »	Be.	0,132	1,32	3,03
51	Kardamomen, Ellettaria major, Ceylon	Ar.	0,054	0,54	
52	»	Sa.	0,052	0,52	
	c) Beeren.				
53	Schwarzer Pfeffer, Piper nigrum L. .	Sa.	0,092	0,92	
54	» »	Be.	0,012	0,12	

Tabelle V (Fortsetzung).

Nr.			% Methyl-alkohol	% Pektin
55	Schwarzer Pfeffer, Singapore	Sa.	0,049	0,49
56	» » Java	Ar.	0,055	0,55
57	» » Lampong	Sa.	0,062	0,62
58	» » Batavia	Ar.	0,068	0,68
59	» » Tellichery	Ar.	0,151	1,51
60	» » »	Sa.	0,170	1,70
61	» » Aleppi	Sa.	0,242	2,42
62	Weisser Pfeffer, Piper album	Be.	0,036	0,36
63	» »	Sa.	0,054	0,54
64	» » Singapore	Ar.	0,026	0,26
65	» » »	Sa.	0,170	1,70
66	» » Muntok	Ar.	0,048	0,48
67	» » »	Sa.	0,193	1,93
68	» » Penang	Sa.	0,129	1,29
69	Langer Pfeffer, Piper longum L.	Sa.	0,006	0,06
70	» »	Ar.	0,149	1,49
71	Nelkenpfeffer, Piment, Pimenta officinalis Berg .	Sa.	0,286	2,86
72	»	Ar.	0,307	3,07
73	Paprika, span. Pfeffer, Capsic. annuum L. (Pulver)	Sa.	0,319	3,19
74	Cayennepfeffer, Capsicum baccatum (Pulver) . .	Sa.	0,233	2,33
75	Wacholderbeeren, Juniperus communis L. . . .	Sa.	0,254	2,54
	d) Spaltfrüchte der Dolderblütler.			
76	Kümmel, Carum Carvi L.	Sa.	0,081	0,81
77	»	Be.	0,129	1,29
78	» Holland	Ar.	0,141	1,41
79	Anis, Pimpinella Anisum L.	Sa.	0,105	1,05
80	»	Be.	0,139	1,39
81	» Spanien	Ar.	0,149	1,49
82	» Japan	Ar.	0,269	2,69
83	Fenchel, Foeniculum officinale All.	Be.	0,130	1,30
84	Koriander, Coriandrum sativum L.	Sa.	0,112	1,12
85	»	Ar.	0,146	1,46
86	»	Be.	0,171	1,71
	F. Samen.			
87	Weisser Senf, Sinapis Brassica alba L.	Be.	0,055	0,55
88	Schwarzer Senf, Sinapis nigra L.	Sa.	0,082	0,82
89	Muskatnuss, Myristica fragans Houtt.	Be.	0,052	0,52
90	»	Sa.	0,065	0,65
91	» Banda	Ar.	0,054	0,54
92	» »	Ar.	0,058	0,58
93	» »	Ar.	0,062	0,62
94	» »	Ar.	0,066	0,66
95	» Java	Ar.	0,059	0,59

Tabelle V (Fortsetzung und Schluss).

Nr.			% Methyl-alkohol	% Pektin
	Samenmantel.			
96	Macis, Myristica fragans Houtt.	Sa.	0,261	2,61
97	» Banda	Ar.	0,338	3,38
98	» »	Ar.	0,374	3,74
99	» »	Ar.	0,466	4,66

Die Wurzeln, welche als Gewürze Verwendung finden, enthalten meist nur Spuren von Pektin, eine Ausnahme bildet jedoch Süssholz. Die Rinden, Ceylonzimt und chinesischer Zimt, ergeben hohe Gehalte, während der japanische Holzzimt bedeutend weniger enthält. Unter den Blättern und Kräutern finden sich solche mit viel Pektin, wie Estragon, Majoran, Rosmarin, und solche mit wenig, wie Lorbeerblätter. Hohe Gehalte weisen die Blüten und Blütenteile auf. Unter den Früchten sind Sternanis, Nelkenpfeffer, Paprika, Cayennepfeffer und Wacholderbeeren pektinreich. Recht arm daran sind die Cardamomen und die meisten Pfeffersorten. Mittlere Gehalte finden wir bei Vanille und bei Kümmel, Anis, Fenchel, Koriander. Die Samen, Senf und Muskatnuss, enthalten wenig Pektin, einen grossen Gehalt weist jedoch der Samenmantel Macis auf.

Ganz auffällig sind die grossen Unterschiede, welche bei den einzelnen Pfeffersorten gefunden worden sind. Vielleicht spielen da gewisse Fermentierungsprozesse sowie das Kalken eine Rolle. Beide Vorgänge lassen eine Abspaltung von Methylalkohol erwarten. Im Gegensatz zu Pfeffer finden wir bei Zimt und bei Vanille bei der ziemlich grossen Anzahl untersuchter Proben wenig schwankende Werte. Besonders ist dies bei Cassia der Fall. Den niedrigsten Wert bei Ceylonzimt gibt eine früher besprochene (l. c.) sehr schleimreiche Sorte, welche völlig frei von Zimtaldehyd ist. Anderseits enthält auch die zimtaldehydreichste Sorte am meisten Pektin.

In der folgenden Tabelle sind die Verfälschungsmittel aufgeführt. Zum grossen Teil verdanke ich diese Produkte der Freundlichkeit von Herrn Dr. *P. Liechti*, Vorstand der schweizerischen agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld. Auch an dieser Stelle sei ihm für seine Bemühungen bestens gedankt. (Siehe Tabelle VI, Seite 56.)

Die Stärkesorten enthalten kein Pektin, die Getreidesorten meist ebenfalls keines, Hafer hingegen eine sehr geringe Menge. Unter den Luguminosen zeigen Erbsen und Wicken niedere Werte, Bohnen einen hohen. Blüten und Blätter enthalten zum Teil grosse Mengen Pektin, besonders Zwiebelschalen. Hier wurde mit 11,1 % überhaupt bis jetzt der höchste Gehalt in irgend einem vegetabilischen Produkt gefunden. Ebenfalls hohe Werte geben Obsttrester und gedörrte Birnen. Die Kleien geben durchweg niedere, die

Tabelle VI.

Methylalkohol- und Pektingehalt von Gewürzverfälschungsmitteln.

Nr.		% Methylalkohol	% Pektin
	1. Stärkesorten.		
1	Kartoffelstärke	0	0
2	Weizenstärke	0	0
3	Reisstärke	0	0
	2. Getreide.		
4	Weizenmehl	0	0
5	Roggen	0	0
6	Roggenmehl	0	0
7	Gerste	0	0
8	Gerstenmehl	0	0
9	Hafer, geschält . . .	0,026	0,26
10	Maismehl	0,071	0,71
	3. Leguminosen.		
11	Erbsmehl	0,030	0,30
12	Wicken	0,074	0,74
13	Bohnenmehl	0,281	2,81
	4. Oelführende Samen.		
14	Sesamsaat	0,004	0,04
	5. Blüten und Blätter.		
15	Saflor	0,510	5,10
16	Gras, Poa pratensis . .	0,113	1,13
17	Zwiebelschalen	1,113	11,13
	6. Oelpressrückstände und andere Futtermehle.		
18	Leinmehl	0,141	1,41
19	Erdnussmehl	0,015	0,15
20	Rapskuchen	0,121	1,21
21	Sesamkuchen	0,145	1,45
22	Mandelkuchen	0,241	2,41
23	Cochin Coprah . . .	0,175	1,75
24	Palmkernkuchenmehl .	0,011	0,11
25	Haferfuttermehl . . .	0,018	0,18
26	Reisfuttermehl	0,052	0,52
27	Eichelmehl	0,148	1,48
28	Obsttrestermehl . . .	0,691	6,91
29	Birnenmehl (gedörrte Birnen) .	0,281	2,81
	7. Kleien und Spelzen.		
30	Weizenkleie	0,025	0,25
31	Maisschalen (Maiskleie) .	0,078	0,78
32	Reisschalen (Reisspelzen)	0,024	0,24
33	Gerstenspreuer (Gerstenspelzen)	0,051	0,51
34	Haferspreuer (Haferspelzen) .	0,161	1,61
35	Hirsespreuer (Hirsespelzen) .	0,021	0,21
	8. Schalen und Kerne.		
36	Walnussschalen . . .	0,243	2,43
37	Haselnussschalen . . .	0,158	1,58
38	Mandelschalen	0,299	2,99
39	Eichelschalen	0,497	4,97
40	Kakaoschalen	0,407	4,07
41	»	0,523	5,23
42	» Caraqué terré .	0,531	5,31
43	» Arriba supérieur .	0,575	5,75
44	» Carupano . .	0,600	6,00
45	» Porto cabello .	0,615	6,15
46	» St. Thomé . .	0,636	6,36
47	» Para	0,721	7,21
48	» Accra	0,742	7,42
49	Dattelkerne	0,032	0,32
50	Olivenkernmehl . . .	0,101	1,01
	9. Stiele.		
51	Nelkenstiele	0,460	4,60
52	Pimentstiele	0,433	4,33
	10. Hölzer.		
53	Tannenholz	0,032	0,32
54	Buchenholz	0,051	0,51
55	Eichenholz	0,038	0,38
56	Santelholz	0,068	0,68
57	Fernambukholz . . .	0,109	1,09
	11. Wurzeln.		
58	Graswurzeln	0	0
59	Süssholz	0	0
	12. Tierische Produkte.		
60	Gelatine	0	0
61	Fleisch	0	0
	13. Verwechslungsprodukte.		
62	Schierling	0,115	1,15
63	Illicium religiosum . .	0,269	2,69

Schalen und Stiele hingegen hohe Werte. Wenig Pektin ist in den Hölzern und in den Wurzeln, gar keines in den tierischen Produkten, Gelatine und Fleisch enthalten.

Es mag nun von Interesse sein, die Gewürze mit ihren gebräuchlichen Verfälschungsmitteln zu vergleichen. Die nächste Tabelle gibt eine solche Zusammenstellung, wobei wir uns nach den Angaben des Schweizerischen Lebensmittelbuches richten. Wir geben hier nur die Pektingehalte und zwar der bessern Uebersichtlichkeit halber nur mit einer Dezimale an.

Tabelle VII.

Pektingehalte der Gewürze und ihrer gebräuchlichsten Verfälschungsmittel.

Gewürze	% Pektin	Verfälschungsmittel	% Pektin
Ingwer	0,2—0,6	Olivenkerne	1,0
		Mandelkleie (Mandelkuchen)	2,4
		Stärke	0
		Mehl	0
Ceylonzimt	2,2—3,2	Hirsespelzen	0,2
Chinesischer Zimt	3,1—3,4	Haselnussschalen	1,6
Holzzimt, Japan	1,1	Walnussschalen	2,4
		Mandelschalen	3,0
		Kakaoschalen	4,0—7,4
		Oelkuchen, siehe Pfeffer.	
		Santelholz	0,7
		Mehl, gepulvertes Gebäck	0
		Zucker	0
Gewürznelken	3,6—5,6	Nelkenstiele	4,6
		Piment	2,9—3,1
		Santelholz	0,7
		Curcuma [1])	0,1
		Stärke	0
		Mehl	0
Safran	6,0	Saflor	5,1
		Zwiebelschalen	11,1
		Gras	1,1
		Graswurzeln	0
		Gelatine	0
		Fleisch	0
		Santelholz	0,7
		Fernambukholz	1,1
		Curcuma	0,1
		Spanischer Pfeffer	3,2
Sternanis	4,2	Illicium religiosum	2,7

[1]) Wir geben hier die Zahl für Zittwer, Curcuma Zedoaria Roscoe, an.

Tabelle VII (Fortsetzung).

Gewürze	% Pektin	Verfälschungsmittel	% Pektin
Schwarzer Pfeffer . .	0,1—1,5	Olivenkerne	1,0
Weisser Pfeffer . . .	0,3—0,5	Oelkuchen von:	
		Weissem Senf	0,2
		Schwarzem Senf	0,5
		Raps	1,2
		Mandel	2,4
		Lein	1,4
		Erdnuss	0,2
		Coprah	1,8
		Palmkern	0,1
		Walnussschalen	2,4
		Haselnussschalen	1,6
		Mandelschalen	3,0
		Birnenmehl [1]) (gedörrte Birnen) . . .	2,8
		Stärke	0
		Getreidemehl	0
		Erbsmehl	0,3
		Wickenmehl	0,7
		Bohnenmehl	2,8
		Hirsespelzen	0,2
Nelkenpfeffer, Piment .	2,9—3,1	Pimentstiele	4,3
		Nelkenstiele	4,6
		Eichelmehl	1,5
		Sandelholz	0,7
		Birnenmehl [1])	2,8
		Hirsekleie	0,2
Paprika, span. Pfeffer .	3,2	Maisgries	0,7
		Weizenkleie	0,3
		Maisschalen	0,8
		Reisschalen	0,2
		Gerstenspreuer	0,5
		Haferspreuer	1,6
		Hirsespreuer	0,2
		Leinkuchen	1,4
		Santelholz	0,7
		Curcuma	0,1
Anis	1,7	Schierling	1,2
Weisser Senf	0,6	Curcuma	0,1
Schwarzer Senf . . .	0,8	Fremde Stärken	0
		Mais	0,7
Muskatnuss	0,5—0,7	Aus Mehl und Ton bestehende Nüsse	0
Macis	2,6—4,7	Muskatnusspulver	0,6
		Gemahlenes Gebäck, Mehl	0
		Curcuma	0,1
		Olivenkerne	1,0

[1]) Wenn unter Birnenmehl Birnentrestermehl zu verstehen ist, was mir wahrscheinlich scheint, da Birnen selbst nicht zu vermahlen sind, so kommt die Zahl für Obsttrestermehl, ca. 7, in Betracht.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, lässt sich die Methylalkoholbestimmung sehr wohl in einzelnen Fällen zur Beurteilung benutzen. Bei Macis z. B. zeigen alle gebräuchlichen Verfälschungsmittel einen bedeutend niedrigeren Gehalt an Pektin, als das Gewürz. Bei Pfeffer würde eine Beimischung von Walnussschalen, Mandelschalen, Birnenmehl und Bohnenmehl eine bedeutende Zunahme des Gehaltes bewirken. Bei Piment würden etwa Santelholz und Hirsekleie die Zahl gewaltig herabsetzen. Bei Paprika zeigten alle angeführten Verfälschungsmittel einen viel niedrigeren Gehalt. Bei den Gewürznelken würde wieder Santelholz, sodann Curcuma, Stärke, Mehl, das Resultat in auffälligster Weise herabsetzen; bei Safran wirken Gras, Graswurzeln, Gelatine, Fleisch, Curcuma in gleichem Sinne. Bei Zimt drücken Hirsespelzen, Santelholz, Mehl, Zucker den Pektingehalt herab, Kakaoschalen können ihn unter Umständen sehr erhöhen. Ingwer zeichnet sich durch einen äusserst niedrigen Gehalt an Pektin aus. Hier müsste Mandelkleie den Wert stark erhöhen.

Natürlich darf da, wo von den einzelnen Gewürzsorten nur eine oder wenige Proben untersucht worden sind, kein allzu grosses Gewicht auf die angeführten Zahlen gelegt werden. Es kann sich in einzelnen Fällen um extreme Werte handeln. Erst durch Untersuchung vieler Proben könnten maximale, minimale und Mittelzahlen erhalten werden, mit welchen sich natürlich sicherer arbeiten liesse. Deshalb können die vorliegenden Untersuchungen keine definitive Lösung der bearbeiteten Frage bedeuten. Trotzdem sind die Unterschiede im Pektingehalt der Gewürze und ihrer Verfälschungsmittel in einzelnen Fällen so in die Augen springend, dass danach jetzt schon gewisse Verfälschungen aufgedeckt und in ihrer Menge abgeschätzt werden können.

Zum Schluss möge die Bestimmungsmethode nochmals im Zusammenhange folgen.

1—2 g des fein gepulverten Gewürzes werden in eine durch Anpressen an einen kleinen Tiegel aus Filtrierpapier geformte Hülse gebracht, die Hülse in einen Messzylinder gesteckt und mit siedendem 95%igem Alkohol in kleinen Portionen übergossen, bis das Filtrat ca. 40 cm³ beträgt. In gleicher Weise wird mit kaltem Aether extrahiert, bis das Filtrat wiederum 40 cm³ ausmacht. Während beider Extraktionen hält man den Zylinder mit einem Uhrglase bedeckt. Nun trocknet man im Wasserbadtrockenschrank, schüttelt den Inhalt der Hülse auf ein Blatt Papier, schabt die anhaftenden Reste mit einem Messer ab, bringt das Gewürz in einen 400 cm³ Kolben, fügt 40 cm³ Wasser hinzu und destilliert unter Verwendung eines senkrechten Kühlers 20 cm³ davon ab. Der Rückstand wird noch heiss (bei ca. 80—90°) mit 5 cm³ 10%iger Natronlauge (10 g NaOH + 90 cm³ Wasser) versetzt, der Pfropfen mit dem Verbindungsrohr sogleich wieder aufgesetzt und der Kolben nach gründlichem Umschwenken 5 Minuten stehen gelassen. Nun werden 2,5 cm³ verdünnte Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Säure + 4 Volumen Wasser) hinzugefügt und 16,2 cm³ abdestilliert, wobei man

als Vorlage ein gewogenes Reagensglas benützt, welches bei 6, 10 und 16,2 cm³ Marken trägt. Das Destillat wird in einen neuen Kolben gebracht, mit 5 Tropfen Natronlauge und 5 Trofen 10%iger Silbernitratlösung versetzt und wieder destilliert, bis 10 cm³ übergegangen sind. Durch eine letzte Destillation gewinnt man ein Destillat von 6 cm³. Man stellt sein Gewicht auf 2 Dezimalen genau fest und führt die Methylalkoholreaktion damit aus.

Dazu sind folgende Lösungen notwendig:

1. Alkohol-Schwefelsäure, hergestellt durch Lösen von 20 cm³ reinem, absolutem Alkohol oder 21 cm³ 95%igem Alkohol in Wasser, Zusetzen von 40 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 200 cm³.
2. Kaliumpermanganatlösung, 5 g $KMnO_4$ in 100 cm³.
3. Oxalsäurelösung, 8 g in 100 cm³.
4. Konzentrierte Schwefelsäure.
5. Fuchsin-schweflige Säure, bereitet durch Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Natriumsulfit und 100 cm³ n-Schwefelsäure zum Liter.[1])
6. Methylalkohollösung von 1 g in 100 cm³, erhalten durch Lösen von 12,67 cm³ (= 10 g) Methylalkohol «Kahlbaum» zum Liter und eine ebensolche Lösung von 0,1 g in 100 cm³, erhalten durch Verdünnen der eben genannten Lösung auf das Zehnfache.[2])

Von dem methylalkoholhaltigen Destillat werden 3 cm³ in einem 40 bis 50 cm³ fassenden weiten Reagensglase mit 1 cm³ Alkohol-Schwefelsäure und mit 1 cm³ Permanganatlösung versetzt, einmal umgeschüttelt und genau 2 Minuten sich selbst überlassen. In gleicher Weise behandelt man drei Typen, von denen der erste 0,5 cm³ 1%ige Methylalkohollösung und 2,5 cm³ Wasser (= 5 mg), der zweite 1 cm³ 1‰ige Lösung (= 1 mg) und 2 cm³ Wasser, der dritte 0,3 cm³ 1‰ige Lösung (= 0,3 mg) und 2,7 cm³ Wasser enthält. Nach 2 Minuten setzt man überall 1 cm³ Oxalsäurelösung zu und neigt die Reagensgläser in der Weise, dass die Flüssigkeit alle etwa an der Wandung hängenden Tropfen Permanganat mit sich nimmt. Man setzt nun 1 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zu (am besten aus einer Pipette mit recht enger Mündung, um das Aufsteigen von Luftblasen zu verhindern) und gleich darauf 5 cm³ Fuchsin-schweflige Säure und mischt gehörig um, indem man wieder die Wandungen des Gefässes mit der Flüssigkeit abspült. Man lässt nun 1 Stunde stehen und vergleicht die zu prüfende Lösung vorerst von Auge mit den Typen. Die genaue kolorimetrische Vergleichung

[1]) Diese Lösung muss sorgfältig vom Licht abgeschlossen, am besten in einer von schwarzem Papier umgebenen Stöpselflasche aufbewahrt werden. So hält sie sich sehr lange Zeit. Nach 6½ Monaten wurde beispielsweise eine um nur 12% schwächere Färbung erhalten, wie mit einer frisch bereiteten Lösung. Am Licht aufbewahrt ändert hingegen die Lösung ihre Wirksamkeit verhältnismässig schnell.

[2]) Die Methylalkohollösungen sind sehr haltbar. Nach 6½ Monate langem Aufbewahren in einer Stöpselflasche am Tageslicht erhielt man mit der verdünnteren Lösung noch genau dieselbe Intensität, wie mit einer frisch bereiteten.

geschieht mit dem Typ, welcher der Lösung in der Farbstärke am nächsten steht. Ist es der Typ von 5 mg, so verdünnt man mit 100 cm^3 Wasser, ist es einer der beiden andern, so verdünnt man mit 25 cm^3 Wasser und vergleicht die Intensitäten im Kolorimeter.

Wenn der Gehalt bedeutend höher ist als derjenige des Typs, so empfiehlt es sich, die kolorimetrische Prüfung zu wiederholen unter Verwendung der auf die Typstärke berechneten Menge des Destillates, wobei man mit Wasser auf 3 cm^3 ergänzt.

Aus der gefundenen Farbstärke ergibt sich nach Tabellen II—V der Gehalt an Methylalkohol in der verwendeten Flüssigkeitsmenge.

Berechnung: Der Prozentgehalt des Gewürzes an Methylalkohol ist

$$M = \frac{g \cdot D}{10 \cdot d \cdot G}, \text{ wobei}$$

G = verwendete Menge Gewürz in g,
D = Gewicht des Destillates in g,
d = zur Reaktion verwendete Menge Destillat in cm^3,
g = gefundener Methylalkohol in mg.

Der Pektingehalt ist dann $P = 10 \cdot M$.

Beispiel: Verwendete Menge Gewürz = 2 g (G)
Gewicht des Destillates = 6,49 g (D)
davon zur Reaktion verwendet = 3 cm^3 (d)
Methylalkohol darin = 1,20 mg (g)

$$X = \frac{1{,}20 \cdot 6{,}49}{10 \cdot 3 \cdot 2} = 0{,}130$$

Der Methylalkoholgehalt beträgt 0,130 %, somit der Pektingehalt 1,30 %.

Es ist möglich, dass Pektinbestimmungen ausser bei Gewürzen auch in anderen Nahrungs- und Genussmitteln von Wert sein könnten. Es sollen gelegenheitlich weitere Untersuchungen in anderen Gebieten unternommen werden.

Die neueren Vollmehltypmuster.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweizerischen Gesundheitsamtes, Bern. Vorstand: F. Schaffer.)

Das Schweizerische Militärdepartement hat am 15. Dezember 1915, gestützt auf Art. 2 des Bundesratsbeschlusses vom 13. Dezember 1915 über die Sicherung der Brotversorgung des Landes, neuerdings verfügt:

«Das von den schweizerischen Mühlen gemäss Art. 1 des Bundesratsbeschlusses vom 13. Dezember 1915 über die Sicherung der Brotversorgung des Landes herzustellende Vollmehl bezweckt eine möglichst weitgehende Ausnützung des Getreides zur Brotbereitung.