

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode von Vanillin in Vanille

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **6 (1915)**

Heft 6

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984371>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Eine kolorimetrische Bestimmungsmethode von Vanillin in Vanille.

Von Th. von FELLEBERG.

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

Vanillinbestimmungen in Vanille sind bisher wohl nur selten ausgeführt worden, weil die gebräuchlichen Methoden etwas viel Material erfordern und ziemlich umständlich sind. Nun lässt sich aber das Vanillin vorteilhaft auf ähnliche Weise wie der Zimtaldehyd in Zimt (siehe vorhergehende Arbeit) kolorimetrisch bestimmen durch die Färbung, welche es mit ungesättigten Verbindungen, z. B. mit dem aus Isobutylalkohol in Gegenwart von heisser Schwefelsäure entstehenden Isobutylene, gibt.

Bei der Isolierung der Vanillins müssen allerdings andere Prinzipien angewendet werden, als bei derjenigen des Zimtaldehyds. Das Vanillin ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Nach *Beilstein* (III. Bd., S. 100) löst sich 1 g in 90—100 cm³ Wasser bei 14° und in 20 cm³ bei 75—80°. Aus dieser Löslichkeit und dem hohen Siedepunkt (285°) geht hervor, dass es nicht leicht mit Wasserdampf flüchtig sein kann. Es ist denn auch praktisch nicht gut möglich, das Vanillin zu analytischen Zwecken aus der Vanille analog dem Zimtaldehyd durch Wasserdampfdestillation quantitativ zu gewinnen. Man würde dabei sehr lange destillieren müssen und schliesslich ein so verdünntes Destillat erhalten, dass es selbst für die so empfindliche Farbenreaktion nicht gerade gut zu gebrauchen wäre.

Das Vanillin muss demnach durch Extraktion gewonnen werden. Da es in Wasser löslich ist, eignet sich die Extraktion mit Wasser am besten. Versuche mit Alkohol, bezw. abwechselndes Ausziehen mit Alkohol und mit Wasser, gaben ein ungünstiges Resultat, da der Alkohol gewisse Körper löst, welche die Farbenreaktion beeinflussen, weil sie sich mit Schwefelsäure braun färben. Eine direkte Aetherextraktion würde wahrscheinlich dasselbe ergeben haben. Sie wurde übrigens nicht ins Auge gefasst, da sie längere Zeit dauert, als die Wasserextraktion. Aber auch das Wasser bringt gewisse Stoffe in Lösung, bezw. in kolloidale Lösung, welche die Farbenreaktion stören; die wässrige Lösung kann also nicht direkt verwendet werden. Naheliegend war es, sie mit Aether auszuschütteln; doch auch die so erhaltene Aetherlösung ist gelblich gefärbt und erhält störende Körper.

Eine Reihe von Versuchen wurden unternommen, das Vanillin der Aetherlösung durch Natriumbisulfitlösung zu entziehen, die Bisulfitverbindung mit Schwefelsäure zu zersetzen und wieder auszuäthern, ähnlich wie es *Tiemann* und *Haarmann*¹⁾ vorschreiben. So erhält man allerdings reinen Aldehyd; aber es zeigte sich, dass die Bildung der Bisulfitverbindung nicht so leicht vor sich geht.

¹⁾ *Beythien, Hartwich* und *Klimmer*, Handb. d. Nahrungsmittelunters., I. Bd., S. 809.

Aetherische Vanillinlösungen wurden mit gesättigter Bisulfitlösung ausgeschüttelt und dabei wurde festgestellt, dass selbst bei 10—15 Minuten langem Schütteln noch ganz erhebliche Mengen Vanillin in der Aetherlösung zurückbleiben. Ein noch längeres Schütteln erscheint uns aber für eine analytische Methode unzweckmässig; deshalb wurde dieser Weg aufgegeben.

Es musste also versucht werden, die wässrige Vanillinlösung genügend zu reinigen, ohne sie in die Bisulfitverbindung überzuführen. Es gelang dies denn auch durch Kieselguhrfiltration. Man schüttelt den braungelben, trüben, wässrigen Vanilleauszug mit Kieselguhr, um die suspendierten Bestandteile zurückzuhalten. Dabei erhält man eine klare, schwach bräunlichgelbe Lösung von höchstens schwacher Opaleszenz; die in kolloidaler Lösung vorhandenen störenden Stoffe, wohl hauptsächlich Fett- und Wachspartikelchen, sind somit ausgeschaltet. Man schüttelt die Lösung erschöpfend mit Aether aus, destilliert den Aether ab, löst den Rückstand in Wasser, filtriert von Spuren von Wachs ab und erhält so eine wasserklare, farblose Lösung, welche eine ganz reine Farbenreaktion gibt von genau derselben Färbung wie Vanillin.

Die Lösung wird nun kolorimetrisch verglichen mit einer Vanillinlösung von bekanntem Gehalt. Das Vanillin des Handels eignet sich noch nicht direkt zur Herstellung der Lösung. Es wird aus Wasser umkristallisiert und am besten im Brutschrank und darauf im Vacuumexsiccator bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Die Reaktion führen wir mit Isobutylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure aus, wie bei Zimtaldehyd (siehe vorhergehende Arbeit). Man erhält als Färbung ein allmählich erscheinendes reines, blaustichiges Rot.

Bei Zimtaldehyd musste die Reaktion in äthylalkoholischer Lösung vorgenommen werden, da sonst opaleszierende Lösungen entstehen. Vanillin gibt im Gegensatz dazu auch in wässriger Lösung klare Färbungen. Trotzdem setzen wir aber eine bedeutende Menge Äthylalkohol hinzu, da es sich zeigte, dass eigentümlicherweise die Färbung in Gegenwart von viel Alkohol ganz bedeutend stärker ausfällt, als ohne oder mit wenig Alkohol. Es ist nun prinzipiell am richtigsten, die stärkste mögliche Färbung zu erzielen, obgleich an und für sich auch ohne Alkohol zur Untersuchung genügend starke Färbungen erhalten würden. Die Reaktionen von Lösungen verschiedener Gehalte an Vanillin fallen auch im Farbton gleichmässiger aus bei Zusatz von viel Alkohol. Allerdings sind auch bei Vanillin wie bei Zimtaldehyd die stärkeren Lösungen weniger blaustichig, als die schwächeren. Der Unterschied ist aber äusserst gering und fällt durchaus nicht störend in Betracht, besonders, da die Verdünnung so gewählt wird, dass die Vanillelösung und die Vanillintyp Lösung sich in der Regel im Gehalte ungefähr entsprechen. Ein weiterer Vorteil des Alkoholzusatzes besteht darin, dass das Reaktionsprodukt mit Schwefelsäure 1 : 1 verdünnt werden kann, wenn man je nach der Konstruktion des verwendeten Kolorimeters verdünntere Lösungen

oder ein grösseres Quantum der Lösung haben will, als man ursprünglich erhält. Ohne Alkoholzusatz trübt sich die Lösung beim Verdünnen infolge Ausscheidung von Isobutylene.

Nun kann man sich fragen, ob die Farbenreaktion wirklich nur durch Vanillin allein bewirkt wird, oder ob vielleicht noch andere Körper sie mitverursachen; denn wir wenden ja eine allgemeine Reaktion auf aromatische Aldehyde an.¹⁾ Nach *Tschirchs* Handbuch der Pharmakognosie²⁾, welches uns hier als Wegleitung dient, sind in der Vanille neben Vanillin noch die Aldehyde Piperonal und bei Tahitivanille Anisaldehyd aufgefunden worden. Quantitativ fallen diese beiden Bestandteile wohl in der Regel kaum in Betracht. Immerhin enthalten die Vanillons, Vertreter anderer Arten als *Vanilla planifolia*, gelegentlich statt Vanillin in erster Linie Piperonal als Hauptaromastoff. Diese Früchte werden aber nicht als Gewürz, sondern zu Parfümeriezwecken verwendet.

Piperonal gibt, unter denselben Versuchsbedingungen wie Vanillin in Reaktion gebracht, eine bedeutend blaustichigere Färbung. Ihre Intensität beträgt $\frac{4}{5}$ von der durch Vanillin verursachten. Die geringen auch in der *Vanilla planifolia* vorhandenen Piperonalmengen werden also mit dem Vanillin mitbestimmt, ohne das Gesamtergebnis merkbar herunterzudrücken. Dass das Piperonal wirklich nur in geringer Menge vorhanden ist, geht u. a. daraus hervor, dass, wie weiter oben bemerkt, die mit Vanille erhaltenen Färbungen sich von den mit reinem Vanillin erzielten nicht unterscheiden.

Mit Anisaldehyd wurden keine Versuche angestellt; es ist anzunehmen, dass auch dieser aromatische Aldehyd das Seine beiträgt an der Farbenreaktion, dass er aber quantitativ ganz zurücktritt. Unsere Bestimmung des Vanillins hat also das mit den bisher üblichen Bestimmungsmethoden gemein, dass dadurch die andern den Hauptaromastoff begleitenden aromatischen Aldehyde mit einbezogen werden.

Eine Frage von ziemlicher Wichtigkeit ist diejenige nach der Verteilung des Vanillins in der Vanillefrucht. Oft wird zur Untersuchung nur eine einzige Frucht vorliegen. Wenn nun neben derjenigen des Vanillins noch andere Bestimmungen damit vorgenommen werden sollen, ist es notwendig, zu wissen, in welcher Weise die Frucht verteilt werden muss, um einen richtigen Durchschnitt zu erhalten.

Um dies zu erfahren, wurden folgende Versuche unternommen:

1. *Versuch.* Von einer kleinen Vanillesorte ohne nähere Herkunftsbezeichnung aus der Sammlung des schweizerischen Gesundheitsamtes wurden 3 Früchte im Gesamtgewicht von 2,33 g quer hindurch in 3 nahezu gleich schwere Teile zerschnitten und jeder Teil gesondert untersucht. Man fand folgende Zahlen:

¹⁾ Vergleiche diese Mitteilungen 1910, 1, 311.

²⁾ Bd. II, 1304.

	Verwendete Menge Vanille	Vanillin darin	% Vanillin	% Gehalt der ganzen Frucht
Basisende . . .	0,6312 g	0,0111 g	1,76	1,85 % Vanillin
Mitte	0,8507 g	0,0156 g	1,83	
Hinteres Ende .	0,8520 g	0,0164 g	1,92	

2. *Versuch.* Eine Bourbon-Vanille von 18,6 cm Länge, 0,9 cm Breite, im Gewicht von 4,58 g mit reichlicher Vanillinausscheidung an der Oberfläche wurde in 5 Segmente verschnitten, von denen das 1., 3. und 5. je ungefähr $\frac{1}{6}$, das 2. und 4. je ungefähr $\frac{1}{4}$ der ganzen Frucht ausmachten. Man fand für das 1., 3. und 5. Segment folgende Vanillinmengen:

	Verwendete Menge Vanille	Vanillin darin	% Vanillin	Mittlerer Gehalt der 3 Segmente
Basisstück (1. Segment) .	0,7176 g	0,0184	2,57	2,32 % Vanillin
Mittelstück (3. Segment) .	0,8240 g	0,0194	2,35	
Hinteres Ende (5. Segment)	0,7483 g	0,0153	2,04	

3. *Versuch.* Von einer Bourbon-Vanille von 19,7 cm Länge, 0,7 cm Breite, im Gewicht von 4,28 g, mit reichlicher Vanillinausscheidung an der Oberfläche werden 3 Proben entnommen und zwar wiederum von der Basis, von der Mitte und von dem hinteren Ende. Es wurden darin folgende Vanillingehalte gefunden:

	Verwendete Menge Vanille	Vanillin darin	% Vanillin	Mittlerer Gehalt der 3 Teilstücke
Basisstück . . .	0,4220 g	0,0107 g	2,53	2,62 % Vanillin
Mittelstück . . .	0,6110 g	0,0160 g	2,62	
Hinteres Endstück .	0,4476 g	0,0121 g	2,71	

Nicht alle 3 Versuche zeigen dasselbe Bild. Beim 1. und 3. Versuch nimmt der Vanillingehalt von der Basis nach dem hintern Ende zu, beim 2. Versuch nimmt er in dieser Richtung ab. Am kleinsten ist die Differenz der 3 Teilstücke beim 1. Versuch. Dies rührt wohl vor allem daher, dass hier 3 ganze Drittel verwendet worden sind, wobei jeweilen nicht der Gehalt an den äussersten Enden, sondern der mittlere Gehalt eines ganzen vordern oder hintern Drittels in Betracht fällt. Die geringeren Unterschiede können aber zum Teil auch daherrühren, dass wir hier Mittelwerte aus 3 Vanillefrüchten haben, wobei vielleicht bei der einen der Vanillegehalt von der Basis nach hinten abnehmen könnte, wie dies bei der in Versuch 2 verarbeiteten Frucht der Fall ist.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Umstand, dass das Mittelstück in allen Fällen ziemlich genau dem mittleren Gehalte der verwendeten Segmente, also auch der ganzen Frucht, entspricht. Wir können demnach für die Entnahme der Durchschnittsprobe die Forderung aufstellen, dass entweder das Mittelstück oder 2 von der Mitte gleich weit entfernte Stücke oder 2 solche Stücke zusammen mit dem Mittelstück verarbeitet werden. Bei Doppelbestimmungen wird man z. B. einerseits das Mittelstück, andererseits ein vorderes und ein hinteres Stück zusammen verwenden.

Anschliessend an die Verteilung des Vanillins in der Vanille in linearer Richtung war es nun von Interesse, auch die Verteilung im Querschnitt zu untersuchen. Nach dem Schweiz. Lebensmittelbuche soll Vanille gelegentlich dadurch verfälscht sein, dass sie aussen mit Oel oder Balsam bestrichen und mit synthetischem Vanillin bestreut ist. Eine solche Vanille muss sich nun dadurch auszeichnen, dass sie an der Epidermis besonders reich an Vanillin ist, während die innern Partien, da zu dieser Manipulation entweder geringwertige oder gar extrahierte Ware benützt wird, nur einen niedern Gehalt daran aufweisen.

Die Verhältnisse an normaler Vanille wurden an dem 2. und 4. Segment der bei dem Versuch 2 verwendeten Frucht studiert. Von den beiden Stücken wurden mit einem Rasiermesser erstens die äussern Epidermalpartien abgetrennt. Natürlich kann von einem glatten Abtrennen der Epidermis keine Rede sein. Das wurde auch gar nicht versucht; es wurden vielmehr beträchtliche Mengen der Fruchtwand miterhalten. Nun wurden die verbleibenden Stücke der Länge nach aufgeschlitzt und der die Samen enthaltende dickflüssige Balsam herausgekratzt. Die auf diese Weise enthaltenen drei Teile wurden gesondert untersucht. Man fand darin folgende Zahlen:

	Verwendete Menge in g	Menge in %	Vanillin darin	% Vanillin
Epidermis mit angrenzenden Schichten	0,6047	30,1	0,0155 g	2,57
Innere Fruchtwand	0,9963	49,8	0,0206 g	2,06
Oelige Samenmasse	0,4020	20,1	0,0135 g	3,41

Die Samenmasse bzw. der die Samen umgebende Balsam enthält also am meisten Vanillin; in zweiter Linie kommt die Epidermisschicht und erst in dritter Linie die innere Partie der Fruchtwand. Fassen wir die innere Fruchtwand und die Samenmasse zusammen, so finden wir darin 2,44% Vanillin gegenüber 2,57% der äussern Partien.

Man kann somit sagen, dass in normaler Ware die äussern Partien, zu ca. 30% der Gesamtfrucht angenommen, prozentual nicht wesentlich mehr Vanillin enthalten, als der übrige Rest von ca. 70%. Bei künstlich mit Vanillin überzogener Vanille hingegen müssten die äussern Partien einen verhältnismässig viel höhern Prozentsatz aufweisen, als die innern Teile.

Es mag etwas gewagt erscheinen, aus der Untersuchung einer einzigen Frucht Schlüsse zu ziehen. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass schon logischerweise ungefähr dieses Resultat erwartet werden konnte. Da das an die Aussenwand heraussublimierte Vanillin aus den innern Teilen stammt, kann angenommen werden, dass sich auch im Innern der Frucht ein gewisser Gleichgewichtszustand herausbildet. Durch Verdunstung von Wasser an der Oberfläche sowie durch das Anlagern von Kristallen aussen an der Epidermis reichert sich das Vanillin dann nachträglich an den äussern Partien mehr an.

Die folgende Tabelle gibt eine Anzahl Vanillinbestimmungen wieder, die nach unserer Methode erhalten worden sind. Nr. 1 ist die weiter oben

erwähnte kleine Sorte aus der Sammlung unseres Institutes; ihre Herkunft ist unbekannt. Die übrigen Proben sind von drei verschiedenen hiesigen Drogengeschäften bezogen worden. Sie wurden alle als Bourbon-Vanille bezeichnet, je nach der Qualität sortiert und danach im Preise verschieden. Es scheint, dass hier in Bern Bourbon-Vanille nahezu die einzige geführte Sorte ist, wenn nicht etwa auch andere Sorten gelegentlich unter dieser Flagge segeln. Immerhin ist es alles recht gute Ware mit Ausnahme von Nr. 3, welche sehr alt, ausgetrocknet und infolgedessen brüchig ist. Nr. 3, 6 und 7 sind mit sog. Eigentumsmarken versehen, wie sie nach *Tschirch*¹⁾ nur in Bourbon-Vanille vorkommen sollen. Nr. 3 trägt 9 Punkte, zu einer Raute gruppiert, Nr. 6 ebenfalls 9 Punkte, die ein Oval bilden, Nr. 7 eine Anzahl in einer Linie liegender Punkte. Die Punkte sind überall mit Callus umgeben. Die Proben sind in der Tabelle dem Gewicht nach geordnet.

Tabelle I.

Nr.	Länge in cm	Breite in cm	Gewicht der Frucht in g	Preis der Frucht in Fr.	% Vanillin	g Vanillin in der Frucht	g Vanillin per 1 Fr.	Vanillinüberzug an der Epidermis
1	9,6	0,5	0,78	—	1,82	0,0142	—	Kein Vanillin sichtbar
2	13,5	0,65	1,62	0,15	2,59	0,0420	0,280	Etwas » »
3	13,5	0,6	2,02	0,25	1,54	0,0311	0,124	Kein Vanillin sichtbar (harte, alte Ware)
4	14,7	0,6	2,62	0,30	2,60	0,0681	0,227	Eine Spur Vanillin sichtbar
5	15,5	0,8	3,38	0,40	2,81	0,0950	0,238	Viel Vanillin vorhanden
6	17,7	1,0	4,02	0,50	3,03	0,1218	0,244	Epidermis teilw. vollst. von Vanillin bedeckt
7	19,7	0,7	4,28	0,60	2,62	0,1121	0,187	Viel Vanillin sichtbar
8	18,6	0,9	4,58	0,50	2,35	0,1077	0,233	» » »
9	17,5	1,0	4,83	0,40	2,41	0,1164	0,291	Etwas » »

Der Vanillingehalt schwankt bei den Bourbon-Vanillen (Nr. 2—9) zwischen 1,54 oder, wenn wir von der minderwertigen Probe Nr. 3 absehen, zwischen 2,35 und 3,03%. Im Mittel beträgt er 2,49 oder unter Ausschluss von Nr. 3 2,63%.

Die äusserlich sich am besten präsentierende Frucht ist Nr. 6. Sie ist stellenweise so von Vanillinkristallen bedeckt, dass die Unterlage nicht mehr sichtbar ist. So ist es denn auch nicht verwunderlich, dass sie den höchsten Prozentsatz an Vanillin, wie auch den höchsten Gehalt in Bezug auf die ganze Frucht aufweist. Trotzdem stellt sie sich beim Einkauf, wenn wir den Vanillingehalt als Wertmesser ansehen, nicht am günstigsten, sondern steht erst in dritter Linie, wie aus der 8. Kolonne (g Vanillin per 1 Fr.) hervorgeht. Der Preis scheint sich einerseits nach der Länge der Frucht,

¹⁾ Handbuch der Pharmakognosie, II. Bd., S. 1301.

andererseits nach dem Grade der Kristallisation zu richten. Der Prozentgehalt an Vanillin ist aber nicht immer, obschon meistens, proportional der Menge der an der Oberfläche sichtbaren Vanillinkristalle.

Zum Schlusse möge die genaue Vorschrift zur Ausführung der Vanillinbestimmung folgen.

Die zu untersuchende Vanillefrucht wird roh gewogen und in der Weise mit der Schere in mehrere Stücke zerschnitten, dass eine Durchschnittsprobe von ca. 1 g entnommen werden kann. Diese stammt entweder aus der Mitte oder aus zwei oder mehr gleich weit von der Mitte entfernten, ungefähr gleich grossen Stücken. Die entnommene Probe wird genau gewogen und auf einer Glasplatte mit einem Messer in Querscheiben von 1–2 mm Dicke geschnitten, die aber noch an einer Stelle zusammenhängen sollen. Beim Zerschneiden hält man die Vanille mit Filtrierpapier fest. Nun bringt man sie in einen kleinen Kolben, wischt Messer und Glasplatte mit dem zum Festhalten benützten Stück Filtrierpapier gründlich ab und wirft letzteres auch in den Kolben. Man extrahiert nun unter 4 Malen mit zusammen 90 cm³ Wasser am Rückflusskühler, indem man jedesmal 3–5 Minuten kocht und den etwas erkalteten Auszug durch einen Trichter ohne Filter in einen 100 cm³ Messkolben giesst. Von der zweiten Extraktion an presst man die Vanillestücke auf den Trichter, am besten zwischen zwei Fingern, aus und spült die Finger mit der nächsten Portion Wasser ab. Zum Schluss knetet man die Vanille mehrmals mit einigen cm³ Wasser aus. Der erhaltene braune Auszug wird bei Normaltemperatur zur Marke aufgefüllt, in einen Schüttelzylinder übergeführt und mit 0,5 g Kieselguhr kräftig (am besten etwa 600mal) durchgeschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert.

50 cm³ dieses Filtrates werden 5mal mit Aether ausgeschüttelt, indem man das erstemal 50, die übrigen Male 25 cm³ Aether verwendet. Der Aether darf nicht etwa Alkohol enthalten. Die ätherische Lösung wird mit etwas Chlorcalcium versetzt, nach 5–10 Minuten durch ein trockenes Filter gegossen, mit etwas Aether nachgespült und der Aether unter Zusatz von einigen Siedesteinchen abdestilliert. Nun taucht man den Kolben einen Augenblick in ein siedendes Wasserbad und bläst etwas Luft hinein, um den Rest des Aethers zu entfernen. Dann setzt man zum Rückstand ca. 30 cm³ Wasser, wärmt auf etwa 50–60° an, um das Vanillin von den in geringer Menge vorhandenen Wachspartikelchen zu lösen, giesst die Lösung in ein 100 cm³ Messkölbchen, spült nach und füllt bei Normaltemperatur zur Marke auf. Die Lösung wird filtriert und zur Farbenreaktion verwendet.

Als Vergleichslösung (Typlösung) verwendet man eine wässrige Lösung von 0,1 g reinem, unkristallisiertem und bis zum konstanten Gewicht getrockneten Vanillin (Schmelzpunkt 80–81°) im Liter. Als Reagens dient eine 1%ige Lösung von Isobutylalkohol in 95%igem Aethylalkohol.

5 cm³ der zu untersuchenden Lösung werden in einem 100 cm³ Messkölbchen mit 5 cm³ der 1%igen alkoholischen Isobutylalkohollösung versetzt. Dazu lässt man unter Neigen des Kölbchens vorsichtig 20 cm³ reine kon-

zentrierte Schwefelsäure zufließen, schwenkt um und lässt $\frac{3}{4}$ Stunden stehen. In gleicher Weise werden 5 cm³ der Vanillintyplösung in Reaktion gebracht. Nach Ablauf der angegebenen Frist vergleicht man die entstandenen Färbungen im Kolorimeter. Je nach Belieben kann man sie dazu mit verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen konzentrierte Säure + 1 Volumen Wasser) verdünnen.

Berechnung: Der Vanillingehalt der Vanille beträgt $= \frac{4a}{g}$, wobei

a = gefundene mg Vanillin in 5 cm³ der Endlösung,

g = Gewicht der angewendeten Vanille in Gramm.

Der Gehalt der verwendeten 5 cm³ Lösung in mg wird aus der Farbstärke, bezogen auf Typlösung = 1, nach der Tabelle II gefunden.

Tabelle II.

Farbstärke, bezogen auf Typlösung = 1	mg Vanillin in 5 cm ³ Lösung
0,2	0,101
0,4	0,206
0,6	0,310
0,8	0,405
1,0	0,500
1,2	0,612
1,4	0,737
1,6	0,860
1,8	0,982

Beispiel: Angewendet werden 0,975 g Vanille.

5 cm³ der endgültigen Lösung geben eine Intensität, die 1,2 mal so stark ist wie diejenige der Typlösung. Die Farbstärke 1,2 entspricht nach Tabelle II 0,612 mg Vanillin.

Der Gehalt beträgt somit $\frac{4 \cdot 0,612}{0,975} = 2,51\%$ Vanillin.

Wer hie und da in den Fall kommt, Vanillinbestimmungen nach unserer Methode auszuführen, wird sich am besten nach Tabelle II eine Kurve aufstellen, in welcher die Werte direkt abgelesen werden können.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine kolorimetrische Methode der Vanillinbestimmung in Vanille angegeben, auf der Färbung beruhend, welche Vanillin mit Isobutylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure gibt.

2. Es wird empfohlen, Vanille, welche der Fälschung durch Ueberzug mit Vanillin verdächtig ist, in der Weise zu untersuchen, dass Vanillinbestimmungen in den äusseren Schichten und im Innern getrennt vorgenommen werden. Normale Vanille zeigt dabei keine grossen Unterschiede, insofern die äussere Schicht ca. 30 % des Gesamten beträgt.