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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 36 (1945)

Heft: 1

Artikel: Nachweis und Bestimmung von Benzin und gechlorten Kohlenwasserstoffen in Extraktionsrückständen von Ölfrüchten

Autor: Fellenberg, Th. von / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982810

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: 14.07.2025

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

tions-type, de la coloration brun-rouge obtenue par l'addition de nitrate d'argent en excès à de l'eau contenant du chromate de potassium.

Literatur

[1]) S. diese Mitt. *34* (1943), 98.
[2]) *Winkler*, Z. f. anal. Ch. *53* (1914), 359; *Tillmans* und *Heublein*, Chem Ztg. *37* (1913), 901.
[3]) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl. 1937; Einheitsverfahren loc. cit.

Nachweis und Bestimmung von Benzin und gechlorten Kohlenwasserstoffen in Extraktionsrückständen von Ölfrüchten

Von *Th. v. Fellenberg* und *O. Högl*, Bern

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes)

In dem Bestreben, unsere Rohstoffe möglichst gut auszunutzen, ist man in den letzten Jahren immer mehr dazu übergegangen, nach der Pressung noch durch Extraktion der Pressrückstände mit Hilfe organischer Lösungsmittel die letzten Reste der Öle zu gewinnen. Die Rückstände der Ölfrüchte und -saaten, im allgemeinen stark an Eiweisstoffen angereicherte Produkte, sind wertvolle Futtermittel. In der Frühzeit des Extraktionsverfahrens stellten sich nun bei den Tieren zum Teil schwere Erkrankungen nach Verfütterung solcher Rückstände ein, die unter dem Namen der «Dürener Krankheit» [1]) [2]) [3]) [4]) [5]) in die Literatur übergegangen sind. Eine endgültige Abklärung dieser Schäden scheint nicht erfolgt zu sein. Einerseits wurden Reste des Lösungsmittels selber dafür verantwortlich gemacht, was angesichts der damals geübten Verwendung von chlorierten Kohlenwasserstoffen (Trichloräthylen) zur Extraktion verständlich wäre. Andererseits wird aber auch von Blei-Intoxikationen gesprochen. Diese sollen dadurch möglich geworden sein, dass die Apparaturen zum Schutze gegen den Angriff der Salzsäure, die als Verunreinigung dem Trichloräthylen beigemengt war, verbleit werden mussten. Schliesslich wurde auch an Avitammiosen gedacht in dem Sinne, dass die Extraktion der Vitamine oder anderer lebensnotwendiger Bestandteile in allzu vollständiger Art erfolgt wäre.

Mit der Vervollkommnung der Extraktionsmethoden sind diese Nachteile ausgeschaltet worden, so dass man in neuester Zeit kaum mehr von Intoxikationen hörte. Nicht zuletzt ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass heute

meist gut fraktionierte Benzine die Rolle der chlorhaltigen Verbindungen übernommen haben. Immerhin ist zu sagen, dass, vielleicht durch die Benzinknappheit bedingt, heute wiederum Trichloräthylen, das sog. «Tri» allerdings zur Gewinnung technischer Fette, gebraucht wird.

Während nun in Friedenszeiten die Extraktionsrückstände, wie oben erwähnt, lediglich als Futtermittel Verwendung fanden, hat es die zeitweise gespannte Versorgungslage auch bei uns mit sich gebracht, diese Produkte für die menschliche Ernährung nutzbar zu machen. In einer weiteren Arbeit beabsichtigen wir, auf die Eignung solcher Produkte als Nahrungsmittel ganz allgemein einzutreten. Hier möge genügen, festzustellen, dass die Kommission für Ersatzlebensmittel der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie bei Beratung der Frage der Extraktionsmittel zu etwa folgenden Schlüssen kam:

1. Chlorierte Kohlenwasserstoffe dürfen zur Extraktion nicht gebraucht werden, sofern eine Verwertung zu Nahrungszwecken in Frage kommt.
2. Wenn Rückstände der Benzin-Extraktion als Nahrungsmittel benutzt werden sollen, so dürfen mit den Sinnen direkt wahrnehmbare Reste des Lösungsmittels nicht mehr vorhanden sein.

Was nun die Toxizität der in Frage stehenden Lösungsmittel anbetrifft, so ist hier folgendes zu sagen:

Trichloräthylen ist, wie wohl alle gechlorten Kohlenwasserstoffe, ziemlich stark giftig. Es bewirkt nach *Lehmann* und *Flury*[6]) Schläfrigkeit, Benommenheit, Rauscherscheinungen, Bewusstlosigkeit, ähnlich wie bei der Chloroformnarkose. Es sind schon wiederholt Todesfälle durch Einatmen von Trichloräthylen vorgekommen.

Neben diesen akuten Vergiftungen sind auch chronische häufig beobachtet worden. Sie bewirken Appetitlosigkeit, Schlaflosigkeit, Ermüdung, Erbrechen, Gelbsucht. Da in der Kriegszeit zudem die Gefahr besteht, dass die Lösungsmittel nicht in gleichmässiger, einwandfreier Qualität mehr geliefert werden können, ist mit der Möglichkeit der Zumischung anderer, eventuell auch schwerer flüchtiger chlorhaltiger Verbindungen zu rechnen, was weitere Gefahren in sich birgt. Es besteht jedenfalls ein beträchtliches Interesse, eine Methode zum Nachweis möglichst geringer Mengen solcher chlorierten Produkte zu besitzen.

Benzin ist nach *Lehmann* und *Flury* (l. c.) vom toxikologischen Standpunkt aus betrachtet relativ harmlos. In der homologen Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt sich immerhin ein Maximum der narkotischen und der lokalen Reizwirkung beim Hexan und Heptan, die ja die Hauptmenge des Extraktionsbenzins ausmachen dürften. (Sdp. 60—90°)

Es ist daher nicht nur vom organoleptischen, sondern auch vom hygienischen Standpunkt aus erforderlich, Extraktionsrückstände so zu behandeln, dass möglichst wenig Benzin darin verbleibt.

Die Entfernung der letzten Reste des Lösungsmittels erfolgt unseres Wissens in der Schweiz mindestens nach zwei Methoden.

Die Rückstände werden einerseits durch mit Dampf beheizte Trommeln geleitet, in die gleichzeitig Wasserdampf eingeblasen wird. Der äussere Luftdruck wird hier nahezu beibehalten. In anderen Betrieben wird ohne Dampf bis gegen 120° erhitzt und Vakuum angewandt. Je nach der Dauer und Sorgfalt der Bearbeitung können Reste des Lösungsmittels in den Rückständen verbleiben, vor allem wenn das letzte nicht gut fraktioniert wurde und neben leicht flüchtigen auch schwerer verdampfbare Anteile enthält. Sicherlich kommt es hier aber auch auf die Art des Betriebes, die verwendeten Apparaturen und anderes mehr an. Gemäss Mitteilung der Sektion für Speisefette und -Öle des eidg. Kriegsernährungsamtes waren die Verluste an Siedegrenzenbenzin, auf 100 kg Ölsaaten gerechnet, von Betrieb zu Betrieb stark verschieden. Sie bewegten sich zwischen 0,5 und 1,9 kg. Wenn auch ein grosser Teil des Verlustes auf direkte Verdampfung entfallen wird, kann doch auch mehr oder weniger Benzin in den Rückständen verbleiben. Gerade solche, noch deutlich bemerkbare Reste von Benzin in Extraktionsrückständen von Erdnüssen gaben uns die Veranlassung, diese Arbeit aufzunehmen. Da Extraktionsrückstände in der Eidgenössischen Lebensmittelverordnung als Lebensmittel nicht erwähnt werden, hätte vor dem Inverkehrbringen derselben eine Bewilligung im Sinne von Art. 5 Abs. 2 der Verordnung beim Eidg. Gesundheitsamte eingeholt werden müssen. Das geschah nicht. Aus dem Abnehmerkreis gingen dagegen Klagen bei uns ein, wonach bei der küchenmässigen Zubereitung Geruch nach Benzin bemerkt wurde und nach dem Genuss Aufstossen und leichte Verdauungsstörungen (Übelkeit) auftraten. Es war dies jedoch nur bei einem speziellen Posten der Fall, während andere keine Klagen hervorriefen. Da dem Käufer nichts vom Extraktionsmittel bekannt sein konnte, er überhaupt nicht darüber orientiert war, dass es sich um Extraktionsrückstände handelte, sind die Klagen als Hinweis objektiver Art zu werten, dass Reste von Lösungsmitteln sehr wohl in der ungenügend behandelten, extrahierten Ware verbleiben können und dass diese letzteren, selbst wenn es sich um Benzin handelt, leichte Gesundheitsstörungen verursachen können.

Es lag daher nahe, nach einer objektiven Nachweismethode zu suchen, was uns veranlasste, nachzuforschen, in welcher Weise eine Prüfung hier erfolgen könne.

Als einfachste Probe dieser Art, eher als Verschärfung der Sinnenprüfung zu werten, ist eine Anordnung, wie sie etwa bei der Untersuchung von Extraktionsrückständen angebracht wird, wenn diese als Futtermittel gebraucht werden sollen[7]).

Ca. 30 g der Rückstände werden in einen *Erlenmeyer*kolben von 200 cm^3 Inhalt eingewogen und nach Verschluss mit einem Wattebausch für 30 Minuten in einen Thermostat von ca. 35° verbracht. Hierauf wird das Gefäss geöffnet und sofort der Geruch des Inhaltes festgestellt. Recht geringe Mengen von Extrak-

tionsmittelresten können in dieser Weise noch erkannt werden, wenn die Verhältnisse günstig sind. Je nach Geruchsqualität des Lösungsmittels und des zu prüfenden Produktes verschiebt sich die Grenze der Wahrnehmbarkeit natürlich.

Waser[8]) hat versucht, durch Wasserdampfdestillation die Reste des Lösungsmittels aus koffeinfreiem Kaffee zu isolieren. Je nach Flüchtigkeit der Produkte kann eine Erfassung besser oder schlechter erfolgen, doch selbst in günstigen Fällen lassen sich erst ganz beträchtliche Mengen nachweisen. Bei leichter flüchtigen Substanzen waren dieselben überhaupt nicht auffindbar, es sei denn, dass praktisch nie vorkommende Mengen angenommen würden. Die *Waser*sche Methode kann daher nur selten zum Ziele führen.

In einem uns bekannten Falle gelang der Nachweis des Extraktionsmittels in koffeinfreiem Kaffee in der Weise, dass eine grössere Menge des Kaffees im Vakuum unter Rühren erwärmt und die abdestillierenden Flüssigkeiten in verschiedenen Vorlagen nacheinander kondensiert wurden. Die Kühlung erfolgte durch:

1. Eis-Kochsalz,
2. Kohlensäure-Äther,
3. flüssige Luft.

Hierbei wurde das Wasser bereits in der ersten Vorlage (Eis-Kochsalz) zurückgehalten, während das organ. Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff) sich in der zweiten Vorlage (Kohlensäure-Äther) sammelte. Die Kühlung mit flüssiger Luft kann daher auch unterbleiben.

Diese Anordnung gestattet noch die Feststellung recht geringer Mengen des Lösungsmittels. Sie wäre also an sich gut brauchbar, setzt jedoch eine umfangreiche Apparatur voraus, die in den analytischen Laboratorien meist nicht zur Verfügung steht.

1. Nachweis und Bestimmung von Benzin

Wie oben angeführt, bereitet das Abdestillieren und Kondensieren geringer Benzinspuren aus grossen Mengen von Untersuchungsmaterial nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Wir versuchten daher, den Dampf des Lösungsmittels direkt zu erfassen. Etwa in Anlehnung an die Alkoholbestimmung in Blut nach *Widmark* suchten wir die Benzindämpfe durch Bichromat-Schwefelsäure zu absorbieren und zu verbrennen. Bei genügender Konzentration der Schwefelsäure gelingt dies bei gewöhnlicher Temperatur glatt. Durch Rücktitration des unverbrauchten Bichromates erhält man ein Mass für den Chromsäureverbrauch und damit für die ursprünglich anwesende Benzinmenge.

Die Versuchsanordnung ist ausserordentlich einfach: kleine Petrischalen ohne Deckel von 4,5 cm Durchmesser werden mit Bichromat-Schwefelsäure be-

schickt und in Petrischalen von 9 cm Durchmesser, die die zu prüfende Substanz enthalten, verbracht. Die grosse Schale muss mit einem gut schliessenden Deckel versehen und etwas höher als die kleine Schale sein.

Die Berechnung des Benzins gründet sich auf folgende Überlegungen:

Extraktionsbenzin weist, wie oben erwähnt, einen Siedepunkt von 60—90° auf. Da für die Hexane Siedepunkte von 50—70°, für die Heptane solche von 86—98° angegeben werden, darf wohl vorwiegend mit Hexan und gewissen Anteilen von Heptan gerechnet werden.

Hexan hat nun folgende Verbrennungsgleichung:

$$C_6 H_{14} + 19 O = 6 CO_2 + 7 H_2 O$$

38000 cm^3 n-Bichromat entsprechen 86,11 g oder 130,5 cm^3 Hexan, da dessen spezifisches Gewicht 0,660 ist.

1 cm^3 0,1 n-Bichromat entspricht somit 0,343 mm^3 Hexan. Bei Berücksichtigung der Zumischung von Heptanen kann wohl rund mit dem Verhältnis

$$0{,}35\ mm^3\ \text{Benzin} = 1\ cm^3\ 0{,}1\ \text{n-Bichromat}$$

gerechnet werden.

Es ist nun allerdings schwierig, in Modellversuchen quantitative Ausbeuten bei der Verbrennung zu erhalten. Wir brachten mehrfach kleine, mit einer Kapillarpipette abgemessene Benzinmengen in Petrischalen, bedeckten sie sofort mit Mehl und führten die Bestimmungen nach nachstehender Vorschrift aus. Die Verluste durch Verdunstung waren aber zu gross, so dass es sich erübrigt, die Zahlen mitzuteilen. Bessere Ausbeuten erhielt man, wenn man das Benzin in Reagensgläser einbrachte und hier mit Chrom-Schwefelsäure verbrannte; aber auch hier waren Verluste durch Verdunsten von Benzin nicht ganz zu vermeiden. Man fand unter Verwendung von 4,5 mm^3 Benzin einen Verbrauch von 9,53 und 10,52 cm^3, was nach dem oben entwickelten Ansatz gerechnet 73 und 82 % der Theorie ausmacht.

Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, dass die Verbrennung in den Petrischalen wesentlich anders verlaufe. Hingegen sind gewisse Verluste beim Abwägen und Einfüllen in die Schalen, besonders bei höheren Gehalten, kaum zu vermeiden.

Nun entsprach aber auch schon das Material, das uns zur Verfügung stand, nicht ganz demjenigen, welches in der Fabrik aus dem Apparat gezogen wird. Unsere Proben wurden uns von drei verschiedenen Fabriken in Papiersäcken zugeschickt. Verluste traten daher auf dem Transport sicherlich in beträchtlichem Masse ein.

Nun darf aber ohne weiteres berücksichtigt werden, dass die Extraktionsrückstände bei ihrer Verarbeitung zu Lebensmitteln und bei der Lagerung auch

Benzin verlieren. Bei entsprechenden Untersuchungen wird es sich also nur darum handeln können, den Zustand des Produktes in einem bestimmten Augenblick festzustellen, sei es im Moment, da das Material die Fabrik verlässt, sei es in demjenigen, wo die eine oder andere Verarbeitung oder der Verkauf erfolgt. Die Proben-Erhebung hat also in einer Art zu erfolgen, dass vom Augenblick dieser letzteren an möglichst geringe Verluste an Benzin eintreten. Dies wird am besten erreicht, indem die Probe in gut schliessenden Blechbüchsen oder Glasgefässen mit Schliff, die bis unter den Verschluss gefüllt werden, zum Versand gelangt.

Wenn auch, unter Berücksichtigung aller dieser Umstände, nicht die höchsten Anforderungen an die Genauigkeit der Bestimmung gestellt werden können, lassen sich doch, bei Beachtung der notwendigen Vorsichtsmassregeln, recht gut vergleichbare Werte erhalten. Es wird möglich sein, Höchstwerte aufzustellen und zu kontrollieren, ob ein Betrieb einwandfrei die Lösungsmittelreste entfernt oder nicht. Schliesslich wird man, bei Eingang von Reklamationen aus dem Publikum, überprüfen können, ob dieselben auf ungenügende Entfernung des Lösungsmittels oder auf andere Gründe zurückzuführen sind.

Die angewandte Methode war folgende:

Methode zur Benzinbestimmung in Extraktionsrückständen

Apparatur: Petrischalen von 9 cm Durchmesser und 1,8 cm Höhe. Sie müssen gut schliessen, der oben geschliffene Rand darf nicht beschädigt sein.

Petrischalen von 4,5 cm Durchmesser als Reaktionsschälchen zur Aufnahme der Chromschwefelsäure. Uhrgläser können zu diesem Zwecke nicht verwandt werden, da die Chromschwefelsäure darin über den Rand kriecht.

Reagentien: 0,2 n-Bichromat-Schwefelsäure. 1 g Kaliumbichromat wird in einer geräumigen Reibschale portionenweise mit im ganzen 200 cm^3 reiner konzentrierter Schwefelsäure verrieben und diese jeweilen nach kurzem Stehenlassen abgegossen. Nachdem sich alles Bichromat gelöst hat, mischt man die ganze Flüssigkeit nochmals in der Reibschale und füllt sie in eine Flasche ein. Noch besser als Kaliumbichromat eignet sich das Natriumsalz wegen seiner grösseren Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure.

Ausführung: Man misst 1 cm^3 Chrom-Schwefelsäure, bei zu erwartenden höheren Gehalten 2 cm^3, in ein Reaktionsschälchen ab und stellt es neben die Petrischale. Nun erst öffnet man das Gefäss, welches das Untersuchungsmaterial enthält, entnimmt einen gehäuften Esslöffel davon (ca. 10 g) und bringt ihn in die Petrischale und zwar mehr auf die eine Seite derselben. Sogleich setzt man nun das Reaktionsschälchen daneben und stülpt den Deckel über die Schale. Diese Handgriffe müssen rasch ausgeführt werden, damit kein Benzin verdunstet. Deshalb verschiebt man auch das Wägen des Materials an den Schluss der Bestimmung, das heisst bis zum Moment der Entleerung der Schale.

Nach 20—24 Stunden spült man die Chrom-Schwefelsäure mit 20 cm^3 Wasser in einen Erlenmeyerkolben, setzt etwas Kaliumjodid zu und titriert unter Benützung von Stärke als Indikator mit 0,1 n-Natriumthiosulfat zurück.

Man wägt zum Schluss die angewandte Menge Ausgangsmaterial.

Berechnung: mm^3 Benzin in 100 g Extr. Rückstand $= \frac{a \cdot 100}{p} \cdot 0{,}35$

wobei a = Verbrauch an 0,1 n-Bichromat,
p = angewandte Materialmenge bedeutet.

Die Hauptreaktion ist bei der grossen Flüchtigkeit des Benzins bereits nach kurzer Zeit erreicht, wie dies aus der Farbenänderung der Bichromat-Schwefelsäure hervorgeht.

Bei Nr. 8 unserer Tabelle, dem benzinreichsten Extraktionsrückstand, waren für 5 g Material 2 cm^3 0,2 n-Chrom-Schwefelsäure vorgelegt worden. Nach 14 Stunden wurde das Reaktionsschälchen herausgenommen und nochmals eins mit 1 cm^3 Chromschwefelsäure vorgelegt. Nach weiteren 6 Stunden wurde titriert.

Man fand: 1. Einwirkung, 14 Std.: 3,88 cm^3 0,1 n.
2. Einwirkung, 6 Std.: 0,18 cm^3 0,1 n.

In den ersten 14 Stunden sind demnach 95,5 % der Menge, in den weiteren 6 Stunden nur noch 4,5 % übergetrieben worden. Daraus ergibt sich, dass eine 20 stündige Einwirkung bei einer genügenden Menge vorgelegter Chrom-Schwefelsäure auch bei relativ benzinreichen Rückständen genügt.

Anfänglich wurden die Bestimmungen im Brutraum bei 35° vorgenommen. Das erwies sich aber als weniger günstig als das Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur, weil die Gefahr besteht, dass Benzindämpfe bei der Wärmeexpansion zu Beginn des Versuches unabsorbiert entweichen. Arbeitet man hingegen von Anfang an bei konstanter, am einfachsten bei Zimmertemperatur, so verteilt sich das Benzin zunächst gleichmässig im Luftraum. Es erfolgt dann eine Absorption an der Oberfläche der Chrom-Schwefelsäure. Durch die hierdurch bewirkte Störung des Gleichgewichts bildet sich ein konstanter Diffusionsstrom nach dieser Oberfläche hin, bis praktisch alles Benzin absorbiert und verbrannt ist. —

Bei einer Reihe von Extraktionsrückständen wurden nun folgende Benzinmengen gefunden:

Benzingehalte einiger Extraktionsrückstände

Nr.	Ausgangsmaterial	Firma	mm³ Benzin in 100 gr	
1	Haselnuss	A	3,6 3,7	3,7
2	Kokosnuss	A	4,1 3,8	4,0
3	Kokosnuss	A	1,6 1,4	1,5
4	Erdnuss	A	0,3 0,3	0,3
5	Lein	A	0,3 0,3	0,3
6	Raps	A	1,2 1,4	1,3
7	Lein	B	0,9 1,2	1,1
8	Raps	B	28,0 26,0	27,0
9	Haselnuss	C	1,2 1,3	1,3
10	Erdnuss	C	1,0 0,9	1,0
11	Kokosnuss	C	1,1 0,8	1,0
12	Lein	C	0,9 1,0	1,0
13	Raps	C	0,9 1,2	1,1
	Backmehl		0,0 0,0	0,0

Die Tabelle führt zum Schluss noch einen Versuch mit Backmehl an, welcher zeigt, dass dieses nicht die geringste Spur flüchtiger organischer Stoffe abgibt.

In allen untersuchten Extraktionsrückständen liessen sich dagegen Spuren von Benzin nachweisen, in 2 Fällen allerdings nur 0,3 mm³ pro 100 g. Wenn wir 10 mm³ pro 100 g Extraktionsrückstand als erlaubte Grenze festlegen wollten, so würde eine einzige Probe, Nr. 8, dieselbe übersteigen. Bei allen anderen liegt der Gehalt weit darunter, und trotzdem liess sich nicht nur bei Nr. 8, sondern auch bei Nr. 1 und 2 das Benzin durch den Geruch deutlich erkennen. Werden die Richtlinien der Kommission für Ersatzlebensmittel (S. 25) zu Grunde gelegt, so müsste die Grenze *etwa bei 2 mm³ pro 100 g* gewählt werden.

Bei ungerösteten Produkten lassen sich mit der hier beschriebenen Methode offenbar noch recht kleine Mengen von Lösungsmitteln auffinden. Anders wird

es sich bei geröstetem Material, z. B. koffeinfreiem Kaffee verhalten, da hier vermutlich reichlich flüchtige oxydierbare Stoffe auftreten.

2. *Nachweis und Bestimmung von chlorierten Kohlenwasserstoffen*

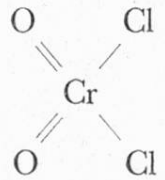
Von noch grösserem Interesse ist es, Reste chlorierter Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, da diesen letzteren sicherlich eine wesentlich grössere Giftwirkung als den Benzinen zukommt und so behandelte Rückstände für die menschliche Ernährung überhaupt keine Verwendung finden sollten.

Man dachte zunächst, wie bei Benzin, an die Absorption durch Chrom-Schwefelsäure.

Wird dabei der Gehalt an chlorierten Kohlenwasserstoffen auf Trichloräthylen berechnet, da dieses das meistgebrauchte Extraktionsmittel ist, so kommen folgende Verhältnisse in Frage:

$$\text{Trichloräthylen, } CH\,Cl = C\,Cl_2\text{, siedet bei } 86{,}7\,^0$$

und hat das spezifische Gewicht 1,46. Sein Chlorgehalt beträgt 80,99 %. Es wird durch Chrom-Schwefelsäure ähnlich wie Benzin verbrannt, bildet aber dabei das sehr flüchtige Chromylchlorid



welches sich bei etwas grösseren Mengen als roter Belag am Deckel der Petrischale ansetzt und teilweise auch das Mehl im Umkreis des kleinen Schälchens braun färbt.

Die Bildung von Chromylchlorid lässt sich schon bei ziemlich kleinen Gehalten beobachten, 2 mm^3 geben bereits einen kräftigen rotbraunen Halbmond am Deckel der Petrischale direkt über dem Reaktionsschälchen und eine starke Verfärbung des Mehls. Spült man den Belag am Deckel in ein Reagensglas und fügt Silbernitrat hinzu, so erhält man eine starke Trübung von Silberchlorid. Diese Reaktion muss aber bald nach der Entstehung des Belages, d. h. ein bis anderthalb Stunden nach Beginn der Einwirkung ausgeführt werden. Einige Stunden später kann sie bereits versagen.

Durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt sich das Chromylchlorid unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure nach der Gleichung:

$$Cr\,O_2\,Cl_2 + 2\,H_2O = H_2\,CrO\,4 + 2\,HCl.$$

Die Salzsäure verflüchtigt sich rasch. Die Chromsäure kann natürlich in äusserst kleinen Mengen durch die Jodreaktion nachgewiesen werden.

Zu einer quantitativen Bestimmung der chlorierten Kohlenwasserstoffe eignet sich diese Methode wegen der Flüchtigkeit des Chromylchlorids nicht. Wir verwenden zur Oxydation in diesem Falle alkalische Permanganatlösung und bestimmen das entstehende Chlorion. Es kann dabei dieselbe Apparatur wie bei der Bestimmung des Benzins Anwendung finden. Die Vorschrift zum Nachweis und zur Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe kann folgendermassen gefasst werden:

Nachweis gechlorter Kohlenwasserstoffe

Entsteht bei der Verbrennung der Dämpfe nach der Vorschrift zur Bestimmung von Benzin in Extraktionsrückständen am Deckel der Petrischale über dem Reaktionsschälchen ein brauner Belag von Chromylchlorid oder daraus entstandener Chromsäure, so sind gechlorte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Auch falls der Belag von Auge nicht sichtbar ist, spült man den Deckel der Petrischale mit etwas Wasser in ein Reagensglas und beobachtet, ob nun eine Färbung von Chromsäure zu bemerken ist. Dann fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure, Kaliumjodid und Stärkelösung zu, wobei sich auch die kleinsten Mengen Chromsäure durch Blaufärbung der Stärke zu erkennen geben.

Methode zur Bestimmung gechlorter Kohlenwasserstoffe

Reagentien: 5%ige Kaliumpermanganatlösung, 10%ige Natronlauge, 10%ige Schwefelsäure, mindestens 6%ige Lösung von schwefliger Säure. Die Reagentien müssen alle chlorfrei sein.

Ausführung: Man arbeitet wie bei der Bestimmung des Benzins, verwendet aber als Vorlage 1 cm^3 5%ige Kaliumpermanganatlösung und 0,5 cm^3 10%ige Natronlauge. Man lässt auch hier 20 Stunden stehen, spült den Inhalt des Reaktionsschälchens in ein Reagensglas, säuert mit 0,7 cm^3 10%iger Schwefelsäure an und fügt schweflige Säure bis zur Entfärbung hinzu. Man bestimmt nun das Chlorion je nach der vorhandenen Menge nephelometrisch oder gravimetrisch. In der Regel genügt es, wenn man einen Blindversuch mit denselben Mengen Reagentien ansetzt, beide Proben mit 1 cm^3 0,01n-$AgNO_3$ versetzt und den Blindversuch mit 0,01n-Salzsäure auf gleiche Trübung titriert. Selbstverständlich müssen beide Reaktionen möglichst gleichzeitig angesetzt werden.

1 cm^3 0,01n-HCl entspricht 0,452 mg oder 0,381 mm^3 Trichloräthylen.

Zusätze von 0,01 cm^3 HCl, entsprechend 0,004 mm^3 Trichloräthylen in der angewendeten Menge Ausgangsmaterial können bei entsprechender Beleuchtung eben noch als Trübung wahrgenommen werden.

Es stand uns einstweilen nur eine einzige Probe eines Rapsrückstandes zur Verfügung, welcher durch Extraktion mit Trichloräthylen erhalten worden war. Die Bestimmung mit Bichromat-Schwefelsäure ergab einen Verbrauch von 0,11 cm^3 0,1n-Bichromat auf 5 g, entsprechend 0,45 mm^3 Trichloräthylen in

100 g. Auf die eventuelle Sublimation von Chromylchlorid war damals nicht geachtet worden. 11 Tage später wiederholte man die Einwirkung auf Bichromat-Schwefelsäure, um auf die Entstehung von Chromylchlorid zu achten, erhielt aber nicht die geringste Reaktion. Auch die Prüfung mit alkalischer Permanganatlösung verlief negativ. Es zeigte sich hiermit, dass die geringe Spur flüchtiger Extraktionsmittel, welche elf Tage vorher noch nachweisbar gewesen war, sich inzwischen in der angebrochenen Pulverflasche verflüchtigt hatte. Sie könnte vielleicht von dem Korkpfropfen aufgenommen worden sein.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Mikromethode zur Bestimmung von Benzin in Extraktionsrückständen angegeben, welche auf einer Absorption und Verbrennung des Benzins durch Chrom-Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur beruht.

2. Die vorgeschlagene Methode arbeitet zwar nicht ganz verlustlos, aber doch genügend gleichmässig.

3. Ein Gehalt von 2 mm^3 Benzin pro 100 g (= 0,02 cm^3 pro kg) Extraktionsrückstand, der durch Geruch nicht mehr wahrnehmbar ist, könnte allenfalls als Grenzwert angenommen werden. In Anbetracht der geringen Toxizität des Benzins, seiner weitgehenden Verflüchtigung bei der Weiterverarbeitung der Extraktionsrückstände zu Nahrungsmitteln und bei deren Lagerung dürften aber auch noch etwas grössere Mengen nicht bedenklich sein.

4. Es wird ein Nachweis von gechlorten Kohlenwasserstoffen in Extraktionsrückständen angegeben, welcher auf der Bildung von Chromylchlorid beruht.

5. Die Bestimmung gechlorter Kohlenwasserstoffe wird durch Verbrennung mit alkalischer Permanganatlösung und Bestimmung des entstehenden Chlorions durchgeführt.

Résumé

1⁰ Ce travail a pour objet une micro-méthode pour le dosage de la benzine dans des résidus d'extraction, méthode basée sur l'absorption et l'oxydation de la benzine par le mélange chromique à la température ordinaire.

2⁰ Si la méthode proposée ne donne pas des résultats d'une exactitude absolue, ceux-ci sont toutefois réguliers et comparables entre eux.

3⁰ On peut considérer comme limite de sensibilité une teneur de 2 mm^3 de benzine par 100 g de résidu (= 0,02 cm^3 par kg), quantité qui n'est plus perceptible à l'odorat. Vu la faible toxicité de la benzine et son assez forte volatilisation lors de la transformation des résidus d'extraction en produits alimentaires et au cours de leur magasinage, la présence de quantités même un peu plus élevées dans les résidus peut encore être considérée comme anodine.

4⁰ On indique une méthode de recherche des hydrocarbures chlorés dans les résidus d'extraction, basée sur la formation de chlorure de chromyle.

5⁰ Pour le dosage des hydrocarbures chlorés on procède à une oxydation au moyen d'une solution alcaline de permanganate et l'on dose le chlore ionisable obtenu.

Literatur

1) Landw. Versuchsstationen 105, 43 (1926).
2) *Stang*, Die Ursache der Dürener Krankheit. Landw. Versuchsstationen *105*, 179 (1927).
3) *G. B. Van Kampen*, Die Dürener Krankheit. Landw. Versuchsstationen *108*, 287 (1929).
4) *Stewart Stockman*, Cases of poisoning in cattle by feeding on meal sojabean after extraktion of the oil. The Journ. of comparative pathol. and therap. *29*, 95 (1916).
5) *Sjollema*, Onderzoekingen over de vraag of sojaboonen een vergiftig principe bevatten. Tydschr. voor diergeneeskunde *52*, 505 (1925).
6) *K. B. Lehmann* und *F. Flury*, Toxikologie und Hygiene der techn. Lösungsmittel, J. Springer, Berlin 1938.
7) Mitteilung von Dr. *E. Truninger*, Liebefeld-Bern.
8) *Waser* und *Janett*, Diese Mitteilungen *28*, 103 (1937).

Die Beurteilung von Obstwein- oder Obstessigzusatz in Wein oder Weinessig auf Grund des Sorbitgehaltes nach Litterscheid

Von *E. Iselin*

(Aus dem kantonalen Laboratorium Basel-Stadt)

Das bekannte Sorbit-Verfahren nach *J. Werder*[1]) erlaubt in einem Verschnitt, der mindestens 10 % Obstwein enthält, Sorbit als Benzalsorbit nachzuweisen. Wenn für den Verschnitt sorbitreicher Äpfel- oder Birnensaft Verwendung fand, können schon 5% Obstweinzusatz im Wein erkannt werden. Begnügte man sich früher, aus dem Destillationsrückstand von 100 cm³ Wein mit Benzaldehyd und Schwefelsäure ein in 100 cm³ Wasser unlösliches Kondensat zu erhalten, so verlangten später *Kreis* und seine Mitarbeiter[2]) eine einwandfreie Bestätigung des Obstweinzusatzes durch die Darstellung des Hexaacetylsorbits aus dem Benzaldehyd-Kondensat. Würden keine charakteristischen Kristallbilder[3]) des Acetates erhalten, so diente dessen Schmelzpunkt von 98—99⁰ als Bestätigung für den Nachweis von Sorbit. *E. Philippe* und *C. Hartmann*[4]) benützten das Sorbitverfahren mit Erfolg zur Erkennung von Obstweinessig in