

# Beitrag zur Beurteilung von Safran

Autor(en): **Zäch, Clemens / Werder, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **24 (1933)**

Heft 3

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983827>

## **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.

4. Durch Vergleichung zweier Teilersbirnsäfte aus aufgereiften und aus völlig reifen Früchten ergab sich, dass die Citronensäure sich erst bei der Reife bildet. Bei der Bestimmung der einzelnen Säuren dieser beiden Säfte zeigte sich, dass die Bildung der Citronensäure nicht etwa auf Kosten der Aepfelsäure vor sich geht.

## Beitrag zur Beurteilung von Safran.

Von Dr. CLEMENS ZÄCH.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes in Bern,  
Vorstand: Prof. Dr. J. Werder.)

Im Schweiz. Lebensmittelbuch<sup>1)</sup> sind als vorzunehmende Prüfungen für Safran neben der mikroskopischen Untersuchung die Bestimmung von Wasser, Asche, Sand, Färbekraft, ferner die Schwefelsäureprobe und die mikrochemische Prüfung nach Verda angeführt. Von der mit der Revision des Lebensmittelbuches, Kapitel Gewürze, beauftragten Kommission wurde der Wunsch geäußert, es sei zu untersuchen, ob nicht noch einige weitere Prüfungsmethoden für Safran aufgenommen werden sollten, speziell im Hinblick auf die in letzter Zeit besonders häufig auftretenden Verfälschungen durch Zusatz von Zuckerstoffen.

In einer vor kurzem erschienenen Publikation weist nun *Bonis*<sup>2)</sup> auf derartige, für die Beurteilung von Safran von Wichtigkeit erscheinende chemische Untersuchungsmethoden hin, so auf die Bestimmung des wässerigen Extraktes, des Stickstoffgehaltes und des Zuckergehaltes vor und nach Inversion. Wie schon *Else Nockmann*<sup>3)</sup> und später *Krzizan*<sup>4)</sup> gezeigt haben, schwanken die Werte für wässerigen Extrakt und Zuckergehalt vor und nach Inversion bei reinem Safran, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, in bestimmten, engen Grenzen. Aus einer Erhöhung dieser Zahlen kann somit auf Zusatz von Zuckerstoffen geschlossen werden. Nach *Pierlot*<sup>5)</sup> ist auch der Stickstoffgehalt ziemlich konstant (2,3—2,4%) und bildet ein weiteres Kriterium zur Beurteilung der Reinheit von Safran.

Wir beschränkten uns darauf, die Methoden der Bestimmung von Extrakt und Zucker nachzuprüfen und die in der Literatur als Normalwerte angegebenen Zahlen an Hand von verschiedenen reinen Safranproben nachzuprüfen.

<sup>1)</sup> 3. Auflage (1917).

<sup>2)</sup> Ann. fals., **25**, 268 (1932).

<sup>3)</sup> Z. U. N. G., **23**, 453 (1912).

<sup>4)</sup> Ztschr. öffentl. Chem., **20**, 109, 121 (1914).

<sup>5)</sup> Ann. fals., **9**, 24 (1916); **16**, 215 (1923); **18**, 464 (1925); vergl. auch Chim. et Ind., **14**, 839 (1925).

Es seien kurz einige Angaben über die Herkunft des verhältnismässig hohen Zuckergehaltes im naturreinen Safran vorausgeschickt. Safran enthält zwei glukosidartige Stoffe, das Crocin und das Picrocrocin, die beide in den wässrigen Extrakt übergehen. Das Crocin, ein roter, ätherunlöslicher Farbstoff, ist nach den Arbeiten von *Karrer* und Mitarbeitern<sup>6)</sup> ein Zuckerester, der durch Säure oder Alkali leicht in die beiden Komponenten, in Crocetin, eine rotgefärbte, wasserunlösliche, kompliziert gebaute, aliphatische Dicarbonsäure, und in Gentiobiose, ein Disaccharid, gespalten wird. Die Gentiobiose kann weiter in zwei Moleküle Glucose zerfallen. Das Picrocrocin, ein farbloser, ätherlöslicher Bitterstoff, ist ebenfalls eine glukosidartige Substanz, die sich in ein ätherisches, nach Safran riechendes Oel (anscheinend ein Keton aus der Terpenreihe) und in einem Zuckerrest (Glucose und Fructose) spalten lässt<sup>7)</sup>.

Die reduzierende Wirkung des wässrigen Safranextraktes rührt demnach wohl zur Hauptsache aus den durch das Alkali der Fehling'schen Lösung leicht abspaltbaren Zuckerresten (Gentiobiose, Glucose, Fructose) des Crocins und Picrocrocins her. Daneben sollen auch etwas freier Zucker (Glucose und Fructose) und einige andere reduzierende Stoffe nicht zuckerartiger Natur vorhanden sein.

Die in der Literatur für Extrakt und Zuckergehalt angegebenen Werte zeigen keine völlige Uebereinstimmung. So werden für den wässrigen Extrakt von *Nockmann* 70—76%, von *Bonis* 60% angegeben. Der Gehalt an reduzierenden Substanzen (als Invertzucker berechnet) beträgt nach *Nockmann* etwa 22,5—24,5%, nach *Krzizan* 19—22%, nach *Pierlot* 22—27%, nach *Bonis* im Mittel 24% und endlich nach *Bodinus*<sup>8)</sup> je nach Arbeitsweise 14—16 oder 22—24%<sup>9)</sup>. Nach Inversion mit sehr verdünnter Säure soll sich der Zuckergehalt nach diesen Autoren übereinstimmend um höchstens 1—2% erhöhen.

Diese Differenzen beruhen offenbar wohl in der Hauptsache auf der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen, und zwar hauptsächlich auf der verschiedenen Herstellung des wässrigen Extraktes. *Nockmann* extrahiert im Soxhlet, *Pierlot* bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung eines kleinen Perkolators, *Bonis* durch längere und wiederholte Behandlung im Scheidetrichter; *Krzizan* führt die Extraktion im Messkölbchen aus durch Uebergiessen mit kaltem Wasser und Stehenlassen über Nacht, *Bodinus* verfährt ähnlich, jedoch behandelt er mit kochendem Wasser und lässt nur 2 Stunden stehen.

Da es von Wichtigkeit ist, eine einheitliche und möglichst einfache Extraktionsmethode anzuwenden, wurden einige orientierende Ver-

<sup>6)</sup> Helv., **13**, 392 (1930).

<sup>7)</sup> Vergl. *E. Winterstein* u. *Teleczky*, Helv., **5**, 376 (1922).

<sup>8)</sup> Chem. Ztg., **56**, 741 (1932).

<sup>9)</sup> Alle Zahlen beziehen sich auf Trockensubstanz.

suche über diese Extraktionsmethoden angestellt. Vergleichsweise wurde auch eine Extraktion in analoger Weise wie bei Tee<sup>10)</sup> (mehrmaliges Auskochen mit Wasser) ausgeführt. Die Versuche zeigten, dass die Extraktion im Messkölbchen durch Uebergiessen mit heissem Wasser, wie sie *Bodinus* angibt, am vorteilhaftesten ist. Die Extraktion im Soxhlet gibt zwar noch etwas höhere Werte, doch ist sie viel umständlicher und auch deshalb nicht zu empfehlen, weil der Extrakt infolge des längeren Kochens Veränderungen erleiden könnte.

Weitere Versuche zeigten, dass es nicht gleichgültig ist, ob das zu untersuchende Material in lufttrockenem Zustande oder nach vorausgehender Trocknung im Trockenschrank zur Bestimmung verwendet wird. Versuche mit ganzem Safran, wobei dasselbe Material (je 1 g lufttrockene Substanz) sowohl direkt als auch nach vorausgegangener, verschieden starker Trocknung im Trockenschrank zur Untersuchung gelangte, zeigten folgende Resultate:

	Lufttrocken	6-stündige Trocknung bei 105°	15-stündige Trocknung bei 105°
Wässeriger Extrakt . . . . .	51,30%	49,78%	49,38%
Direkt reduzierender Zucker . . . (als Invertzucker berechnet)	21,16%	18,52%	17,08%

Durch die Trocknung wird der Extrakt und in noch viel höherem Masse der Zuckergehalt erniedrigt, und zwar umso mehr, je stärker die vorausgehende Trocknung ist. Offenbar beruht diese Erscheinung darauf, dass der vorhandene Zucker durch das Erhitzen auf 105° teilweise angegriffen (oxydiert) wird. Für die Bestimmung von Extrakt und Zucker ist deshalb eine vorherige Trocknung des Materials im Trockenschrank nicht zu empfehlen. Der Wassergehalt muss in diesem Falle allerdings in einer separaten Probe bestimmt werden, welche jedoch gleichzeitig auch zur Bestimmung von Asche und Sand dienen kann.

Was die Wasserbestimmung in Safran betrifft, so sei darauf hingewiesen, dass die bisherige Vorschrift des Schweiz. Lebensmittelbuches (Trocknung bei 105° bis zur Gewichtskonstanz) unklar ist, da eine absolute Gewichtskonstanz kaum zu erreichen ist. Versuche, die sich auf eine Total-Trocknungsdauer von 15 Stunden bei 105° erstreckten, zeigten, dass bei Verwendung von 1 g Material von der 3ten Stunde an eine ziemlich konstante, offenbar bereits von Zersetzung herrührende Gewichtsabnahme von ca. 1,5 mg pro Stunde erfolgte. Man kann deshalb eine Trocknungsdauer von 3—4 Stunden bei 105° als praktisch richtig ansehen.

Zur Vorbereitung des Safranextraktes für die Zuckerbestimmung wird von manchen Autoren eine Bleiessigbehandlung vorgeschlagen. Diese

<sup>10)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Aufl., S. 201.

Bleiessigbehandlung ist jedoch infolge schlechter Filtration sehr zeitraubend und zudem nur von geringer Wirkung; ferner fallen die Werte für Zucker wesentlich niedriger aus. Da weiter kein wesentlicher Grund für diese Bleiessigbehandlung spricht, habe ich sie bei den weiteren Versuchen ganz weggelassen.

Was die eigentliche Zuckerbestimmung in Safran betrifft, so wird sie meist nach der gravimetrischen Allihn'schen Methode vorgenommen. Ich suchte auch die einfachere, titrimetrische Methode von *v. Fellenberg*<sup>11)</sup> anzuwenden. Die Methode bietet jedoch in diesem Falle keine Vorteile, da hier die umständliche Bleiessigbehandlung nicht zu umgehen ist und zudem die Werte aus unbekanntem Gründen wesentlich niedriger ausfielen als nach dem gravimetrischen Verfahren (mit Bleiessigbehandlung).

Es sei hier im Zusammenhang die **Arbeitsvorschrift** zur Bestimmung von Extrakt und Zucker in Safran, die sich im grossen und ganzen an diejenige von *Bodinus* anlehnt, nochmals mitgeteilt:

2 g Safran (lufttrocken) werden in einem 200 cm<sup>3</sup>-Messkölbchen mit ca. 150 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser übergossen und etwa 2 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Dann wird bei 15° aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird zu folgenden Bestimmungen benützt:

a) *Extrakt*. 50 cm<sup>3</sup> Filtrat (= 0,5 g Safran) werden in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (1/2—1 Stunde) getrocknet. Der Extrakt wird auf Trockensubstanz berechnet.

b) *Direkt reduzierende Stoffe*. 25 cm<sup>3</sup> Filtrat (= 0,25 g Safran) werden direkt nach *Allihn* zur Invertzuckerbestimmung verwendet, indem man das Filtrat zu einer siedenden Mischung von 50 cm<sup>3</sup> Fehling'scher Lösung und 25 cm<sup>3</sup> Wasser zugibt, das Ganze in einer bedeckten Porzellankasserole zwei Minuten im Sieden erhält und weiter in üblicher Weise verfährt.

c) *Reduzierende Stoffe nach Inversion*. 50 cm<sup>3</sup> Filtrat werden im 100 cm<sup>3</sup>-Messkölbchen mit 1 cm<sup>3</sup> n-Salzsäure 1/2 Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt, nach dem Abkühlen mit 1 cm<sup>3</sup> n-Natronlauge neutralisiert und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. 50 cm<sup>3</sup> (= 0,25 g Safran) der durch ausgeschiedenes Crocetin trüben Lösung werden ohne vorherige Filtration zur Zuckerbestimmung nach *Allihn* verwendet: die Lösung wird mit 50 cm<sup>3</sup> Fehling'scher Lösung zwei Minuten im Sieden erhalten und in üblicher Weise weiter behandelt.

Die reduzierenden Stoffe vor und nach Inversion werden als Invertzucker berechnet; die Zahlen sind stets auf Trockensubstanz zu beziehen.

<sup>11)</sup> Diese Mitt., 11, 129 (1920).

Die Trockensubstanz (resp. der *Wassergehalt*) wird in einer separaten Probe bestimmt, die gleichzeitig auch zur Bestimmung von Asche und Sand dienen kann: 1 g Safran wird im Wäagegläschen 3—4 Stunden bei 105° getrocknet.

Nach dieser Vorschrift wurden nun in einer Reihe von Safranproben Wasser, Extrakt, reduzierende Stoffe, ferner in den meisten Fällen auch Asche und Sand bestimmt. Die Safranproben Nr. 1, 2 und 11 wurden von hiesigen Drogerien als garantiert rein bezogen; die Proben Nr. 3—10 wurden uns von der bekannten französischen Firma *Thiercelin & Violet* resp. *Thiercelin & Charrier* in Pithiviers-en-Gâtinais, als garantiert reine Ware zugestellt<sup>12)</sup>. Die Safranproben Nr. 12—15 endlich waren uns von anderer Seite als verdächtig zugeschickt worden.

Die Resultate sind auf folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Bezeichnung der Probe	In der ursprünglichen Substanz			In der Trockensubstanz			
		Wasser	Gesamt- asche	In HCl unlös. Asche	Wässe- riger Extrakt	Reduzierende Substanz als Invertzucker berechnet		
						Vor Inversion	Nach Inversion	Diffe- renz
		%	%	%	%	%	%	%
<i>I. Reiner Safran, ganz</i>								
1	Safran, naturell . . . . .	7,17	—	—	59,40	24,26	27,11	2,85
2	Safran, elegiert . . . . .	6,94	—	—	60,97	23,43	25,19	1,76
3	Safran pur coupé No. 1 . . .	9,15	4,70	0,36	61,20	22,32	24,92	2,60
4	Safran pur «B» . . . . .	10,27	5,58	1,00	58,22	22,02	25,26	3,24
5	Safran pur «P» . . . . .	12,48	5,05	0,54	60,03	23,17	24,95	1,78
6	Safran pur «S» . . . . .	9,32	5,27	0,29	60,01	24,92	27,17	2,25
	Mittel:	<b>9,2</b>	<b>5,1</b>	<b>0,5</b>	<b>60,0</b>	<b>23,4</b>	<b>25,8</b>	<b>2,4</b>
	Schwankungen:	6,9–12,5	4,7–5,6	0,3–1,0	58,2–61,2	22,0–24,9	24,9–27,2	1,8–3,2
<i>II. Reiner Safran, Pulver</i>								
7	Safran pur poudre extra . . .	14,43	6,17	0,89	62,85	23,09	24,78	1,69
8	Safran pur Gâtinais extra . .	14,12	6,18	0,88	62,60	22,64	25,10	2,46
9	Safran pur poudre No. 1 . . .	14,43	6,07	0,74	64,25	22,77	25,48	2,71
10	Safran pur poudre No 3 . . .	16,10	6,61	1,08	61,69	22,98	25,94	2,96
11	Safran-Pulver . . . . .	13,44	6,01	1,05	63,62	23,47	23,98	0,51
	Mittel:	<b>14,5</b>	<b>6,2</b>	<b>0,9</b>	<b>63,0</b>	<b>23,0</b>	<b>25,1</b>	<b>2,1</b>
	Schwankungen:	13,4–16,1	6,0–6,6	0,7–1,1	61,7–64,2	22,6–23,5	24,0–25,9	0,5–3,0
<i>III. Verfälschter Safran</i>								
12	Safran coupé . . . . .	8,88	—	—	75,42	34,48	47,70	13,22
13	<i>Crocus hispanicus electissimus</i>	8,26	4,87	0,22	73,75	25,64	46,17	20,53
14	<i>Crocus hispanicus naturalis</i> .	6,62	4,08	0,12	66,95	21,38	40,27	18,89
15	<i>Crocus hispanicus pulvis purus</i>	9,18	5,54	0,78	68,58	27,75	37,57	9,82

Bei Nr. 2, 3, 12 und 13 handelt es sich um sog. elegierte Ware (Safran coupé, *Crocus electus*) bei Nr. 1, 4, 5, 6 und 14 um naturelle Ware (Safran courant, *Crocus naturalis*).

Zu den gefundenen Resultaten ist folgendes zu bemerken:

<sup>12)</sup> Der Firma *Thiercelin & Violet* sei für das uns in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellte Material bestens gedankt.

Was zunächst die *reinen Safranproben* betrifft — für die Reinheit dieser Proben kann natürlich keine absolute Gewähr geboten werden — so bewegen sich die Werte für *Wasser*, *Gesamtasche* und *HCl-unlösliche Asche* innerhalb der normalen Grenzen<sup>13)</sup> mit Ausnahme von Nr. 10, wo der Wassergehalt etwas zu hoch (über 15%) gefunden wurde.

Für den *Extraktgehalt* wurden bei Safranpulver durchweg etwas höhere Werte gefunden als bei ganzem Safran; offenbar kann die Extraktion vollständiger verlaufen, wenn der Safran in Pulverform vorliegt. Die gefundenen Zahlen stimmen mit den von *Bonis* angegebenen Werten (59,5—60,5%) einigermaßen überein, jedoch wurden bedeutend grössere Abweichungen nach unten und oben gefunden. Danach wird man für ganzen Safran einen Extraktgehalt von 62%, für Safran-Pulver von 65% noch als normal gelten lassen müssen; höhere Extraktgehalte würden auf Verfälschung mit löslichen Stoffen hinweisen.

Der Gehalt an *reduzierender Substanz* (resp. an Invertzucker) bewegt sich sowohl für ganzen Safran als auch für Safran-Pulver in ziemlich engen Grenzen, nämlich vor Inversion zwischen 22—25% und nach Inversion zwischen 24—27%. Diese Zahlen stimmen mit den in der Literatur (vergl. Seite 002) angegebenen ziemlich überein, jedoch ist die Differenz zwischen den Werten nach und vor Inversion (= Rohrzucker) nach den vorliegenden Analysen etwas grösser (bis 3,24%). Ist somit der Invertzuckergehalt vor Inversion wesentlich höher als 25%, so kann auf Verfälschung mit direkt reduzierendem Zucker (z. B. Honig) geschlossen werden; beträgt ferner der Invertzuckergehalt nach Inversion wesentlich mehr als 27% resp. die Differenz zwischen Invertzuckergehalt nach und vor Inversion wesentlich über 3%, so ist mit einer Verfälschung mit Rohrzucker zu rechnen.

Da bereits der Extraktgehalt auf eine allfällige Verfälschung mit löslichen Stoffen hindeutet, so wird man sich in der Praxis in der Regel mit der Extraktbestimmung begnügen können und die Zuckerbestimmung nur bei abnormalem Extraktgehalt ausführen müssen.

Was nun die *Safranproben Nr. 12—15* betrifft, so sind sie, wie aus den Analysenzahlen hervorgeht, zweifellos durch Zusatz von Zuckernstoffen verfälscht. Bereits die hohen Extraktzahlen zeigen, dass eine Verfälschung mit löslichen Stoffen vorliegt. Sodann weisen der hohe Gehalt an Invertzucker nach Inversion sowie die grossen Differenzen zwischen den Invertzuckergehalten nach und vor Inversion auf zugesetzten Rohrzucker hin. Ferner ist eine Verfälschung mit Invertzucker aus den zu hohen Invertzuckerwerten vor Inversion (wenigstens bei Nr. 12 und 15) direkt ersichtlich.

<sup>13)</sup> Als Grenzzahlen sind für die Neuauflage des Schweiz. Lebensmittelbuches vorgesehen: Wasser max. 15%, Gesamtasche 4,5—8%, HCl-unlösliche Asche max. 1,5%.

Dagegen ist der Gehalt an Asche und Sand — mit Ausnahme von Nr. 14, wo der Aschegehalt etwas zu niedrig (unter 4,5%) gefunden wurde — durchaus normal; auch die anderen, im Schweiz. Lebensmittelbuch angegebenen Prüfungen (Mikroskop. Prüfung, Bestimmung der Färbekraft, Schwefelsäureprobe) liessen hier im Stich<sup>14</sup>). Dies zeigt, wie wichtig die Bestimmung von Extrakt und Zucker zur Erkennung von Safranverfälschungen sein kann.

Die Grösse der Verfälschung lässt sich aus dem gefundenen Extraktgehalt annähernd berechnen. *Bonis* hat dafür unter Zugrundelegung eines normalen Extraktgehaltes von 60% die Formel  $x = \frac{(E-60) \cdot 100}{40}$  angegeben, wo x die Menge des zugesetzten löslichen Stoffes (= Zucker) und E die gefundenen Extraktmengen bedeuten. Nach meinen Analysen würde diese Formel nur für ganzen Safran gelten, für Safran-Pulver (normaler mittlerer Extraktgehalt = 63%) müsste die Formel  $x = \frac{(E-63) \cdot 100}{37}$  angewandt werden.

Die Rechnung ergäbe somit für unsere Safranproben folgendes Resultat:

Nr. 12. Aus dem gefundenen Extraktgehalt von 75,4% berechnet sich nach  $\frac{(E-60) \cdot 100}{40}$  eine Verfälschung mit 38,5% löslichen Stoffen, d. h. der vorliegende Safran enthält nur 61,5% reinen Safran. Diese 61,5% entsprechen einem normalen Invertzuckergehalt von  $\frac{23 \cdot 61,5}{100} = 14,2\%$ ; die Analyse ergab jedoch 34,5%, also sind  $34,5 - 14,2 = 20,3\%$  Invertzucker künstlich zugesetzt worden. Andererseits beträgt die Differenz zwischen dem gefundenen Invertzuckergehalt nach und vor Inversion 13,2%; daraus ergibt sich nach Abzug von 2% (mittlere Differenz für normalen Safran) und Multiplikation mit 0,95 eine künstlich zugesetzte Rohrzucker Menge von 10,4%.

Also:	Zusatz von löslichen Stoffen . . . . .	38,5%
	(aus dem Extrakt berechnet)	
	Zusatz von Invertzucker . . . . .	20,3%
	Zusatz von Rohrzucker . . . . .	10,4%
	Zuckerstoffe total	30,7%

Danach wäre der vorliegende Safran mit einem Gemisch von etwa 10% Invertzucker und 20% Rohrzucker (und etwa 8% anderen löslichen Stoffen?) verfälscht.

Nr. 13. In gleicher Weise wie oben berechnet, ergeben sich folgende Werte:

	Zusatz von löslichen Stoffen . . . . .	34,5%
	(aus dem Extrakt berechnet)	
	Zusatz von Invertzucker . . . . .	10,6%
	Zusatz von Rohrzucker . . . . .	17,6%
	Zuckerstoffe total	28,2%

<sup>14</sup>) Auch rein äusserlich waren die verfälschten Safranproben nicht als solche zu erkennen mit Ausnahme von Nr. 12, welche durch ihre klebrige Beschaffenheit auffiel.



Dieser Safran ist somit mit nahezu etwa 30 0/0 Zuckerstoffen verfälscht, wovon etwa  $\frac{1}{3}$  aus Invertzucker und  $\frac{2}{3}$  aus Rohrzucker bestehen. Wie diese Analyse zeigt, kann auch bei scheinbar normalem Invertzuckergehalt (25,6 0/0) eine Verfälschung mit künstlich zugesetztem Invertzucker vorliegen, da durch gleichzeitigen Zusatz eines anderen Stoffes (in diesem Falle von Rohrzucker) der Invertzuckergehalt prozentual herabgedrückt wird.

Nr. 14.	Zusatz von löslichen Stoffen . . . . .	16,8 0/0
	(aus dem Extrakt berechnet)	
	Zusatz von Invertzucker . . . . .	2,2 0/0
	Zusatz von Rohrzucker . . . . .	16,0 0/0
	Zuckerstoffe total	18,2 0/0

Dieser Safran ist mindestens 15 0/0 hauptsächlich aus Saccharose bestehenden Zuckerstoffen verfälscht.

Nr. 15.	Da Safran - <i>Pulver</i> vorliegt, wird hier die Formel $x = \frac{(E-63) \cdot 100}{37}$ benützt.	
	Zusatz von löslichen Stoffen . . . . .	15,0 0/0
	(aus dem Extrakt berechnet)	
	Zusatz von Invertzucker . . . . .	8,1 0/0
	Zusatz von Rohrzucker . . . . .	7,4 0/0
	Zuckerstoffe total	15,5 0/0

Der vorliegende Safran ist mit etwa 15 0/0 eines Gemisches von ungefähr gleichen Teilen Invert- und Rohrzucker verfälscht.<sup>15)</sup>

Nach dieser Berechnung ergibt sich nicht in allen Fällen eine gute Uebereinstimmung zwischen dem aus dem Extrakt berechneten Zusatz an löslichen Stoffen und dem aus der Summe von Invert- und Rohrzucker erhaltenen Wert. Ob die jeweilige Differenz auf gleichzeitigen Zusatz anderer löslicher, nichtzuckerartiger Stoffe zurückzuführen ist oder ob sie mit der unzulänglichen Art der Berechnung zusammenhängt, sei dahingestellt. Auf jeden Fall ist bei der Beurteilung der Grösse der Verfälschung Vorsicht geboten, da die Extrakt- und Zuckergehalte auch für normalen Safran nicht unbedeutliche Schwankungen zeigen und da ferner andere Zusätze die Berechnung stören können.

### Zusammenfassung.

1. Es wird eine auf Grund von Literaturangaben und eigenen Versuchen ausgearbeitete einfache Vorschrift zur Bestimmung von wässrigem Extrakt und reduzierender Substanz vor und nach Inversion in Safran angegeben.

2. In 11 reinen und 4 verfälschten Safranproben wurde nach dieser Vorschrift der Gehalt an Extrakt und reduzierender Substanz bestimmt. Danach ergeben sich für reinen Safran ungefähr folgende Normalwerte, wobei alle Zahlen auf Trockensubstanz bezogen sind und die reduzierende Substanz als Invertzucker berechnet ist:

<sup>15)</sup> Alle diese Werte sind auf Trockensubstanz bezogen; auf normalen Feuchtigkeitsgrad (ca. 10 0/0) umgerechnet, wäre die Grösse der Verfälschung etwas geringer.

		Mittel:
Wässriger Extrakt für ganzen Safran . . . . .	58—62 0/0	(60 0/0)
Wässriger Extrakt für Safran-Pulver . . . . .	61—65 0/0	(63 0/0)
Reduzierende Substanz vor Inversion. . . . .	22—25 0/0	(23 0/0)
Reduzierende Substanz nach Inversion . . . . .	24—27 0/0	(25,5 0/0)
Differenz zwischen reduz. Subst. nach u. vor Inversion	1—3 0/0	(2 0/0)

Aus einer Erhöhung dieser Zahlen kann auf Zusatz von Zuckerstoffen geschlossen werden. Die Grösse dieses Zusatzes lässt sich aus dem Extrakt- und Zuckergehalt annähernd berechnen, doch ist bei der Beurteilung einige Vorsicht geboten.

3. Diese Bestimmung von Extrakt und reduzierender Substanz ist zur Erkennung von Verfälschungen mit Zuckerstoffen wertvoll, da in diesem Fall die gewöhnlichen Untersuchungsmethoden (Mikroskopische Untersuchung, Bestimmung der Färbekraft, Schwefelsäureprobe usw.) im Stiche lassen können.

## Nachweis der Elemente N, P, S, Halogen in organischen Verbindungen mit Hilfe von $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Von Dr. O. HÖGL.

Mitteilung aus dem kant. chem. Laboratorium in Chur.

Bereits im Jahre 1904 wurde von verschiedenen Autoren<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass mit Hilfe von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  die Elemente N, P, S, As in organischer Verbindung glatt und absolut zuverlässig in die höheren Oxydationsstufen übergeführt werden können und daher die Verwendung von Natriumsuperoxyd in der organischen Analyse sehr zu empfehlen sei. Besonders v. Konek betonte die Ueberlegenheit dieser Methode gegenüber den sonst gebrauchten, da beispielsweise der Stickstoff-Nachweis in gewissen Pyrrolderivaten, Nitrokörpern, Diazoverbindungen stets sauber zu führen sei, während die bekannte Lassaigne'sche Probe öfters versage.

Trotzdem hat diese Art des Nachweises keine allgemeine Verwendung gefunden. Die gebräuchlichen Handbücher (Rosenthaler, Meyer u. a.) führen wohl die Verwendungsmöglichkeit an, insbesondere zum Nachweis von S und Cl, begnügen sich jedoch mit einem Hinweis auf die Original-literatur ohne näheres Eintreten auf die Methode. Dies ist entschieden zu bedauern, da, wie weiterhin gezeigt werden soll, die Methode fast absolute Sicherheit bietet, ausserordentlich schnell und einfach ausführbar ist und ausserdem in einer Operation den Nachweis sämtlicher in Frage stehender Elemente gestattet, was von keiner der andern Methoden gesagt werden kann. Dagegen wird sich die Unbeliebtheit der

<sup>1)</sup> v. Konek, Z. ang. Chemie, 1904, 771. Pringsheim, Ber. 1904, 37, 2156.