

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 14 (1923)

**Heft:** 6

**Artikel:** Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Senfes, Tafelsenfes und anderer Senfpräparate [Fortsetzung]

**Autor:** Jungkunz, Rob. / Pritzker, J.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983059>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 08.02.2025

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

## Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung des Senfes, Tafelsenfes und anderer Senfpräparate.

Von Dr. J. PRITZKER und ROB. JUNGKUNZ, Basel.

(Fortsetzung.)

### V. Untersuchungsverfahren.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch III., revidierte Auflage, gibt im Abschnitt Senf<sup>20)</sup> folgende vorzunehmende chemische Prüfungen und Bestimmungen an:

Stets auszuführen: Wasser, Gesamtasche und in HCl unlösliche Asche.

Eventuell auszuführen: Fett, Aetherische Oele, Kohlenhydrate, Stärke, Pentosane, Rohfaser, Stickstoff-Substanz.

Dieser Analysengang reicht selbst für die Untersuchung von Senfsamen und Senfmehlen nicht immer aus. Zur Tafelsenfprüfung sind unbedingt Abänderungen notwendig, so z. B. müssen Bestimmungen wie Kochsalz, Essigsäure, Alkalität, Refraktionszahl des aetherischen Auszuges, schweflige Säure etc. berücksichtigt werden. Da das Hauptziel der vorliegenden Arbeit in der Ausarbeitung von Grundlagen für die Untersuchung und Beurteilung von Senfpräparaten bestand, so wird zunächst von einer Einteilung in stets und eventuell auszuführenden Prüfungen Abstand genommen. Es wird dies dem Ermessen des Analytikers überlassen, dessen Arbeitsgang sich, je nach der zu beantwortenden Frage wird richten müssen. Die angewandten Bestimmungsmethoden sollen nun im Nachstehenden einzeln besprochen und wo nötig erläutert werden.

#### 1. Bestimmung des Wassers.

Da Tafelsenf neben dem flüchtigen aetherischen Senföl gewöhnlich Essigsäure enthält, so kann die übliche Bestimmung des Trockenverlustes nicht als Wasserbestimmung gelten. Die Ermittlung des Wassergehaltes erfolgte daher auf direktem Wege, d. h. nach der Xylolmethode. 5 g des gut durchgemischten Tafelsenfes<sup>21)</sup> wurden in ein 150 cm<sup>3</sup> Stehkölbchen gebracht mit 50 cm<sup>3</sup> Xylol versetzt und destilliert. Zum Auffangen des Destillates diente die Apparatur nach *Besson*<sup>22)</sup>. Selbstverständlich ist hier auch die *Arragon'sche* Methode<sup>23)</sup> anwendbar. Das überdestillierte Volumen des Wassers wird nach einiger Zeit abgelesen, mit 20 multipliziert, wodurch man den Wassergehalt in % erhält.

<sup>20)</sup> S. 257.

<sup>21)</sup> Zur bequemen Abwägung und Ueberführen in die Kölbchen wurden mit Erfolg Pergamentschiffchen verwendet.

<sup>22)</sup> Schweiz. Apoth.-Ztg. 1917, S. 55/69.

<sup>23)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, S. 217.

## 2. Bestimmung des fetten Oeles (aetherischer Auszug).

10 g Tafelsenf werden in eine Nickelschale, welche am Boden mit Filtrierpapier ausgekleidet ist, abgewogen, mit ungefähr gleichviel gereinigtem Sand vermisch und im Trockenschrank solange belassen, bis das Gemisch vollständig trocken ist. Daraufhin verreibt man in einer Reibschale die getrocknete Senf-Sand-Masse und bringt sie quantitativ in eine Extraktionshülse. Als Extraktionsmittel hat sich mit Chlorcalcium getrockneter Aether gut bewährt.

Als Apparatur wurde nicht der übliche Soxhlet, sondern eine Vorrichtung, wie sie nebenstehende Abbildung Fig. 1 zeigt, benützt. Es handelt sich um einen einfachen Extraktionsaufsatz aus Glas. Im untern Teil desselben wird ein entsprechend grosses Drahtnetzscheibchen (oder Siebplatte) angebracht, auf welchem dann die Extraktionshülse mit dem Extraktionsgut ruht. Als Kühler benützten wir denjenigen nach Storch. Der beschriebene Aufsatz kann mit Kolben von jeder beliebigen Form und Grösse leicht verbunden werden, ist sehr handlich und bequem und macht die üblichen so sehr in die Höhe ausgedehnten Apparaturen überflüssig. Fig. 2 zeigt einen gleichartigen aber kleineren Aufsatz mit Kühler, der sich bei Verseifungen und dergleichen ebenfalls gut bewährt hat.

Das Extraktionsgut wird durch den durchstreichenden Aetherdampf etwas erwärmt, die Extraktion vollzieht sich sehr gut und ist ziemlich rasch nach 4—5 Stunden beendet. Der Aether wird dann abdestilliert, das Kölbchen im Trockenschrank eine viertel Stunde belassen und nach dem Erkalten gewogen<sup>24)</sup>.

Nach dem von uns gemachten Erfahrungen liefert diese Art der Extraktion genau die gleichen Werte wie die Soxhlet'schen und andere Apparaturen.

## 3. Bestimmung des Allylsenföles.

Diese erfolgte nach der Methode von Gadamer, wie sie vom Deutschen Arzneibuch 5, S. 463 angegeben wird. Die Ausführung derselben gestaltet sich wie folgt:

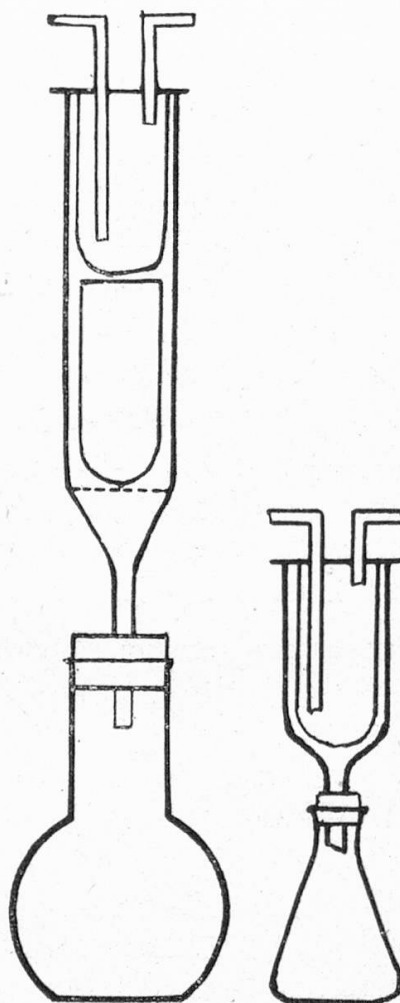


Fig. 1.

Fig. 2.

<sup>24)</sup> Obschon im Tafelsenf sowohl das Allylsenföl (flüchtig) als auch das p-Oxybenzylsenföl (nicht flüchtig) fertig gebildet vorkommen, so war in keinem Falle in dem nach obigem Verfahren erhaltenen Aether-Extrakte eine dieser Verbindungen nachweisbar. Das

5 g gepulverter Senfsamen werden in einem Kölbchen mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser von 20—25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 2 Stunden lang stehen, setzt alsdann 20 cm<sup>3</sup> Alkohol und 2 cm<sup>3</sup> Olivenöl hinzu und destilliert unter sorgfältiger Kühlung.

Bei Tafelsenf des Handels wurden 10 g Substanz mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser übergossen und ohne zu warten unverzüglich wie bei Senfmehl destilliert. Die zuerst übergehenden 40—50 cm<sup>3</sup> werden in einem Messkolben von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, der 10 cm<sup>3</sup> Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Silbernitratlösung versetzt. Dem Kolben wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt<sup>25)</sup>. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup>, werden 50 cm<sup>3</sup> des klaren Filtrates nach Zusatz von 6 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salpetersäure und 1 cm<sup>3</sup> Ferriammoniumsulfatlösung mit  $\frac{n}{10}$  Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung titriert. 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Silbernitratlösung = 0,004956 g Allylsenföl.

Das Verfahren ist zuverlässig, lässt sich rasch und elegant durchführen und man gelangt rascher zum Ziele als nach der Methode der Ph. H. IV. Nach einer preisgekrönten Arbeit der Hagen-Buchholz-Stiftung des Deutschen Apotheker-Vereins<sup>26)</sup> ist die Methode von Gadamer zur Bestimmung des Allylsenföls in Senfmehl, Senföl, Senfspiritus und Senfpapier als die beste und zuverlässigste befunden worden; hoffentlich wird sie auch ihren Weg in die Ph. H. V. finden.

#### 4. Bestimmung der Gesamtasche, der Alkalität und der in HCl unlöslichen Asche.

Infolge des verhältnismässig hohen Gehaltes an Schwefelverbindungen überwiegen in der Senfasche die sauren Bestandteile die alkalischen. Senf ist das einzige Gewürz, welches eine sogenannte «saure» Asche, oder eine negative Alkalität nach der nur unter bestimmten Bedingungen erfolgten Veraschung ergibt. Es ist das Verdienst Th. v. Fellenbergs ein verhältnismässig einfaches diesbezügliches Verfahren ausgearbeitet zu haben, bei welchem alle Fehlerquellen der bisherigen Verfahren berücksichtigt worden sind. Die Resultate dieses Verfahrens ergeben Anhaltspunkte betreffend Beschaffenheit und Verfälschungen, die bei der Beur-

Allylsenföl verflüchtigt sich bereits beim Eintrocknen des Tafelsenfes im Trockenschrank, das p-Oxybenzylsenföl muss offenbar durch einen noch nicht geklärten Vorgang, nach dem Eintrocknen, in Aether nicht mehr löslich sein.

<sup>25)</sup> Damit die Gefahr eines Verlustes durch Ueberkochen der alkohol-wässrigen Lösung aus dem 100 cm<sup>3</sup> Kölbchen vermieden wird, ist ein nur schwach kochendes Wasserbad empfehlenswert.

<sup>26)</sup> Vergleichende Untersuchungen über die Wertbestimmung von Semen Sinapis, Oleum Sinapis und Charta Sinapisata nach den verschiedenen dafür aufgegebenen Methoden. Arch. Pharm. 1915, Bd. 253, S. 306—321, Chem.-Techn. Repertorium der Chem. Ztg., 1916, S. 44.



teilung von Senf und Senfpräparaten von Wichtigkeit sind. Daher sollen die Grundlagen des Verfahrens an dieser Stelle näher auseinandergesetzt werden.

von Fellenberg<sup>27)</sup> zeigte, dass die Asche des gelben Senfes nach gewöhnlicher Art verbrannt schwach alkalisch ist. Wird nun aber die Verbrennung unter Laugezusatz vorgenommen, so steigt in solchen Aschen der Schwefel- und Phosphorsäuregehalt wesentlich an und es konnte auf rechnerischem Wege ermittelt werden, dass die Senfasche stark sauer ist. Der saure Charakter kam früher deshalb nicht zum Ausdruck, weil ein grosser Teil der Säuren in erster Linie Schwefelsäure, beim Veraschen ohne Alkalizusatz entwich.

Im einzelnen hat sich nun bei Senf folgende Arbeitsweise bewährt:

5 g Substanz (Senfmehl, Tafelsenf etc.) werden in einer Platinschale genau abgewogen und mit 30 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  Natronlauge versetzt, gut umgerührt und auf dem Wasserbade in einem säurefreiem Raume, wo auch möglichst keine Gasflammen brennen, eingedampft und nachher einige Zeit im Trockenschrank getrocknet. Wenn die Masse ganz trocken ist, setzt man die Schale auf eine entsprechend rund ausgeschnittene Asbestplatte und erhitzt sorgfältig, so dass der Boden der Schale nur schwach zum Glühen kommt. Bald beginnt die trockene Destillation und nach einiger Zeit kommt die Masse ins Glühen. Man verkleinert die Flamme und lässt die Masse verglimmen. Nun wird die verkohlte Masse zunächst mit 20—30 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit einem am Ende flachgedrückten Glasstabe sorgfältig zerdrückt und verrieben. Die Schale wird alsdann auf dem Wasserbade kurz erwärmt und die in Lösung gegangenen Anteile von den Kohlenbestandteilen abfiltriert und ausgewaschen. Die auf diese Weise möglichst ausgelaugte Kohle wird samt dem aschenfreien Filter für sich vollständig verbrannt, der erhaltene Aschenauszug dann in die Schale gegeben, zur Trockne verdampft, getrocknet, nochmals schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Das festgestellte Gewicht entspricht der Asche plus der zugefügten Natronlauge.

Zur Bestimmung der Alkalitäten wurde wie folgt verfahren:

Die Asche wird zuerst mit Wasser angefeuchtet, mit 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  Salzsäure übergossen, mit einem Glasstab umgerührt, dagegen nicht wie von Fellenberg vorschreibt, in Erlenmeyerkölbchen gegossen, sondern direkt in der Platinschale mit kleiner Flamme 5 Minuten lang gelinde erhitzt. Nun wird in ein ca. 150 cm<sup>3</sup> fassendes Erlenmeyerkölbchen durch ein aschenfreies Filter filtriert, gut ausgewaschen und abgekühlt; das Filter mit der zurückgebliebenen in HCl unlöslichen Asche verbrannt, gewogen und von der Gesamtasche abgezogen. Auf diese Weise wird nebenbei die in HCl unlösliche Asche ermittelt, die jedoch etwas höher

<sup>27)</sup> Mitt. Lm. U. H. 1916, S. 81 u. f.

ausfällt, als die sonst üblich mit 10% HCl bestimmte. Dem Filtrat setzt man 2 Tropfen Methylorange zu und titriert mit  $\frac{n}{10}$  Natronlauge wieder zurück, bis zur deutlichen Gelbfärbung. Man notiert sich nun die benötigte Menge  $\frac{n}{10}$  Natronlauge (a).

Ferner gibt man zur gleichen Lösung einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert weiter bis zur bleibenden Rotfärbung; die Färbung muss einige Zeit bestehen bleiben. Als Titrationsendpunkt wird nicht der allererste kaum wahrnehmbare Schimmer von Rötung angenommen, sondern eine deutlich wahrnehmbare Färbung, die in der Regel einige Tropfen mehr Natronlauge erfordert. Wiederum notiert man den Natronlaugeverbrauch (b).

Zum Schlusse wird noch eine dritte Alkalität nach Zusatz von Chlorcalcium bestimmt, indem man in das Kölbchen 2 cm<sup>3</sup> 10%ige Chlorcalciumlösung hinzufügt, wobei sich in der Regel der Niederschlag in der Lösung verstärkt und die Rotfärbung verschwindet. Nun titriert man weiter, diesmal bis zur starken Rotfärbung. Der Ueberschuss an  $\frac{n}{10}$  Natronlauge wird mit  $\frac{n}{10}$  HCl wieder zurückgenommen und die verbrauchte Menge Natronlauge ebenfalls vermerkt (c).

Um die 3 Alkalitäten zu berechnen, müssen nun zunächst die zurücktitrierten Natronlauge mengen von den angewandten 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Salzsäure abgezogen werden. Da Natronlauge stets geringe Mengen Carbonate enthält, stimmt der Titer gegen Methylorange nicht mit demjenigen gegen Phenolphthalein überein. Es werden deshalb beide Titer unter Anwendung beider Indikatoren ermittelt und man benützt für a den Methylorangetiter für b und c den Phenolphthaleintiter. Durch Subtraktion der Natronlauge von der angewandten Salzsäuremenge und nunmehrigem Abzug der anfänglich zugesetzten 30 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  NaOH erhält man Zahlenwerte die mit 2 multipliziert die Alkalitäten a, b und c ergeben. Auf eine ausführliche Begründung der Arbeitsweise wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Originalarbeit von v. Fellenberg verwiesen. Auch in der schönen Studie von Pfy<sup>l</sup><sup>28)</sup> werden die verwickelten Vorgänge beim Veraschungsprozess sowie bei der Alkalitätsbestimmung erläutert und zum Verständnis gebracht. Hier sei nur so viel angeführt, dass bei der ersten Titration unter Zusatz von Methylorange die überschüssige Salzsäure sowie  $\frac{1}{3}$  der durch die Salzsäure in Freiheit gesetzte Phosphorsäure zurücktitriert werden. Die Alkalität a zeigt uns somit die in der Asche vorhandene Summe von Kohlensäure, Oxydsauerstoff plus  $\frac{1}{3}$  der Phosphorsäure an.

Bei der folgenden Titration unter Zusatz von Phenolphthalein wird ein zweites Drittel der Wasserstoffjone der Phosphorsäure gebunden. Wir erhalten aus der Differenz zwischen der verwendeten Salzsäure und der zur Rücktitration benötigten Lauge die Alkalität b.

Durch Zusatz von Chlorcalcium entsteht eine Trübung, sekundäres Calciumphosphat scheidet sich aus, wonach auch noch das letzte Drittel

<sup>28)</sup> Z. U. N. G. 1922, Bd. 43, S. 313.

der Wasserstoffjonen der Phosphorsäure vollständig neutralisiert, wodurch ein sehr wichtiges und störendes Moment bei der Bestimmung der Alkalität beseitigt worden ist. Die ermittelte Alkalität  $c$  ist mit der wahren Farnsteiner'schen Alkalität nahezu identisch.

### Berechnung der Titrationswerte.

Die Alkalitäten werden angegeben einerseits als  $\text{cm}^3$  Normalsäure auf 100 g Substanz, andererseits als Alkalitätszahl, d. h. als  $\text{cm}^3$  Normalsäure auf 1 g in Salzsäure lösliche Asche berechnet. Dies geschieht deshalb, weil oft die Menge des in HCl Unlöslichen von Zufälligkeiten abhängt.

Am besten kann die Berechnung an Hand eines Beispielles erklärt werden und zwar sollen dazu die Werte, welche wir bei einer Senfmehlprobe ermittelt haben, Verwendung finden.

Das Ergebnis der Titration wird deshalb zuerst angeführt, weil sich daraus die Asche berechnen lässt.

5 g Substanz werden unter Zusatz von  $30 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH}$  eingedampft und verbrannt. Die Asche wird mit  $50 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ HCl}$  versetzt und filtriert.

$50 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ HCl}$  entsprechen  $49,75 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH}$  mit Methylorange,

$50 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ HCl}$  entsprechen  $50,05 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH}$  mit Phenolphthalein.

	Methylorange	Phenolphthalein	Chlorcalcium
$50 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ HCl}$ entsprechen somit	$49,75 \text{ cm}^3$	$50,05 \text{ cm}^3$	$50,05 \text{ cm}^3$
Zurücktitriert . . . . .	$13,00 \text{ »}$	$29,80 \text{ »}$	$33,30 \text{ »}$
Verbraucht . . . . .	$36,75 \text{ »}$	$20,75 \text{ »}$	$16,75 \text{ »}$
Nach Abzug der zugesetzten NaOH	$30,00 \text{ »}$	$30,00 \text{ »}$	$30,00 \text{ »}$
	$+ 6,75 \text{ cm}^3$	$- 9,25 \text{ cm}^3$	$- 13,25 \text{ cm}^3$
Daraus Alkalität: $a = + 13,50 \text{ cm}^3$	$b = - 18,50 \text{ cm}^3$	$c = - 26,50 \text{ cm}^3$	

Der Abzug, welcher von der Asche wegen der zugesetzten NaOH gemacht werden muss, berechnet sich folgendermassen: Von den  $30 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH}$  sind  $16,75 \text{ cm}^3$  als überschüssig zurücktitriert worden (Alkalität  $c$ ). Diese sind in der Asche als Carbonat vorhanden. Die anderen  $13,25 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH}$  sind von den sauren Bestandteilen der Asche gebunden worden. Das Natrium hat eine äquivalente Menge Wasserstoff ersetzt und muss daher als Na-H in Abzug gebracht werden. Es ergibt sich somit für die Ascheberechnung:

$16,75 \text{ cm}^3$  ergeben  $0,0888 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$  [ $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} = 0,0053 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ ]

$13,25 \text{ »}$  »  $0,0291 \text{ » Na-H}$  [ $1 \text{ » } \frac{n}{10} = 0,0022 \text{ » Na-H}$ ]

Abzug für  $30 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH} = 0,1179 \text{ g}$

Die Asche plus NaOH-Zusatz beträgt . . . . .  $0,3946 \text{ g}$

Abzug für NaOH = . . . . .  $0,1179 \text{ »}$

Gesamtasche  $0,2767 \text{ g} = 5,53 \%$

in HCl unlösliche Asche . . . . .  $0,0376 \text{ »} = 0,75 \%$

in HCl lösliche Asche . . . . .  $0,2391 \text{ g} = 4,78 \%$



Demnach berechnen sich die Werte für

Alkalität	a + 13,50	Alkalitätszahl	a + 2,82
»	b — 18,50	»	b — 3,87
»	c — 26,50	»	c — 5,54

Auf den ersten Blick erscheint es widersinnig, von negativen Alkalitäten zu sprechen. Der Ausdruck hat aber seine Berechtigung, er besagt nichts anderes, als dass eine gewisse Menge von  $\text{cm}^3$  N/Lauge notwendig ist, um die saure Asche zu neutralisieren. Für die Berechnung die Alkalitätszahl im Tafelsenf muss die kochsalz- und sandfreie Asche berücksichtigt werden.

#### 5. Bestimmung der Rohfaser.

Dieselbe erfolgt nach der von v. Fellenberg<sup>29)</sup> ausgearbeiteten Methode für ligninfreie Rohfaser. Wir verfahren dazu wie folgt:

3 g Tafelsenf werden in einer Porzellanschale behufs Entfettung zunächst mit  $10 \text{ cm}^3$  Alkohol entwässert und nach Abschütten des Alkohols mit  $50 \text{ cm}^3$  Aether angerührt und verrieben. Die Aether-Fettlösung wird alsdann durch einen mit wenig Asbest beschickten Gooch'schen Tiegel abgesaugt und der Rückstand zwei Mal mit Aether nachgewaschen. Die so entfettete Masse bringt man samt dem Asbest in ein  $300 \text{ cm}^3$  Becherglas und erhitzt mit  $150 \text{ cm}^3$  N-Salpetersäure zum Sieden. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und die Flüssigkeit unter öfterm Umschwenken 10 Minuten im Sieden erhalten; hierauf wird sofort durch ein Asbestfilter mit Hilfe der Saugpumpe abfiltriert und mit heissem Wasser nachgewaschen, füllt das Filter mit heisser ca. 1%igen Natronlauge und wäscht wieder gut aus. Nun folgt wieder eine Filterfüllung heisser Salpetersäure, nach dem Auswaschen eine solche von verdünntem Ammoniak, worauf man wieder mit heissem Wasser, dann zweimal mit Alkohol und mit Aether auswäscht. Man trocknet nun eine Stunde im Wassertrockenschrank, wägt, verascht und bestimmt den Glühverlust, der die ligninfreie Rohfaser ergibt.

#### 6. Bestimmung der Essigsäure.

Dieselbe erfolgt in genau der gleichen Art und Weise, wie bei Wein, indem 10 g Tafelsenf mit  $50 \text{ cm}^3$  Wasser in den Destillationskolben übergespült werden; daraufhin wird im Dampfstrom destilliert bis ca.  $600 \text{ cm}^3$  übergegangen sind. Das Destillat wird mit  $\frac{1}{10}$  Lauge titriert, wobei Phenolphthalein als Indikator verwendet wird.

Die flüchtige Säure ist als Essigsäure in 100 g Tafelsenf zu berechnen.

#### 7. Bestimmung des Kochsalzes.

Der Rückstand von der Essigsäuredestillation wurde in einen Messkolben von  $250 \text{ cm}^3$  Inhalt übergespült und bei  $15^\circ$  auf Marke einge-

<sup>29)</sup> Mitt. Lm. U. H. 1918, Bd. 9, S. 282.



stellt. In einem aliquoten Teile des Filtrates ( $50 \text{ cm}^3$ ) wird das Kochsalz nach der Methode von Mohr unter Anwendung von Kaliumbichromat als Indikator mit  $\frac{n}{10} \text{ AgNO}_3$  titriert.  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ Silbernitratlösung} = 0,00585 \text{ g NaCl}$ . Bei stärkehaltigem Tafelsenf wird die Stärke zuerst mit Salpetersäure invertiert. In der sauren Lösung kann dann mit Erfolg die Kochsalzbestimmung nach Volhard angewendet werden.

#### 8. Bestimmung der schwefligen Säure.

20 g Tafelsenf werden mit  $100 \text{ cm}^3$  Wasser in einen Kolben gespült mit  $5 \text{ cm}^3$  Phosphorsäure versetzt und unter Durchleiten von Kohlensäure destilliert. Als Vorlage dient eine Peligotröhre, die eine zum Abschluss genügende Menge destilliertes Wasser enthält. Vor dem Beginn der Destillation setzt man aus einer Bürette  $0,5 \text{ cm}^3 \frac{n}{50}$  Jodlösung, sowie als Indikator etwas Stärkelösung hinzu und lässt während der Destillation Jodlösung in dem Masse zufließen, als die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwindet.

Aus der Anzahl der verbrauchten  $\text{cm}^3$  der Jodlösung ergibt sich durch Multiplikation mit 32 die Menge der schwefligen Säure in mg pro Kilogramm Tafelsenf.

Das Ergebnis ist in mg pro kg ohne Dezimalstellen anzugeben.

#### 9. Nachweis künstlicher Färbung.

Dieser erfolgte nach *Bohrisch*<sup>30)</sup>, indem 20 g Tafelsenf mit  $100 \text{ cm}^3$  Wasser unter Umrühren während 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und heiss filtriert wurden. Zu  $50 \text{ cm}^3$  Filtrat setzt man  $10 \text{ cm}^3$  10%ige Kaliumbisulfatlösung und erhitzt mit ungebeizter Wolle während 10 Minuten. Nach dem Auswaschen der Wolle mit Wasser soll nur eine bräunliche Färbung übrig bleiben; ein rein gelber Farbenton, der auch nach dem Behandeln mit verdünntem Ammoniak bleibt, spricht für künstliche Färbung.

#### 10. Stärkebestimmung im Tafelsenf.

Auf die verschiedenen Schwierigkeiten, die sich der Bestimmung der Stärke im Tafelsenf entgegenstellen, hat *H. Kreis*<sup>31)</sup> in seiner interessanten Studie «Ueber Versuche zur Stärkebestimmung im Tafelsenf» hingewiesen und zugleich eine Methode angegeben nach welcher man hinlänglich gute Werte erhalten kann. Inzwischen hat *von Fellenberg*<sup>32)</sup> gestützt auf eine Beobachtung von Flückiger, wonach Stärke in konzentrierter Chlorcalciumlösung löslich ist, eine allgemein anwendbare Stärkebestimmungsmethode ausgearbeitet, die dann von *Ambühl* und *Weiss*<sup>33)</sup> noch etwas abgeändert und verbessert wurde. In Anlehnung an die Me-

<sup>30)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, S. 259.

<sup>31)</sup> Chem.-Ztg. 1910, S. 1023.

<sup>32)</sup> Mitt. Lm. U. H. 1916, S. 369.

<sup>33)</sup> Mitt. Lm. U. H. 1922, S. 170.

thode von Ambühl und Weiss haben wir die Stärkebestimmung im Tafelsenf folgendermassen durchgeführt:

5 g Tafelsenf wurden in einer Porzellanschale zuerst 2 Mal mit je 10 cm<sup>3</sup> Alkohol behufs Entwässerung mittelst eines Pistills verrieben, der Alkohol abgegossen, worauf die Substanz in gleicher Weise behufs Entfettung mit 50 cm<sup>3</sup> Aether behandelt wurde. Die Aether-Fettlösung wurde dann durch ein gehärtetes Filter mit der Saugpumpe abgesogen und die Substanz mit Aether ausgewaschen. Die Masse lässt sich dann mit Leichtigkeit vom Filter abnehmen. Zur Vertreibung der letzten Anteile von Aether wird noch kurze Zeit im Trockenschrank belassen. Die entwässerte und entfettete Substanz wird nun mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser verrieben und mit 50 cm<sup>3</sup> Chlorcalciumlösung (1 Teil wasserfreies Chlorcalcium + 1 Teil Wasser) während 10 Minuten sorgfältig zum Sieden erhitzt. Sollte die Chlorcalciumlösung alkalisch reagieren, was durch Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein ermittelt wird, so muss sie zuerst mit Essigsäure neutralisiert werden. Darauf wird die Lösung in ein 100er Messkölbchen gebracht, die Porzellanschale mit heissem Wasser gut ausgewaschen, das ganze nach dem Abkühlen auf 100 cm<sup>3</sup> gebracht, gut durchgemischt und sofort durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

Gleichzeitig bereitet man als Typ eine Stärkelösung von der gleichen Stärkeart die man inzwischen im Tafelsenf mikroskopisch festgestellt hat, indem man 0,1 g Stärke mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser verreibt, mit 50 cm<sup>3</sup> Chlorcalciumlösung 10 Minuten lang kocht, in ein 100er Messkölbchen spült, abkühlt bis zur Marke auffüllt und filtriert.

100 cm<sup>3</sup> jeder Lösung werden dann in ein Schmid'sches Zentrifugierröhrchen gebracht und mit 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Jodlösung versetzt und nach dem Durchmischen kurze Zeit stehen gelassen. Dabei muss beobachtet werden, dass eine richtige Ausflockung der Jodstärke eintritt und dass die überstehende Flüssigkeit nicht farblos oder blau, sondern deutlich gelb erscheint, mithin ein Ueberschuss an Jod vorhanden ist. Nun werden die Röhrchen während 10 Minuten bei einer Tourenzahl von 1200 bis 1400 zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren muss der Jodstärkeniederschlag gut abgegrenzt und die darüberstehende Flüssigkeit rein klar und gelb sein. Ist dies nicht der Fall, so wird noch  $\frac{n}{10}$  Jodlösung hinzugegeben und nochmals zentrifugiert.

Zur Berechnung des Stärkegehaltes bezeichnet man die Niederschlagsmenge der Stärke-Vergleichslösung (Typ.) mit a, diejenige der Senflösung mit b, den Prozentgehalt des Untersuchungsmaterials mit X; dann ergibt sich

$$X = \frac{2 b.}{a.}$$

Versuche mit Tafelsenf von bekanntem Stärkegehalt waren sehr befriedigend, auch hat sich das Schmid'sche Röhrchen gut bewährt, so dass uns ein neuer Apparat nicht als notwendig erscheint.

### 11. Bestimmung des Säuregrades des Fettes.

Der im Fettkölbchen gewogene aetherische Auszug wird mit 25 cm<sup>3</sup> Aether-Alkohol (gleiche Teile) gelöst, und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit  $\frac{n}{10}$  Lauge titriert. Das Resultat wird auf 100 g Fett umgerechnet.

1 Säuregrad = 1 cm<sup>3</sup> Normallauge auf 100 g Fett.

Die Refraktionszahl des Aetherextraktes wurde im Zeiss'schen But-  
terrefraktometer bei 40° bestimmt.

### 12. Der Stickstoffgehalt

wurde in 5 g Substanz nach Kjehldal ermittelt.

## VI. Herstellung des Vergleichsmaterials.

Bevor an die Untersuchung von Handelsware herangetreten wurde, musste zuerst die Nachprüfung des soeben beschriebenen Untersuchungsganges an Hand von authentischem Material erfolgen. Zu diesem Zwecke wurde im Laboratorium zur Herstellung von Vergleichsmaterial geschritten und zwar in der Art und Weise, dass von den zahlreichen in der Fachliteratur angegebenen Vorschriften zur Bereitung von Tafelsenf, sechs Rezepte herausgegriffen wurden, die gewissermassen als Typen anzusehen waren. Die Herstellung unseres Vergleichsmaterials wurde also wie folgt vorgenommen:

*Probe Nr. 35.* Je 50 g schwarzes und gelbes Senfpulver (selbst gemahlen) wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Brunnenwasser übergossen, gut angerührt und 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Damit soll offenbar eine möglichst vollständige Entwicklung des Allylsenföles erzielt werden. Nachher wurden noch 8 g Kochsalz und 60 cm<sup>3</sup> Essigsäure 8,8%ig zugefügt.

*Probe Nr. 36.* Hierzu wurden je 50 g weisses und schwarzes Senfmehl mit 100 cm<sup>3</sup> 5,2%iger Essigsäure angerührt und *ohne* stehen zu lassen 8 g Kochsalz und 50 cm<sup>3</sup> Wasser zur Erlangung der richtigen Konsistenz beigefügt. Es sei hier bemerkt, dass die Essig- und Kochsalzbeigabe die fermentative Abspaltung des Allylsenföles keineswegs behinderte.

*Probe Nr. 37.* Je 50 g schwarzes und gelbes Senfmehl wurden mit 100 cm<sup>3</sup> *kochender* 5,2%iger Essigsäure übergossen, gut angerührt und 8 g Kochsalz zugefügt<sup>34)</sup>. Nach dem Erkalten wurden zur Erlangung einer richtigen Konsistenz noch 50 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt. Die Konsistenz dieses Tafelsenfes war zu dick. Wahrscheinlich ist durch die Zugabe des heissen Essigs das Senfmehl zu stark aufgequollen.

<sup>34)</sup> Nach einem Rezept von Joh. Ernst Brauer: Die Essigsäurefabrikation mit einem Anhang über Senfbereitung. Vorschrift Nr. 3, S. 193.



*Probe Nr. 38.* Je 50 g schwarzes und gelbes Senfmehl wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Weinessig, mit einem Gehalt von 6,4% Essigsäure angerührt, 8 g Kochsalz zugefügt und zur Erlangung der richtigen Konsistenz 50 cm<sup>3</sup> Wasser beigegeben.

*Probe Nr. 39.* Je 40 g schwarzes und gelbes Senfmehl und 20 g *Reisstärke* wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Brunnenwasser angerührt und nach *Hager*<sup>35)</sup> 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurden noch 8 g Kochsalz und 60 cm<sup>3</sup> Essigsäure von 8,8% zugefügt und umgerührt. Hier sei die Bemerkung beigelegt, dass der fertige Tafelsenf 7,5% *Reisstärke* enthielt; gefunden wurden nach der oben angeführten Methode im Mittel 6,8%, für praktische Zwecke somit wohl eine befriedigende Uebereinstimmung.

*Probe Nr. 40.* 100 g des bekannten englischen Colman Senfpulvers wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Weinessig von 6,4% Essigsäuregehalt angerührt, mit 8 g Kochsalz versetzt und nachträglich 50 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt.

Die *prozentuelle* Zusammensetzung dieser selbsthergestellten Tafelsenfe ist in nachfolgender Tafel 5 wiedergegeben. In der Uebersichtstafel 4 sind unter Nr. 35—40 die *analytisch* ermittelten Werte dieser Proben zu finden. Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt, dass durch den aufgestellten Analysengang Werte gefunden wurden, die mit den tatsächlichen verwendeten Mengen gut übereinstimmen.

#### Tafel 5.

Prozentuelle Zusammensetzung der selbst hergestellten Tafelsenfproben.

Bestandteile	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
	Nr. 35	Nr. 36	Nr. 37	Nr. 38	Nr. 39	Nr. 40
	%	%	%	%	%	%
Senfmehl, schwarz . . . . .	18,7	19,3	18,7	19,3	14,9	—
Senfmehl, gelb . . . . .	18,7	19,3	18,7	19,3	14,9	38,8
Kochsalz . . . . .	3,0	3,1	3,0	3,1	3,0	3,1
Essigsäure . . . . .	1,9	2,0	1,9	2,5	1,9	2,5
Wasser . . . . .	57,7	56,3	57,7	55,8	57,8	55,6
Reisstärke . . . . .	—	—	—	—	7,5	—

### VII. Besprechung der Untersuchungsergebnisse.

In der Tafel 4 sind die Analysenresultate von 40 Tafelsenfproben verschiedenster Provenienz zusammengestellt, die ein sehr interessantes und instruktives Bild über zur Zeit im Verkehr befindliche Präparate ergeben. Zur Feststellung der Beschaffenheit und Reinheit des verwendeten Senfmehlmateriale sind die Zahlen nicht nur in der ursprünglichen wasserhaltigen Substanz angegeben, sondern auch auf kochsalzfreie Trockensubstanz umgerechnet worden, wodurch der Ueberblick ausserordentlich erleichtert wird. Zu all diesen Ergebnissen ist folgendes zu bemerken:

<sup>35)</sup> Handb. d. Pharm. Praxis 1902, II. Bd., S. 907.



1. *Wassergehalt*. Derselbe bewegt sich zwischen 43% und 72%, in den weitaus meisten Fällen aber zwischen 58% und 70%. Diese Gehaltszahlen liegen ziemlich weit auseinander; an Hand eigener Versuche konnte die Beobachtung gemacht werden, dass ein hoher Wasserzusatz nicht als absolute Notwendigkeit anzusehen ist. Tafelsenf mit mässigem Wassergehalte, insofern ihre Konsistenz gleichförmig pastenartig war, wurden geschmacklich ebensogut beurteilt, wie solche mit höheren Wassergehalte. Bei letzteren ist zudem die Gefahr vorhanden, dass nach einer gewissen Zeit ein Teil der Flüssigkeit sich ausscheidet, was ein unschönes Aussehen bewirkt. Zur Zeit ist der Wassergehalt nicht limitiert. Damit das von selbstüchtigen Fabrikanten gehegte Bestreben, möglichst viel Wasser in ihre Präparate hineinzuarbeiten, nicht zu sehr über Hand nimmt, wäre eine Grenzzahl für den Wassergehalt gut angebracht. Mit  $\frac{2}{3}$  Wasserzusatz wäre bei der Fabrikation wohl auszukommen. Die Annahme einer Grenzzahl von höchstens 65% Wassergehalt dürfte darum kaum von Seiten der Fabrikanten auf Widerstand stossen.

2. *Allylsenfööl*. Der Gehalt an demselben schwankt zwischen 0,05% und 0,63% auf kochsalzfreie Trockensubstanz berechnet. Die höchsten Gehalte sind bei den von uns selbst bereiteten Tafelsenfproben ermittelt worden und dies nur deswegen, weil sie kurz nach ihrer Herstellung untersucht worden sind.

Da das zu unserer Fabrikation benützte Senfmehlgemisch im Mittel 0,5% Allylsenfööl enthielt und wir in diesen Tafelsenfproben sofort nach der Herstellung im Mittel einen Gehalt von 0,50% Allylsenfööl in der kochsalzfreien Trockensubstanz fanden, so folgt daraus, dass in der kurzen Zwischenzeit ein Verlust an Allylsenfööl nicht eingetreten ist. Nach einiger Zeit allerdings nahm dieser Gehalt beträchtlich ab. Diese Flüchtigkeit des Allylsenfööles ist für den Fabrikanten sehr wichtig, denn Tafelsenf sofort nach der Fabrikation ist direkt ungeniessbar; schon mit 0,5% Allylsenfööl schmeckt der Tafelsenf äusserst brennend scharf. Klagen über zu starken, fast ungeniessbaren Senf, sind vielfach zu hören; in all diesen Fällen wird es sich wahrscheinlich um zu frische Ware handeln. Tafelsenf sollte bevor er in den Verkehr kommt eine gewisse Zeit lagern, damit er «reift» und milder wird; dies soll auch nach uns gemachten Mitteilungen eines Fabrikanten in der Praxis eingehalten werden. Der Reifungsprozess wird wohl in nichts anderem bestehen, als einer langsamen Verflüchtigung des Allylsenfööles. Es war nun sehr interessant an Hand unseres Vergleichsmaterials zu verfolgen, wie sich dieser Vorgang vollzieht. Zu diesem Zwecke wurde je eine Probe Tafelsenf in gut schliessende (Korkverschluss) Glasgefässe abgefüllt, und der Inhalt von Zeit zu Zeit auf seinen Gehalt an Allylsenfööl geprüft. In nachstehender Tafel 6 sind die Resultate, wie sie jeweils in der ursprünglichen Substanz (also wasserhaltigen) ermittelt wurden, wiedergegeben:

## Tafel 6.

Zusammenstellung der Versuche über die Flüchtigkeit  
des Allylsenföles in Tafelsenfen.

Bezeichnung	Am 17. Mai 1922	Am 6. Juni 1922	Am 6. Juli 1922	Am 14. Oktober 1922
	%	%	%	%
Nr. 35 . .	0,21	0,14	0,10	0,035
Nr. 36 . .	0,20	0,17	0,10	0,045
Nr. 37 . .	0,20	0,15	0,10	0,045
Nr. 38 . .	0,20	0,17	0,08	0,035
Nr. 40 . .	0,14	0,13	0,08	0,030

Aus dieser kurzen Zusammenstellung ist zu ersehen wie allmählich der Allylsenfölgelhalt trotz des sehr guten Verschlusses abgenommen hat. Der anfänglich im Mittel 0,2% Allylsenföle enthaltende Tafelsenf verliert von seiner Schärfe immer mehr und nach ca. 6 Wochen war ein Gehalt von 0,1% Allylsenföle erreicht. Dies ist der durchschnittliche Gehalt eines sogenannten gereiften Tafelsenfes. Nach 5 Monaten betrug der Allylsenfölgelhalt noch 0,035% im Mittel. Dies dürfte dem Gehalte eines offengehaltenen ziemlich milden Tafelsenfes entsprechen. Damit nun der Liebhaber eines «scharfen» Tafelsenfes auf seine Rechnung kommt, werden derartige Präparate zubereitet und zwar in der Weise, dass man dazu grössere Mengen von gelbem Senf mitverarbeitet. Letzterer enthält als wirksamen Bestandteil p-Oxybenzylsenfoel, welches im Gegensatz zum Allylsenföle nicht flüchtig ist, im Geschmack aber hinsichtlich Schärfe letzterem nicht nachsteht. Infolgedessen behalten derartige Fabrikate auch noch nach längerer Aufbewahrungszeit ihre Schärfe und werden in der Regel, wie bereits oben erwähnt, zur leichteren Unterscheidung gelb gefärbt. Da die Geschmacksrichtungen der verschiedenen Konsumenten sehr verschieden sind und die Begriffe «mild» und «scharf» bei Tafelsenf sich objektiv nicht definieren lassen, so dürfte es kaum zweckmässig sein, für den Gehalt an Allylsenföle eine Grenzzahl anzugeben.

3. *Aetherextrakt, sowie Säuregrad und Refraktionszahl desselben.* Der Aetherextrakt schwankt in der ursprünglichen Substanz zwischen 1,16 und 15,10%, in der kochsalzfreien Trockensubstanz zwischen 4,57 und 40,27%. Dieses weist darauf hin, dass zur Tafelsenffabrikation neben dem nahezu vollständig entfetteten, auch gar nicht entfettetes Senfmehl verwendet wird. Nun ist aber Tafelsenf kein Nahrungsmittel, von dem ein Nährwert zu erwarten ist, weshalb die Festlegung eines Mindestgehaltes an Aetherextrakt sich nicht rechtfertigen würde. Verschieden auch sind die Säuregrade des Aetherextraktes, von 15—112°, was auf eine mehr oder weniger weitgehende Fettzersetzung hindeutet. Damit im Zusammenhang stehen auch die Schwankungen in den Refraktionszahlen,

denn durch die Fettsäuren, welche bei der Zersetzung der Fette entstehen, werden die Brechungsindices in abnehmendem Sinne beeinflusst.

4. *Mineralstoffe*. Hier ist vor allem der Gehalt an kochsalz- und sandfreier Asche zu berücksichtigen. Die diesbezüglichen Zahlen schwanken zwischen 2,75% und 14,49% in der Trockensubstanz. Nun schreibt das Lebensmittelbuch III. Auflage für Senf folgende Grenzzahlen vor:

	Weisser Senf		Schwarzer Senf
Gesamtasche . . . . .	5,5%	bis	8,5%
In HCl unlösliche Asche . . . . .	höchstens 0,5%		

Es ist selbstverständlich, dass diese Anforderungen auch für den zur Tafelsenffabrikation verwendeten Senf gelten. Demnach wäre der höchst zulässige Gehalt an kochsalz- und sandfreier Asche für Tafelsenf auf höchstens 8,0% in der Trockensubstanz zu setzen. Unter Anwendung dieser Anforderung müssten von den 40 untersuchten Tafelsenfmustern 4 Proben oder 10% beanstandet werden, weil offenbar zu ihrer Fabrikation stark verunreinigtes Senfmaterial verwendet wurde. Die selbsthergestellten Tafelsenfe enthielten 4,5% bis 6,0% kochsalz- und sandfreie Asche.

Der Gehalt an in HCl unlöslicher Asche liegt bei den untersuchten Proben zwischen 0,12% und 0,87%. Nach dem Lebensmittelbuch wäre die Grenzzahl 0,5%. In Anbetracht des Umstandes, dass das in Salzsäure unlösliche durch Auskochen mit  $\frac{n}{10}$  Salzsäure ermittelt wurde, wobei gewisse Aschenbestandteile wie Eisenoxyde, Silicate etc. nicht angegriffen werden, sind die entsprechenden Befunde nicht als abnorm anzusehen. Eine Erhöhung der Grenzzahl für das in HCl unlösliche (nach von Fellenberg bestimmt) auf 1,0% würde sich wohl rechtfertigen.

5. *Rohfaser*. Sie rührt in der Hauptsache von der Anwesenheit der Schalenbestandteile der Senfsamen und von den eventuell anwesenden Gewürzen her. Die ermittelten Werte schwanken zwischen 2,4 und 13,3% auf kochsalzfreie Trockensubstanz berechnet. Nach Literaturangaben beträgt der Gehalt an Rohfaser nach der Methode von König bestimmt im Mittel 9,0% bei Senf. Nach der Methode von Fellenberg, die wir anwandten, erhält man die ligninfreie Rohfaser, die niederere Werte ergibt als die Arbeitsweise nach König. An Hand eigener Versuche mit Senf konnten wir feststellen, dass die ligninfreie Rohfaser etwa um 1,5—2,0% geringer ausfällt als die ligninhaltige. Daraus folgt, dass der mittlere Gehalt an ligninfreier Rohfaser auf ca. 7,0% anzusetzen ist. Wird dieser Wert auf fettfreien Senf umgerechnet, so erhält man die Zahl von 10% Rohfaser (ligninfrei) als normalen Wert selbst bei vollständig entfettetem Senfmehl. Durch Gewährung noch eines Spielraumes von 2,0% glauben wir in der Zahl von 12,0% für ligninfreie Rohfaser einen Grenzwert zu besitzen, der keineswegs als zu streng betrachtet werden kann. Durch die erwähnte Grenzzahl dürften Verfälschungen des Senfes mit Leinsamen-



mehl, Kleie, Senfsamenschalen und dergleichen möglichst erschwert werden. Unter Zugrundelegung der Grenzzahl von 12,0% für ligninfreie Rohfaser auf kochsalzfreie Trockensubstanz berechnet, würde von den 40 in der Tafel 4 angeführten Mustern eine Probe zu beanstanden sein.

6. *Schweflige Säure*. Diese Bestimmung wurde deshalb durchgeführt, weil das Schweizer. Lebensmittelbuch vorschreibt, dass Tafelsenf höchstens 40 mg schweflige Säure pro kg enthalten darf. Eine Methode für diese Bestimmung wird nicht angegeben. Wir haben das einzig in Betracht kommende Verfahren wie bei Wein angewendet. Dabei musste die Feststellung gemacht werden, dass in den selbst hergestellten Tafelsenfproben, die von uns keinen Zusatz von  $\text{SO}_2$  erhielten, Gehalte von 64—69 mg  $\text{SO}_2$  per kg ermittelt wurden. Es ist somit erwiesen, dass im Tafelsenf flüchtige, jodbindende Substanzen vorhanden sind, und die, wie unsere Beispiele zeigten, bei der Destillation übergehen und mitbestimmt werden. An und für sich ist dies nicht verwunderlich, denn im Senf entstehen durch fermentative Wirkungen eben Derivate des  $\text{H}_2\text{S}$ , die möglicherweise durch Oxydationswirkungen in Abkömmlinge der  $\text{SO}_2$  übergehen. Bei einzelnen Senfproben ging der  $\text{SO}_2$ -Gehalt bis auf 480 mg per kg. Unter Berücksichtigung der Grenzzahl des Lebensmittelbuches müssten sämtliche von uns untersuchten Tafelsenfproben beanstandet werden. Aber auch wenn man die 64 mg, bei den selbsthergestellten  $\text{SO}_2$  freien Proben abziehen würde, müssten noch die Hälfte der Muster als den gesetzlichen Anforderungen nicht entsprechend ausgeschaltet werden. Es ist evident, dass die Grenzzahl von 40 mg zu tief gegriffen ist. Merkwürdigerweise gestattet das Lebensmittelbuch bei Weisswein, welcher in grösseren Mengen genossen wird als Senf 400 mg schweflige Säure pro Liter. Bei einem Gewürz wie Senf, welches ja nur grammweise genossen wird, würden 400 mg  $\text{SO}_2$  per kg keinesfalls als gesundheitsschädlich anzusehen sein. Vom Standpunkte der Hygiene nimmt es sich recht eigenartig aus, bei einem Gewürz, welches ca. 2 g per kg (0,2%) des scharfen und starkwirkenden Allylsenföles enthält, die weniger giftige  $\text{SO}_2$  derart einzuschränken. Ohne irgend welche Nachteile für das konsumierende Publikum dürfte die Grenzzahl für  $\text{SO}_2$  auf 400 mg per kg heraufgesetzt werden, um dadurch unnötige und ungerechte Beanstandungen zu vermeiden.

7. *Stärke*. Nach dem Schweizer. Lebensmittelbuch darf Tafelsenf nur 10% Reismehl auf Trockensubstanz berechnet enthalten. Dieser Anforderung entspricht nur 1 Muster in Tafel 4 mit 6,7% Stärke. Bei 9 Proben bewegt sich der Stärkegehalt zwischen 17,7% und 45,2% in der Trockensubstanz. Diese Tafelsenfe wären also zu beanstanden und zwar mit Recht; in einzelnen Fällen handelte es sich nicht mehr um stärkehaltige Senfe, sondern eher um senfhaltige Kleister. Von Seiten der Fabrikanten ist seiner Zeit behauptet worden, der Zusatz von Reiskörnern zum Senfgut sei deshalb notwendig, weil erst dadurch eine richtige und



feine Vermahlung der Masse, wie sie für die Fabrikation der Dijonerarten notwendig ist, ermöglicht wird. Seltsamerweise enthielten keine der untersuchten Proben französischen Ursprungs auch nur Spuren von Stärke. Durch Beobachtungen anlässlich unserer eigenen Versuche, sowie derjenigen, die bei der ausführlichen Prüfung des umfangreichen Materials gemacht wurden, erhielten wir den Eindruck, dass die oben angeführte Begründung kaum in jeder Beziehung stichhaltig ist. Vielmehr scheint uns der Stärkezusatz aus folgenden Gründen zu erfolgen: Bei längerer Lagerung oder aus sonstigen Ursachen nimmt bei gewissen Senfsorten das Bindevormögen bei höherem Wassergehalt ziemlich ab, so dass sich der Tafelsenf entmischt und dadurch als Handelsware einen schlechten Eindruck macht. Zur Erhöhung des Bindevormögens wird eben Stärke beigegeben. Die gesetzliche Zulassung eines 10%igen Reismehlzusatzes in der Trockenmasse des Tafelsenfes darf als sehr entgegenkommend bezeichnet werden, und reicht für die Zwecke der Fabrikation unserer Ansicht nach vollkommen aus. Höhere Zusätze sollen ohne weiteres beanstandet werden.

8. *Künstliche Färbung.* Insofern sie mit unschädlichen Farbstoffen geschieht, ist sie nach dem Schweiz. Lebensmittelbuch erlaubt und zwar mit Recht. Nun wird von vielen Chemikern der Standpunkt vertreten, dass hierin eine Verfälschung zu erblicken sei. Sie stützen sich dabei auf die Annahme, dass die Färbung deshalb geschehe, um einem aus minderwertigen Senfsamen hergestellten Erzeugnis mit Hilfe von Farbstoff das gleiche Aussehen zu geben, wie einem solchen, welches aus wertvollerem Material fabriziert wurde. Diese Annahme ist irrtümlich. Von Seiten der Konsumenten werden von Tafelsenf nicht nur gewisse Eigenschaften des Geschmackes und Geruches, sondern auch des Aussehens verlangt. Es ist demnach gerechtfertigt, dem Senf jene Färbung zu geben, die der Käufer wünscht, umso mehr als Tafelsenf kein Naturprodukt, sondern ein Fabrikationserzeugnis ist, welches aus verschiedenen Stoffen, Gewürzen und in verschiedenen Farben hergestellt wird. Eine Vortäuschung besserer Qualität kann umso weniger angenommen werden, als man in der Lage ist, durch feinere Mahlung des Senfsamens Mahlprodukte von fast beliebig heller Farbe herzustellen; ausserdem ist nicht einzusehen, weshalb Butter, Kochfette etc. zur Erlangung eines gefälligeren Aussehens künstlich gefärbt werden dürfen, bei Tafelsenf hingegen diese Art der Verbesserung des Aussehens unzulässig sein sollte.

9. *Alkalität und Alkalitätszahl.* Von den 40 untersuchten Tafelsenfproben wiesen nur 2 eine schwach positive Alkalität  $c$  und eine ebensolche Alkalitätszahl auf, alle andern besaßen im Sinne von v. Fellenberg eine mehr oder weniger negative Alkalität. In seiner hier bereits zitierten Arbeit werden ebenfalls gelbe und schwarze Senfe mit positiven Alkalitäten vereinzelt angeführt; worauf dieses abweichende Verhalten zurückzuführen ist, muss zur Zeit noch unbeantwortet bleiben. Bei positi-

ven Alkalitäten sind gewisse Zweifel erlaubt und in solchen Fällen ist eine ausgedehntere Prüfung ratsam. Immerhin zeigt unser Untersuchungsmaterial, dass 95% der Tafelsenproben eine negative Alkalität *c* besitzen. Daraus ergibt sich, dass eine negative Alkalität *c*, stets eine gewisse Gewähr für reingehaltene Produkte bietet.

10. *Kochsalz, Essigsäure und andere Zusätze.* Diese variieren ausserordentlich stark, so z.B. bei Kochsalz zwischen 1,4% und 6,0%, bei Essigsäure zwischen 0,3% und 3,1%. Es sind lediglich Zutaten, welche eine Verfeinerung und Abstufung des Geschmacks bezwecken. In dieser Richtung lassen sich keine Vorschriften aufstellen. In einem Fall wurde als Beigabe Rohrzucker angetroffen, bei einem deutschen Senf den heutigen Umständen entsprechend Saccharin. Gegen Letzteres lässt sich, sofern die Deklaration «saccharinhaltig» angeführt ist, nichts einwenden.

Eine weitere Tafel 7 gibt schliesslich noch die Ergebnisse der mikroskopischen- sowie der Sinnenprüfung bekannt; auch ist die Art der Kleinhandelspackung, welche sehr wichtig ist, dort angegeben. Die dort zusammengestellten Befunde bedürfen keiner besonderen Erläuterung.

### VIII. Normen für die Beurteilung von Tafelsenf.

Für Tafelsenf gelten nach dem Lebensmittelbuch folgende Anforderungen:

Stärke (Reisstärke) 10% der Trockensubstanz.

Schweflige Säure 40 mg per kg.

Auf Grund des in dieser Arbeit zusammengebrachten Materials dürfte sich eine Erweiterung der Beurteilungsnormen für Tafelsenf in folgendem Sinne rechtfertigen:

Wassergehalt . . . . . 65%

Mineralstoffe, kochsalz- und sandfrei . . . . . 8,0%

In HCl unlösliche Asche nach v. Fellenberg . . . . . 1,0%

Rohfaser ligninfreie . . . . . 12,0%

Stärkegehalt: in der Trockensubstanz höchstens . . . . . 10,0%

Schweflige Säure bis 400 mg per kg.

Tafelsenf soll aus unverdorbenem Material hergestellt werden, im Geruch und Geschmack frisch und rein sein, und die spezifischen würzigen Eigenschaften dieses Präparates aufweisen.

Das Färben mit unschädlichen Farbstoffen ist zulässig.

Zusätze von sogenannten Füllmitteln, wie Kleie, Leinsamenmehl und dergleichen sind verboten.

Saccharinzusatz ist unter Deklaration gestattet.

Hinsichtlich der Art der Verpackung gelten die allgemeinen Anforderungen des Lebensmittelbuches, wonach arsen- und bleihaltige Metalle oder Metallfolien verboten sind. Ausserdem muss verlangt werden, dass Tafelsenf nicht direkt mit Metallteilen in Berührung kommt.

Tafel 7.

Ergebnisse der Sinnenprüfung und des mikroskopischen Befundes der in der Tafel Nr. 4  
aufgeführten Tafelsenproben.

Laufende Nr.	Bezeichnung	Ergebnis der mikroskopischen Prüfung	Sinnenprüfung				Art der Kleinhandelspackung
			Konsistenz	Farbe	Geruch	Geschmack	
1	schweizerische	Elemente des gelben Senfes	dünn, einheitlich, normal	hellgelb	frisch, säuerlich	frisch, milde, säuerl.	Glas mit Blechdeckel
2		Elem. des gelben und schwarzen Senfes	normal	dunkel grau-gelb	frisch, würzig	stark salzig, bitter, fade, unangenehm	» » »
3		do.	»	rötlich-braun	frisch, sauer	scharf, salzig, sauer	Glas mit Korkverschluss
4		do.	»	grau-gelb	frisch, säuerlich	scharf, sauer, gut	» » »
5		Elemente des schwarzen Senfes	»	braun-gelb	» »	scharf, normal	Glas mit Blechdeckel
6		Elem. des gelben und schwarzen Senfes	»	braun	frisch, sauer	scharf sauer, schwach säuerlich	Glas mit Metalldeckel
7		Elem. des gelben und schwarzen Senfes, daneben Koriander	»	auffallend gelb	frisch, gewürzt	salzig, gewürzt	Glas mit Blechdeckel
8		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, daneben Reisstärke	»	schwarz gesprängelt, dunkel-grau-gelb	frisch, sauer	scharf, sauer, normal	» » »
9		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, vereinzelt Stärke	»	bräunlich-gelb	frisch, gewürzt schwach sauer	milde, sauer, gewürzt	» » »
10		Elem. des schwarzen und gelben Senfes	»	gelb	frisch, sauer	scharf, normal	» » »
11		do.	»	bräunlich	frisch, gewürzt säuerlich	milde, gewürzt, normal	» » »



Tafel 7 (Fortsetzung).

Laufende Nr.	Bezeichnung	Ergebnis der mikroskopischen Prüfung	Sinnenprüfung				Art der Kleinhandelspackung
			Konsistenz	Farbe	Geruch	Geschmack	
12	schweizerische	Elem. des schwarzen und gelben Senfes	normal	hellgelb	etwas verlegen	bitter, salzig, verlegen	Glas mit Blechdeckel
13		do.	»	dunkel-gelb-braun	frisch, schwach gewürzt	sehr milde, gewürzt	Steinguttopf mit Holzdeckel
14		do.	»	dunkel-gelb-braun	nur säuerlich	mild, schwach gewürzt	» » »
15		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, vereinzelt Stärke	»	dunkel-gelb	frisch, säuerlich	scharf, etwas salzig	» » »
16		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, daneben Reisstärke	»	hellgelb	scharf, frisch, säuerlich	scharf, säuerlich	Glas mit Blechdeckel, der innen Korkauskleidung hat
17		do.	»	»	frisch, gewürzt	milde, angenehm gewürzt	do.
18		do.	»	braun	frisch, säuerlich	schwach bitter, frisch	do.
19		do.	»	hellgelb	scharf, säuerlich	brennend scharf, nicht angenehm	Glas mit Schraubendeckel
20		do.	»	braun	frisch, säuerlich	sauer, wenig Geschm.	» » »
21		Elem. des schwarzen und gelben Senfes	»	kanariengelb	scharf	brennend scharf, etwas bitter, fade	Glas mit Metalldeckel
22	Elem. des schwarzen und gelben Senfes, daneben Reisstärke	»	braun	etwas scharf, sauer	sauer, normal	» » »	
23	Elem. des schwarzen und gelben Senfes, Stärke vereinzelt	»	gelb	sauer, gewürzt	angenehm, sauer, gewürzt	Steingutöpfchen mit Steingutdeckel	



24	schweizerische	Elem. des schwarzen und gelben Senfes, daneben Reisstärke	normal	gelb	säuerlich, normal, etwas scharf	schwach brennend	Steinguttopfchen mit Steingutdeckel
25		do.	»	»	scharf, frisch	brennend scharf	» » »
26		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, Stärke vereinzelt	»	tiefbraun	säuerlich, gewürzt	milde, säuerlich	» » »
27		Elem. des schwarzen und gelben Senfes	»	hellgelb	säuerlich, frisch	säuerlich, normal	Glas mit Blechdeckel
28	deutsche	do.	»	gelb	säuerlich, etwas scharf	etwas scharf, normal	Steinguttopf mit Holzdeckel
29		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, vereinz. Weizenstärke	»	braun-gelb	frisch, sauer	milde, sauer	Glas mit Blechdeckel
30		Elem. des schwarzen und gelben Senfes, vereinzelt Stärke	nicht einheitlich, körnig	grau-braun gespränkelt	frisch, sauer	milde, süss-sauer, angenehm	Steinguttopf mit Korkstopfen
31		do.	normal fein	dunkelbraun	frisch, gewürzt	säuerlich, angenehm	Glas mit Blechdeckel
32	französische	do.	» »	gelb	alt, verlegen	salzig, bitterfades	Glas mit Korkdeckel u. versiegelt
33		do.	» »	gelb-braun	frisch, säuerlich	sehr milde, sauer	Glas mit Blechdeckel
34	englische	Elem. beider Senfarten, Pfeffer und Stärke	feine salbenartig	gelblich-grün	gewürzt, aromatisch	sauer-süss, gut, etwas brennend	» » »
35	selbst hergestellte	Elemente beider Senfarten	nicht einheitlich, etwas zu dick	bräunlich-grau braungesprängelt	frisch, kräftig, Senfgeruch	brennend scharf, an Meerrettig erinnernd	Glas mit Korkstopfen
36		» » »	do.	do.	do.	do.	» » »
37		» » »	do.	do.	do.	do.	» » »
38		» » »	do.	do.	do.	do.	» » »
39		» » »	do.	do.	do.	do.	» » »
40		Elemente des gelben Senfes	gleichmässig normal	gelb	frisch, kräftig	do.	» » »

## IX. Fettes Senföl.

Wie in der Einleitung schon bemerkt wurde, sind die Senfsamen sehr stark ölhaltig; sie wurden deshalb in der Vorkriegszeit auch in ausgedehnter Masse zur Oelgewinnung benützt. Das Oel fand und findet zum Teil heute noch als Speiseöl, als Brennöl, in der Seifensiederei, ferner zur Herstellung gewisser pharmazeutischer und kosmetischer Artikel Verwendung. Als Speiseöl hat das fette Senföl namentlich in Russland eine gewisse Bedeutung erlangt und nach uns zugegangenen Mitteilungen wird es auch gegenwärtig im Grossen im Sareptabezirk gewonnen. Leider gelang es nicht uns von diesem Speiseöl Proben zu verschaffen; ebenfalls erfolglos verliefen unsere vielfachen Bemühungen, in Deutschland, welches früher verschiedene Spezialitäten in fettem Senföl auf den Markt brachte, solche jetzt aufzutreiben. Da nun die in der Literatur vorhandenen Angaben über die fetten Senföle etwas spärlich, namentlich die neueren Oelreaktionen und Konstanten zu wenig berücksichtigt worden sind, hielten wir es für angebracht an Hand von selbsthergestellten fetten Senfölen die Kenntnis dieser Oele zu vertiefen, um dadurch eventuell bessere Grundlagen für die Untersuchung und Beurteilung derselben zu gewinnen. Wie bereits im Kapitel I, Senfsamen, auseinandergesetzt wurde, gewannen wir unsere beiden Oele gelb und schwarz aus selbstgemahlene Senfsamen durch erschöpfte Extraktion mittels Aether. Die Untersuchungsergebnisse dieser Oele sind in folgender Zusammenstellung wiedergegeben (Tafel 8).

Die Bestimmungen erfolgten zumeist nach den Methoden des Schweizerischen Lebensmittelbuches; in Fällen, wo andere Methoden berücksichtigt werden mussten, ist durch Fussnoten in Tafel 8 darauf hingewiesen. In den meisten Konstanten ähneln die fetten Senföle dem Rüböl. Aus der Tafel 8 ist ersichtlich, dass fettes Senföl eine stark positive Bellier-Reaktion gibt. Sie trat aber ganz eigenartig auf, nicht wie gewöhnlich auf einmal, sondern erst nach einigen Sekunden und zwar beim schwarzen Senföl etwas später als beim gelben. Die Reaktion trat ferner nicht einheitlich auf, sondern von zahlreichen Punkten ausgehend, verbreitete sie sich von dort aus strahlenförmig durch die ganze Masse bis eine intensive blauviolette Färbung erreicht war, die dann aber bald wieder verschwand und in eine schmutzige Mischfärbung überging. Der Verlauf der anderen Farbenreaktionen war nicht auffallend. Die Angaben der Literatur bezüglich des Schwefelgehaltes der fetten Senföle konnten bestätigt werden. Interessant waren unsere Versuche zur Unterscheidung der beiden Oelarten voneinander. Der gelbe Senf enthält als scharfen Bestandteil *p*-Oxybenzylsenföl, worüber noch weiter unten berichtet werden soll, welches mit dem Reagenz von Millon eine intensive rote Färbung ergibt. Das gelbe Senföl gibt mit dem erwähnten Reagens eine schwach rosa-rote Färbung, das aus schwarzem Senf ge-

Tafel 8.

Konstanten und Reaktionen	Selbst hergestelltes fettes Senföl	
	gelb	schwarz
Spez. Gewicht bei 15° C. . . . .	0,9142	0,9140
Refraktionszahl bei 40° C. . . . .	58,8	58,2
Säurezahl . . . . .	2,1	1,9
Esterzahl . . . . .	168,2	172,3
Verseifungszahl . . . . .	170,3	174,2
Jodzahl nach Hanus . . . . .	96,2	95,4
Reichert-Meissl'sche Zahl . . . . .	0,55	0,55
Polenske'sche Zahl . . . . .	0,3	0,3
Säuregrade (cm <sup>3</sup> -N. Alkali für 100 g Oel) . .	3,6°	3,4°
Bellier'sche Reaktion . . . . .	stark positiv	stark positiv
Baudouinsche Reaktion . . . . .	negativ	negativ
Salpetersäure Reaktion . . . . .	schmutzig braune Oelschicht	schmutzig grün
Halphen'sche Reaktion . . . . .	negativ	negativ
Prüfung auf Arachinsäure n. Kreis . . . . .	sehr geringe Ausscheidung	bedeutende Ausscheidung
Phytosterin-Nachweis nach Kühn und Wewerinke <sup>36)</sup> . . . . .	positiv	positiv
Schmelzpunkt des Phytosterin-Acetats (I. Kristallisation) . . . . .	135/136° C.	133/135° C.
Mikroskopische Prüfung des Phytosterins <sup>37)</sup> .	typisches Kristallbild des Phytosterins	
Prüfung auf Schwefel . . . . .	positiv 0,0220/0	positiv 0,0210/0
Unverseifbares nach L. Meyer <sup>38)</sup> . . . . .	1,060/0	1,020/0
Reaktion mit Millons-Reagenz . . . . .	schwache rosa-rote Färbung	negativ
Reaktion nach Storch-Morawski <sup>39)</sup> . . . . .	negativ	intensive grasgrüne Verfärbung
<b>Fettsäuren :</b>		
Fettsäuren-Gehalt <sup>40)</sup> . . . . .	96,150/0	96,070/0
Refraktionszahl der Gesamt-Fettsäuren bei 40° C. . . . .	48,2	48,7
Refraktionszahl nach Abscheidung des Unverseifbaren . . . . .	46,1	47,8
Mittleres Mol. Gewicht der Gesamtfettsäuren	317,1	309,7
Konsistenz der Fettsäuren bei Zimmertemperatur . . . . .	flüssig	z. T. flüssig, z. T. fest (kristall. Abscheidg. ca. 1/5 d. Volumens)
Prüfung auf harzartige Stoffe (Storch-Morawski) .	negativ	negativ

<sup>36)</sup> Z. U. N. G. 1914, Bd. 28, S. 369 und *Pritzker* und *Jungkunz*, Z. U. N. G. 1921, Bd. 42, S. 241.

<sup>37)</sup> *König*, Chem. d. Nahr. u. Genussm., III. Bd., I. Teil, S. 405.

<sup>38)</sup> Mitt. Lm. U. H., 1918, S. 283.

<sup>39)</sup> Benedikt-Ulzer-Analyse der Fette und Wachsarten, 1903, S. 264.

<sup>40)</sup> *Arnold*, Z. U. N. G., 1905, Bd. 10, S. 203.



wonnene Oel jedoch nicht. Dagegen konnte beim letzteren nach der bekannten Storch'schen Harzprüfungsmethode eine intensive charakteristische, grasgrüne Verfärbung konstatiert werden. Durch entsprechende Versuche ermittelten wir auch, dass die erwähnte Färbung von Chlorophyll herrührt. Das Vorkommen desselben ist sehr bemerkenswert, da man es in den reifen Samen nicht vermuten würde. Ob sich diese Reaktionen in der Tat zur Unterscheidung der beiden Oelarten eignen werden, müsste noch an Hand von Handels-Senfölen nachgeprüft werden. Leider standen uns solche, wie bereits erwähnt, nicht zur Verfügung. Nach Angaben von *Holde*<sup>41)</sup>, *Benedikt-Ulzer*<sup>42)</sup> und *Hager*<sup>43)</sup> soll das Schwarzenfölen Arachin-Lignocerin- und Behensäure enthalten. Da diese Angaben von einer gewissen Bedeutung sind, wurden die Oele auch nach dieser Seite hin näher untersucht und zwar in der gleichen Art und Weise wie dies von uns schon bei Haselnussöl<sup>44)</sup> geschehen ist. Aus dem fetten Oele des schwarzen Senfes wurde

nach der neueren Vorschrift von *Kreis* und *Roth*<sup>45)</sup> rund 1,1%,

nach der Acetonmethode<sup>46)</sup> rund 1,0%

eines festen Fettsäuregemisches isoliert, welches nach der III. Kristallisation einen Schmelzpunkt von 78/80° und ein Mol. Gewicht von 368/372 aufwies.

Nach *Holde*<sup>47)</sup> haben nun die einzelnen erwähnten Fettsäuren folgende Konstanten:

	Schmelzpunkt	Mol. Gewicht
Arachinsäure . . . . .	77,0° C.	312
Lignocerinsäure . . . . .	80,5° C.	368
Behensäure . . . . .	82,0° C.	340

Das hohe Molekulargewicht und der hohe Schmelzpunkt der von uns isolierten Fettsäuren sprechen dafür, dass Lignocerin- und Behensäure den Hauptbestandteil derselben ausmachen.

Das Weissenfölen ist gold-gelb, das Schwarzenfölen wesentlich dunkler. Im Geruch waren beide Oele neutral. Im Geschmack war das gelbe fette Senfölen nicht unangenehm und erinnerte an Rüböl; von irgend einem beissenden Geschmack konnte nicht die geringste Spur konstatiert werden, trotzdem verschiedene Male derartiges Oel dargestellt wurde. Die Angaben von *Hasterlik*<sup>48)</sup>, Weissenfölen schmecke beissend, konnte somit

<sup>41)</sup> *D. Holde*: Unters. d. Kohlenwasserstofföle u. Fette, V. Aufl., 1918, S. 579.

<sup>42)</sup> *Benedikt Ulzer*: Anal. d. Fette u. Wachsarten, 1903, S. 653.

<sup>43)</sup> *Hager*: Handb. d. pharm. Praktis 1902, II. Bd., S. 906.

<sup>44)</sup> *Pritzker* u. *Jungkunz*, Z. U. N. G. 1921, Bd. 42, S. 233.

<sup>45)</sup> *Kreis* u. *Roth*, Z. U. N. G. 1913, Bd. 26, S. 39.

<sup>46)</sup> Chem. Ztg. 1914, Bd. 38, S. 18 u. *Pritzker* u. *Jungkunz*, Z. U. N. G. 1921, Bd. 42, S. 237.

<sup>47)</sup> *D. Holde*, S. 487, Tab. 83.

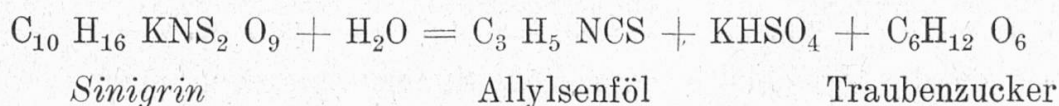
<sup>48)</sup> *Hasterlik*: Der Tafelsenf (Mostrich) etc. Verlag Hartleben, Bd. 322, S. 28.

nicht bestätigt werden. Fette Senföle mit beissendem Geschmack werden wohl nur dann erhalten, wenn infolge Feuchtigkeit das Ferment vor der Pressung Gelegenheit hat zu wirken; dass daraufhin gewonnene Oel kann infolge des Gehaltes an p-Oxybenzylsenföle beissend schmecken, woran wir uns an einem Versuch überzeugen konnten. Aus normaler Ware gewonnenes Senföle schmeckt dagegen nicht beissend. Das Schwarzenföle war im Geschmack unangenehm und erinnerte an gekochtes Leinöle. Durch Raffination dürften sich wohl aus beiden Oelen gut brauchbare Speiseöle gewinnen lassen.

### X. Die sogenannten «aetherischen» Senföle.

Die scharfen Bestandteile der diversen Senfarten, welche schlechterdings als aetherische Senföle bezeichnet werden, kommen als solche nicht fertig im Senfsamen vor, sondern entstehen erst unter gewissen Bedingungen. *Boutron* und *Robiquet*<sup>49)</sup> wiesen zuerst darauf hin, dass die «Schärfe» erst bei Zutritt von Wasser entsteht. *Boutron* und *Fremy*<sup>50)</sup> zeigten ferner, dass die Senfsamen einen eiweissartigen Körper enthalten, welcher nach erfolgtem Wasserzusatz das Hervortreten der Schärfe bewirkt. Dieser eiweissartige Körper, den man heute zu den Fermenten oder Enzymen zählt, wurde zuerst von *Bussy*<sup>51)</sup> im Jahre 1840 genau untersucht und von ihm mit dem Namen Myrosin belegt ( $\mu\acute{\nu}\rho\omicron\nu$  = Balsam). Ebenfalls von *Bussy*<sup>52)</sup> ist zuerst das Glykosid des schwarzen Senfes isoliert worden, welchem er den Namen myronsaures Kalium gegeben hat. *Will* und *Körner*<sup>53)</sup> haben dann die Formel dieser Verbindung festgestellt. In analoger Weise ist es dann *Will* und *Laubenheimer*<sup>54)</sup> gelungen, auch aus dem weissen Senf ein Glykosid zu isolieren, welchen sie den Namen «*Sinalbin*» gaben und dessen Konstitutionsformel sie restlos aufgeklärt haben. *Will*<sup>55)</sup> war es auch, der zuerst vorschlug, das Glykosid aus dem schwarzen Senf, das Kaliummyronat, «*Sinigrin*» zu benennen. Beide Glykoside geben nun unter Einwirkung des Myrosins bei Gegenwart von Wasser korrespondierende Spaltungsprodukte. Der Prozess ihrer Bildung wird durch die jeweils angeführten Formeln veranschaulicht.

#### a) Schwarzer Senf:



<sup>49)</sup> Journ. Pharm., 17, S. 294.

<sup>50)</sup> Journ. Pharm., 26, S. 468.

<sup>51)</sup> Ann. d. Chem., 34, S. 223.

<sup>52)</sup> Ann. d. Chem., 26, S. 39.

<sup>53)</sup> Ann. d. Chem., 125, S. 257.

<sup>54)</sup> Ann. d. Chem., 199, S. 151.

<sup>55)</sup> Wiener Akad. Berichte (2), 61, S. 178.

Das Sinigrin kristallisiert in Form kleiner, weisser, seidenglänzender Nadeln, Schmp. 126/127°. Im Geschmack ist es bitter, aber nicht scharf. Die wässrige Lösung ist optisch aktiv, sie dreht links.

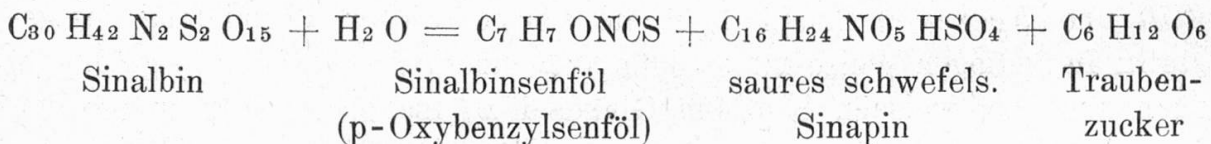
Das Allylsenföl, welches heute fast ausschliesslich pharmazeutische und medizinische Verwendung findet, bildet eine farblose, dünne, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeit. Der Geruch ist in hohem Grade zu Tränen reizend, der Geschmack ausserordentlich brennend scharf. Auf die Hand gebracht wirkt es heftig brennend und blasenziehend. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,016—1,036, der Siedepunkt liegt zwischen 147/152°. Es ist mit Alkohol, Benzol, Aether, Petrolaether in jedem Verhältnis mischbar. Mit Ammoniak zusammengebracht entsteht Allylthioharnstoff (Thiosinamin). Die Pharm. Helv. IV.<sup>56)</sup>, die unter Oleum Sinapis ebenfalls das Allylsenföl aufführt, gibt eine Bestimmungsmethode für das Thiosinamin an.

Thiosinamin oder Allylthioharnstoff bildet farblose, rhombische bei 70/74° schmelzende Prismen von lauchartigem Geschmack.

Seine Anwendung erstreckt sich ebenfalls auf pharmazeutische resp. medizinische Gebiete.

Ausser dem natürlichen Allylsenföl ist dann noch das auf synthetischem Wege darstellbare Allylsenföl anzuführen, welches sowohl in seinem chemischen und physikalischen, als sonstigen Verhalten von dem natürlichen nicht zu unterscheiden ist.

*b) Weisser Senf:*



Das Sinalbin ist im kalten Wasser schwer, in kochendem leicht löslich, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen unlöslich. In wässriger Lösung reagiert es neutral und schmeckt stark bitter, jedoch nicht scharf. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz liegt bei 83/84° C., der wasserfreien Substanz bei 138/140°. Es enthält im lufttrockenen Zustande noch Krystallwasser, welches bei 100° leicht entweicht. Durch die kleinste Spur eines Alkalis wird es intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend blutrot gefärbt. Die wässrige Lösung des Sinalbins wird durch Eisenchlorid nicht rot gefärbt. Mit *Millon'schem*<sup>57)</sup> Reagens färbt sich das Sinalbin intensiv rot, Sinigrin hingegen nicht.

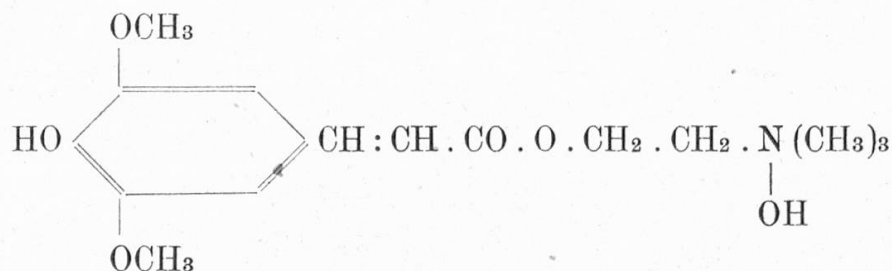
Unter Sinalbin ist somit das Glykosid des weissen Senfes zu verstehen und ist nicht zu verwechseln mit seinen Spaltungsprodukten dem Sinapin und dem Sinalbinsenföl (p-Oxybenzylsenföl).

<sup>56)</sup> S. 321.

<sup>57)</sup> Das Millon'sche Reagens kann zweckmässig nach Nickel in folgender Weise dargestellt werden: Man löst 1 cm<sup>3</sup> Hg in 9 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D = 1,5) und verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser. (Vergl. Mercks Reagenzien-Verzeichnis 1916.)



Das Sinapin  $C_{16}H_{25}O_6N$  ist nach *Gadamer*<sup>58)</sup> als Ester des Cholins und der Sinapinsäure (3,5-Dimethoxy — 4-Oxymzimtsäure) aufzufassen.



Diese Formel des Sinapins ist entgültig durch die Synthese von *E. Späth*<sup>59)</sup> bestätigt worden.

Das Sinalbinsenföl (p-Oxybenzylsenföl) ist im Gegensatz zum Allylsenföl nicht flüchtig und kann daher mit Wasserdämpfen aus dem Senfsamen nicht isoliert werden. Die Benennung «aetherisches» Oel ist hier wohl kaum angebracht. Zur Vermeidung von Missverständnissen und irrtümlichen Bezeichnungen, wie man sie oft in der Literatur antrifft, wäre es empfehlenswert, diese Verbindung entsprechend ihrer Konstitutionsformel so zu benennen, wie es von Will und Laubenheimer bereits geschehen ist. Sinalbinsenföl wäre demnach als p-Oxybenzylsenföl anzusprechen. Dasselbe ist eine ölige, nicht flüchtige Flüssigkeit von stark brennendem Geschmack. Auf die Haut gebracht erfolgt ebenfalls Hautrötung und Blasenbildung, jedoch in langsamerem Masse als dies beim Allylsenföl der Fall ist. In Wasser ist es schwer löslich; sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung nicht gerötet. Mit Millon'schem Reagens färbt es sich intensiv rot, im Gegenteil zum Allylsenföl, welches diese Reaktion nicht zeigt. Das Eintreten der Millon'schen Reaktion beim p-Oxybenzylsenföl ist durchaus begreiflich, gilt doch dieses Reagens allgemein als Reagens auf Phenole; und sowohl Sinalbin als auch p-Oxybenzylsenföl enthalten je eine Hydroxylgruppe. In wässrigen Auszügen scheint das p-Oxybenzylsenföl unter bestimmten Bedingungen Umlagerungen zu erleiden, der scharfe Geschmack verschwindet.

Früher wurde angenommen, dass im weissen Senfmehl neben Sinalbin auch Sinigrin enthalten sei. *Gadamer* hat nun gezeigt, dass diese Annahme nicht zutrifft. Ebenso wenig konnte aber auch im schwarzen Senf die Gegenwart von Sinalbin erwiesen werden. Da nun das Pulver von *Brassica nigra* sehr oft durch solches von *Sinapis arvensis* und *Sinapis alba* verfälscht ist, letztere aber wie *Hartwich* und *Vuillemin* zuerst gezeigt hat, mit Millon'schem Reagens eine typische Reaktion geben, so benutzte er dieses Verhalten um weissen Senf im schwarzen Senfpulver nachzuweisen und zwar nach folgender Vorschrift:

<sup>58)</sup> Pharm.-Ztg. 1896, Bd. 41, S. 668 u. *König*, Bd. II., S. 138.

<sup>59)</sup> a) Monatshefte f. Chem. 1920, Bd. 41, S. 271.

### Nachweis von *Sinapis arvensis* und *Sinapis alba* im Pulver des schwarzen Senfes.<sup>60)</sup>

«5 g Pulver werden mit 30 g Wasser angerührt, einige Minuten stehen gelassen und filtriert. Das Filtrat wird mit frisch vorbereitetem Millons-Reagens versetzt und auf kleiner Flamme erhitzt. Enthielt das Pulver die beiden Samen, so färbt sich der Niederschlag rotbraun und die überstehende Flüssigkeit rosa bis rot, während andernfalls keine auffallende Färbung eintritt».

Die Prozesse, die sich bei der Ausführung obiger Vorschrift abspielen, sind folgende: Durch Hinzufügen von Wasser zum Senfpulver tritt das Myrosin in Tätigkeit, so dass ein gewisser Teil des Sinalbins je nach der Zeitdauer der Einwirkung in seine Bestandteile zerlegt, wobei unter anderem p-Oxybenzylsenföl gebildet wird. Zu gleicher Zeit gehen gewisse Mengen von Sinalbin, p-Oxybenzylsenföl, Ferment, sowie von Eiweissstoffen in Lösung. Wird nun das Filtrat mit Millons-Reagens erwärmt, so färbt es sich infolge der Anwesenheit von Sinalbin und wie wir nachweisen konnten auch durch das Vorhandensein geringer Mengen von p-Oxybenzylsenföl rot. Die Annahme von Hartwich und Vuillemin, dass auch das Ferment des weissen Senfes sich von demjenigen des schwarzen unterscheidet und bei der Reaktion eine Rolle spiele, ist durchaus unzutreffend. Im folgenden Abschnitt soll auf diesen Punkt noch näher eingegangen werden.

Der Beweis, dass p-Oxybenzylsenföl (Sinalbinsenföl) an den geschilderten Vorgängen beteiligt ist, konnte folgendermassen erbracht werden. Das nach obiger Vorschrift erhaltene Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Schicht getrennt und der Aether vorsichtig abdestilliert. Der winzige Rückstand schmeckte ausserordentlich scharf und gab mit Millons-Reagens eine charakteristische rote Färbung. Da das Glykosid Sinalbin, sowie das Ferment in Aether unlöslich sind, so kann die Reaktion nur dem p-Oxybenzylsenföl zugeschrieben werden. Dieser Befund wurde noch dadurch bekräftigt, dass wir reines Pulver von weissem Senf gründlich entfetteten, das fettfreie Senfmehl mit Wasser zu einem Brei anrührten und über Nacht stehen liessen. Daraufhin wurde die Masse mehrmals mit Aether ausgezogen, die aetherischen Auszüge vereinigt und filtriert, der Aether vorsichtig abdestilliert und die letzten Reste des Aethers durch Ausblasen entfernt. Es hinterblieb ein gelbgefärbtes Oel, welches ausserordentlich scharf schmeckte und im sonstigen Verhalten genau dem Sinalbinsenföl entsprach, wie es *Will* und *Laubenheimer*<sup>61)</sup> beschrieben haben. Dieses Produkt, welches frei von Ferment und Sinigrin war, gab mit Millons-Reagens die typische Rotfärbung.

<sup>60)</sup> Schweiz. Lebensmittelbuch, III. rev. Aufl., 1917, S. 259.

<sup>61)</sup> Ann. d. Chem., 199, S. 163/164.

Der Versuch, p-Oxybenzylsenföl quantitativ zu bestimmen, wurde bisher nur von W. Mühlenfeld<sup>62)</sup> unternommen, der folgenden Weg einschlug:

5 g des gepulverten weissen Senfes wurden zuerst mittels Aether vollständig entfettet, nach dem Abdunsten des Aethers wurde das Pulver mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser gemischt und einige Stunden unter häufigem Umschwenken stehen gelassen. Hierauf wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt. Es bildete sich eine emulsionsartige Flüssigkeit, die sich nur schwer absetzte. Nach Zusatz von 20 g trockenem Natriumsulfat bereitete das Ausschütteln keine Schwierigkeiten.

Nach dem völligen Erschöpfen mit Aether wurde dieser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, der Rückstand in 20 cm<sup>3</sup> Weingeist gelöst, 10 cm<sup>3</sup> Salmiakgeist und 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung zugefügt und mit Wasser im graduierten Kölbchen auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Nach 24 Stunden wurden 50 cm<sup>3</sup> des Filtrates mit 6 cm<sup>3</sup> Salpetersäure und 1 cm<sup>3</sup> Ferriammoniumsulfatlösung zugesetzt und mit  $\frac{n}{10}$  Rhodanammoniumlösung titriert. Es wurden 7,3 cm<sup>3</sup> gebraucht.

Die Berechnung gestaltet sich folgendermassen:

Zur Bindung des Schwefels, welcher in dem aus 2,5 g weissen Senf gebildeten Sinalbinsenföl enthalten ist, wovon  $10 - 7,3 = 2,7$  cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Silberlösung erforderlich, aus 100 g Senfsamen  $40 \times 2,7 = 108$  cm<sup>3</sup>. p-Oxybenzylsenföl besitzt das Atomgewicht 165,10.

1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Silberlösung entspricht daher 0,008255 g p-Oxybenzylsenföl.  $108 \times 0,00825 = 0,891$  %.

Mühlenfeld hat nach der Extraktion mit Aether die gleiche Methode wie beim Allylsenföl angewendet. Er konnte aber dabei feststellen, dass die Reaktion auf die Silberlösung beim Sinalbinsenföl nicht so rasch eintrat, wie beim Allylsenföl. Der Verfasser hält weitere Versuche über die Auswahl der günstigsten Bedingungen und Temperaturen für den Verlauf der Reaktion für wünschenswert. Nachdem wir nun zeigen konnten, dass Sinalbinsenföl gegenüber Millons-Reagens sich genau so verhält wie ein Phenol, so wäre noch die Frage zu prüfen, ob nicht auf diese Weise eine kolorimetrische Methode für die Bestimmung des Sinalbinsenföls aufgebaut werden könnte. Vielleicht dürfte auch eine quantitative Bestimmung mittels Brom in Frage kommen. Ein Minimalgehalt für p-Oxybenzylsenföl lässt sich zur Zeit weder für Senfsamen noch für Tafelsenf aufstellen.

## XI. Myrosin, das Ferment der Senfsamen.

Bekanntlich kommt das Myrosin, dieses charakteristische Ferment, welches im Stande ist, unter gewissen Bedingungen aus den Glykosiden der Senfarten, die «Schärfe» zu erzeugen, bei den Cruciferen und den

<sup>62)</sup> Apoth.-Ztg. 1907, S. 943.



ihnen verwandten Familien vor. *W. J. Smith*<sup>63)</sup> untersuchte dann, ob dieses spaltende Ferment in den verschiedenen Cruciferensamen dasselbe sei und kam zum Schlusse, dass alle Cruciferensamen ein und dasselbe Ferment enthalten. Die verschiedene Dauer der Einwirkung resp. der Beginn der Spaltung in den verschiedenen Samen ist lediglich in der Natur der in Frage kommenden Glykoside begründet. Das Ferment von *Brassica napus* z. B., welches auf das Glykosid dieser Pflanze sehr langsam einwirkt, ruft in anderen Pflanzen eine ebenso energische Spaltung hervor, wie das in andern Senfarten enthaltene Ferment. In einer vortrefflichen Arbeit befasste sich *Guignard*<sup>64)</sup> mit dem Myrosin, und ihm verdanken wir Aufklärungen über den Zustand und über die Orte in der Pflanze, wo sich das Myrosin befindet. Von Reaktionen auf Myrosin erwähnt Guignard folgende: Salzsäure + Orcinlösung (wenige Tropfen einer wässerigen Lösung 1 + 10) färbt violett, Jod färbt goldgelb, Millons-Reagens färbt mit einem intensiv roten Tone. Der einfachste Nachweis des Myrosins ist wohl derjenige mit Millons-Reagens. *Hartwich* und *Vuillemin*<sup>65)</sup> die sich ebenfalls mit dem Myrosin befassten, erwärmten einen filtrierten wässerigen Auszug aus dem schwarzen Senf und einen solchen aus weissem Senf mit einigen Tropfen Millons-Reagens auf dem Wasserbade und machten dabei die Beobachtung, dass beide Auszüge ein verschiedenes Verhalten zeigten. Während beim ersteren Auszuge nur der Niederschlag rotbraun gefärbt war, zeigte sich beim Auszug aus weissem Senf, dass nicht nur der Niederschlag, sondern auch die überstehende Flüssigkeit eine intensiv rote Färbung annahm. Durch dieses verschiedene Verhalten aufmerksam gemacht, stellten sie Versuche mit selbst dargestelltem Ferment aus schwarzem und weissem Senf an. Ersteres färbte sich beim Erwärmen mit Millons-Reagens schön rot und die überstehende Flüssigkeit blieb farblos, während bei letzterem nicht nur der Niederschlag sich rot färbte, sondern auch die Flüssigkeit eine Rosafärbung annahm. Hieraus zogen Hartwich und Vuillemin den Schluss, dass die beiden *Fermente*, infolge ihres verschiedenen Verhaltens gegen Millons-Reagens *nicht identisch* sind, also verschieden sein müssten. Mit Recht massen die Autoren dieser Beobachtung grosse Bedeutung bei, führte doch diese Feststellung zur Ausarbeitung eines bewährten Verfahrens zum Nachweis von Verfälschungen von *Brassica nigra* mit *Sinapis alba* und *Sinapis arvensis*, welches bereits im vorhergehenden Kapitel ausführlich besprochen worden ist. Die interessante

<sup>63)</sup> Zeitschr. f. Physiologie, Bd. 12, S. 419. Zitiert nach: Die Futtermittel des Handels. Herausgeg. v. Verb. deutscher landwirtschaftl. Versuchsstationen, 1906, S. 380.

<sup>64)</sup> *L. Guignard*: Sur la localisation des principes actifs des Crucifères. Journal de Botanique 1890, S. 385, 412, 435. Zitiert nach: Die Futtermittel des Handels, S. 424.

<sup>65)</sup> Apoth.-Ztg. 1905, Bd. 20, S. 162 u. f.

*A. Vuillemin*: Beiträge zur Kenntnis der Senfsamen, Dissert. Zürich 1904.

Z. U. N. G. 1905, Bd. 10, S. 699.

*König*, III. Bd., 3. Teil, S. 8.

Beobachtung von Hartwich und Vuillemin ist noch in einer andern Hinsicht von nicht zu unterschätzender Bedeutung, wenn man in Betracht zieht, dass Verschiedenheiten der Senffermente bis jetzt von keiner Seite beobachtet wurden.

Die Beobachtungen, die wir im Verlaufe unserer Studien beim Sinalbin und seinen Spaltungsprodukten machten, führten uns aber zum Schlusse, dass obige Reaktion keinesfalls vom Ferment herrühren kann. In Anbetracht sowohl der theoretischen als auch praktischen Wichtigkeit dieses Problems haben wir auch dieses Kapitel in den Bereich unserer Arbeit einbezogen.

Zunächst wurde das Myrosin genau nach den Angaben von *Hartwich* und *Vuillemin*<sup>66)</sup> folgendermassen dargestellt: Je 250 g sowohl von gelbem als auch von schwarzem Senfpulver wurden mit dem fünffachen Volumen Wasser zu einem Brei angerührt und 24 Stunden stehen gelassen. Die durch ein Leinentuch abgepresste Flüssigkeit wurde dann noch durch Watte filtriert. Im ganzen wurden so von jeder Senfsorte ca. 1 Liter Flüssigkeit erhalten. Je 200 cm<sup>3</sup> des Filtrates beider Senfarten wurden mit 800 cm<sup>3</sup> Alkohol 95%ig versetzt und der ausgefallene, flockige Niederschlag auf einem Faltenfilter gesammelt und mit Alkohol gewaschen. Die so erhaltenen Niederschläge zeigten mit Millons-Reagens genau die Reaktion an, wie sie Hartwich und Vuillemin beschrieben haben. Daraufhin wurden die Niederschläge behufs Reinigung in Stehkolben übergeführt, mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und so lange geschüttelt, bis alle Klümpchen verschwunden waren. Die Niederschläge waren nicht mehr vollständig in Wasser löslich und die Flüssigkeiten sahen milchähnlich aus. Dieselben wurden dann weiter durch Faltenfilter filtriert, wobei klare, schwach gelbliche Filtrate resultierten, die nun nochmals mit der 4-fachen Menge Alkohol 95%ig gefällt wurden. Nachdem die Niederschläge gesammelt und mit Alkohol ausgewaschen worden waren, erfolgte das Trocknen auf einem Uhrglase an der Luft. Die zunächst zähen, kleberähnlichen Massen wurden nach einiger Zeit hart und spröde und konnten im Porzellanmörser bequem pulverisiert werden. Vom gelben Senf wurden auf diese Weise 2,2 g, vom schwarzen 2,4 g Substanz, bezogen auf 50 g Ausgangsmaterial, erhalten.

Die so gewonnenen Myrosinpulver zeigten folgende Eigenschaften:

	Myrosin	
	aus gelbem	aus schwarzem
	Senfpulver	
Mit Wasser aufgeköcht . . .	koaguliert.	
Mit CuSO <sub>4</sub> -Lösung . . . .	Fällung, wie bei Eiweisslösungen.	
Reagens Millon . . . . .	keine Färbung der Flüssigkeit Niederschlag rötlich gefärbt.	

<sup>66)</sup> Dissertation, S. 67.



Wie sich aus dieser Zusammenstellung ergibt, genügte schon eine einmalige Reinigung des nach Hartwich und Vuillemin gewonnenen Myrosins um die Reaktion Millon beim Myrosin aus weissem Senf zum Verschwinden zu bringen. Dass unsere Myrosinproben hinsichtlich fermentativen Wirkung und auch sonst in Ordnung waren, wurde durch folgende Versuche erwiesen. Je eine Probe von schwarzem und weissem Senfpulver wurden behufs Abtötung des Ferments zunächst im Trockenschrank bei  $98^{\circ} 1\frac{1}{2}$  Stunden lang erhitzt. Keine der Proben verlor durch diese Massnahme ihre fermentative Wirkung. Erst durch einstündiges Belassen der Pulver im Lufttrockenschrank, bei  $118-120^{\circ}$ , wurde die Fermentwirkung aufgehoben und die mit Wasser angerührten Proben entwickelten keine Schärfe mehr. Nun wurden die jetzt indifferenten Pulver nochmals zu einem Brei mit Wasser angerührt, der weisse Senfpulverbrei mit Myrosin aus schwarzem Senf, und derjenige aus schwarzem Senf mit Myrosin vom gelben Senf, versetzt. Schon nach ganz kurzer Zeit war beim schwarzen Senf der charakteristische Allylsenfölggeruch wahrnehmbar und beim gelben Senf der scharfe Geschmack nach einiger Zeit zu verspüren. Das Gleiche wurde konstatiert, als jede Senfart mit dem korrespondierenden Myrosin versetzt wurde. Aus dem bisherigen ergibt sich, dass hinsichtlich Wirkung die beiden Myrosine identisch waren.

Daraufhin wurde das nach Hartwich und Vuillemin aus gelbem Senfpulver isolierte Myrosin, bei welchem also die überstehende Flüssigkeit mit Reagens Millon sich rot färbte, mit Aether ausgewaschen. Das so behandelte Myrosin zeigte das oben geschilderte Verhalten gegen Millons-Reagens nicht mehr. Die aetherischen Auszüge wurden gesammelt, der Aether vorsichtig abdestilliert; der Rückstand schmeckte brennend scharf und gab mit Wasser angerührt, nach Zusatz von einigen Tropfen Millons-Reagens, die typische Rotfärbung, wie wir sie schon früher beim Sinalbinsenöl (p-Oxybenzylsenföl) beobachtet hatten. Damit war der Beweis erbracht, dass nicht die Verschiedenheit der Fermente, sondern die Anwesenheit von p-Oxybenzylsenföl das Eintreten der Rotfärbung mit Millons-Reagens verursacht hat. Dieser Befund konnte noch in folgender Weise bekräftigt werden. Die nach Hartwich und Vuillemin bei der Gewinnung des Myrosins zunächst abgepresste Flüssigkeit wurde, bevor Alkohol zugegeben worden ist, mit Aether ausgeschüttelt. Die so behandelte Flüssigkeit, die vorhin beim Erwärmen mit Millons-Reagens noch eine starke Rotfärbung gab, zeigte diese nun nicht mehr. Ebenso negativ verlief die Reaktion bei dem aus diesem gereinigten Auszuge gewonnenen Myrosin.

Zum Schlusse wurde noch das Myrosin aus gelbem Senfpulver genau nach der Vorschrift von *Will* und *Laubenheimer*<sup>67)</sup>, welche es rein erhielten, in folgender Weise dargestellt:

67) Ann. d. Chem., Bd. 199, S. 162 u. 163.



Die nach dem Abpressen des Breies vom weissen Senfpulver erhaltene filtrierte Flüssigkeit wurde mit der 4-fachen Menge Alkohol 95%ig versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit mit Eisenchlorid keine Rotfärbung ergab, ferner nicht mehr durch Chlorbarium (nach Zusatz von Wasser) gefällt und durch Ammoniak nicht mehr gelb gefärbt wurde. Der so erhaltene Niederschlag löste sich nach dieser Behandlung nur noch zum Teil in Wasser; durch Abfiltrieren vom Ungelösten erhält man eine farblose Flüssigkeit, die beim Erhitzen oder auf Zusatz von Säuren koaguliert. Versetzt man die Lösung mit Millons-Reagens, so färbt sich nur der Niederschlag rot (Eiweissreaktion), die überstehende Flüssigkeit bleibt farblos. Wird das endgültig erhaltene Myrosin, welches schön weiss aussieht mit Wasser aufgenommen und mit Millons-Reagens erwärmt, so zeigt auch hier die überstehende Flüssigkeit keine Rotfärbung. Das so isolierte Myrosin zeigte sonst normale Eigenschaften und erzeugte sowohl im schwarzen wie im weissen entfermentiertem Senfpulver die «Schärfe».

Das nach Hartwich und Vuillemin gewonnene, nur mit Alkohol gefällte Myrosin beider Senfsorten zeigte in der Farbe einen Stich ins gelbliche; nach dem Auswaschen mit Aether jedoch erhielt man immer ein rein weisses, lockeres Myrosinpulver. Hätten Hartwich und Vuillemin das von ihnen isolierte Myrosin mit Aether ausgewaschen, oder das Myrosin nach der Methode von Will und Laubenheimer rein dargestellt, so hätten sie auch niemals einen Unterschied zwischen den aus weissem und schwarzem Senf isolierten Myrosin, speziell im Verhalten gegenüber Millons-Reagens konstatieren können. Der Aether-Extrakt eines direkten wässerigen Auszuges (nach 24-stündiger Einwirkung) schmeckte brennend scharf, gab mit Millons-Reagens eine Rotfärbung und enthielt kein Myrosin. Dies konnte durch folgenden Versuch bewiesen werden. Entfermentierter schwarzer Senf wurde mit Wasser angerührt und mit einigen Tropfen des erwähnten aetherischen Auszuges verrieben. Selbst nach längerer Zeit war kein typischer Geruch des Allylsenföles wahrnehmbar. Wurden dieser Mischung jedoch nur geringe Mengen des mit Aether ausgewaschenen Myrosins aus weissem Senf zugefügt, so war schon nach kurzer Zeit der charakteristische Geruch des Allylsenföles wahrnehmbar. Da das Sinalbin und das Sinapinbisulfat in Aether unlöslich sind, so rührt die Rotfärbung mit Millons-Reagens nur vom p-Oxybenzylsenföle her und eben auf die Anwesenheit dieses Körpers ist die schöne Beobachtung von Hartwich und Vuillemin zurückzuführen. Durch diese Erkenntnis kann der Nachweis von *Sinapis arvensis* und *Sinapis alba* im Pulver des schwarzen Senfes noch in folgender Weise festgestellt werden. Senfpulver wird mit Wasser angerührt und einige Zeit stehen gelassen. Daraufhin wird mit Aether ausgezogen und der Aether abdestilliert. Der Auszug aus schwarzem Senf gibt mit Millons-Reagens nicht die geringste Verfä-

bung der Flüssigkeit, während der mit Wasser aufgenommene Aether-rückstand aus weissem Senf sich schön rosarot färbt. Es sei hier noch bemerkt, dass Sinalbin wohl infolge seiner phenolartigen Hydroxylgruppe sich ebenfalls mit Millons-Reagens rot färbt, eine Beobachtung, die übrigens schon von Vuillemin gemacht wurde. Er schreibt hierüber<sup>68)</sup>: «Das Sinalbin dagegen aus weissem Senf gab mit Millons-Reagens erwärmt, dieselbe Reaktion wie *das Ferment aus diesem Samen*, d. h. die ganze Flüssigkeit wurde rot. Ich habe mich speziell wiederholt überzeugt, dass das Sinalbin frei war von Ferment, indem ich demselben Sinigrin zusetzte und keine Entwicklung von Senföl beobachtete».

Die Autoren scheinen somit übersehen zu haben, dass das von ihnen isolierte Ferment noch p-Oxybenzylsenföl enthielt und schrieben deshalb die Reaktion mit Millons-Reagens dem Ferment zu.

## XII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Zum Schlusse fassen wir den Inhalt unserer Arbeit in den Hauptzügen wie folgt zusammen:

1. Muster von schwarzem und gelbem Senfsamen wurden nach neueren Gesichtspunkten untersucht und die Ergebnisse zusammengestellt.

2. Nach den gleichen Gesichtspunkten wurden verschiedene Senfpulver des Handels analysiert und die Resultate mit den von uns untersuchten Senfsamenproben verglichen und besprochen.

3. Senfpapiere des Handels wurden näher geprüft und dabei festgestellt, dass die zur Zeit im Verkehr befindlichen Senfpapiere speziell den Vorschriften der Ph. H. IV. nicht entsprechen.

4. Die Methode der Allylsenfölbestimmung des D. A. B. 5 wurde nachgeprüft und als sehr zweckmässig befunden. Die Aufnahme dieser Methode in die Ph. H. V. kann empfohlen werden.

5. Für die Untersuchung von Senf, Tafelsenf und anderen Senfpräparaten wird ein ausführlicher Analysengang aufgestellt und besprochen.

6. Ueber die Anfänge der Tafelsenffabrikation in der Schweiz werden einige historische Mitteilungen gemacht.

7. In zwei Tabellen werden eingehende Analysen von 40 Tafelsenfproben wiedergegeben und deren Ergebnisse behandelt.

8. Für die Beurteilung von Tafelsenf werden Vorschläge gemacht, Normen aufgestellt und begründet.

9. Proben von selbsthergestelltem fettem Senföl aus gelbem und schwarzem Senf wurden ausführlich untersucht und die Ergebnisse zusammengestellt. Zur Unterscheidung beider Oelarten werden Spezialreaktionen angegeben.

<sup>68)</sup> Dissertation, S. 70.

10. Die sogenannten «aetherischen Senföle», das Allylsenföl und das p-Oxybenzylsenföl, sowie die diesbezüglichen Glykoside werden ausführlich besprochen. Zur Kennzeichnung des p-Oxybenzylsenföles wird eine Reaktion angeführt.

11. Die Vorgänge beim Nachweis von *Sinapis alba* und *Sinapis arvensis* mittels Millons-Reagens werden an Hand dieser Befunde erläutert.

12. Die Annahme von Hartwich und Vuillemin, die Fermente des schwarzen und gelben Senfes seien verschieden, wird nicht bestätigt. Die von genannten Autoren beim Ferment aus *Sinapis alba* und *arvensis* konstatierte Rotfärbung mit Millons-Reagens konnte auf die Anwesenheit von p-Oxybenzylsenföl in dem von ihnen isolierten Myrosin zurückgeführt werden.

### Berichtigung.

Auf Seite 252, Tafel 1, Zeile 21 von oben, Kolumne rechts:

Alkalitätszahl C ist 6,0 statt 6,6 zu lesen.

Seite 253, Zeilen 10 und 11 von oben:

Mineralstoffe in HCl löslich 4,36 statt 0,54,

Mineralstoffe in HCl unlöslich 0,54 statt 4,36.

## Aus der Laboratoriumspraxis.

### Das Flicken von Platinschalen.

Von Dr. Th. von FELLEBERG.

Früher war das Auswechseln defekter Platingeräte gegen neue ohne viele Umstände möglich. Seit den Kriegsjahren ist es aber wegen der Ausfuhr- und Zollformalitäten und andern Hindernissen stets mit grossem Zeitverlust und erheblichen Kosten verbunden. Wegen eines kleinen Risses oder eines winzigen Loches wandert die Schale auf mehrere Wochen ins Ausland. Es ergibt sich daraus von selbst die Wünschbarkeit, solche kleine Defekte selbst auszubessern. Dazu eignet sich nun vorzüglich das Löten mit Gold. Ich wende diese Methode seit mehr als einem Jahre mit gutem Erfolg an und kann konstatieren, dass die Lebensdauer der Schalen dadurch ganz erheblich verlängert worden ist. Einzelne unserer Schalen weisen ein halbes Dutzend und mehr solche Lötstellen auf und sind immer noch für alle Zwecke verwendbar.

Das Löten geschieht folgendermassen: Man schlägt ein Stücklein Feingold zu einem Blech von ungefähr 0,1 mm Dicke aus und schneidet sich davon einen Streifen von etwa 0,5 mm Breite und etwas mehr als der Länge des Risses ab. Man hält nun die Schale mit dem Boden nach oben, legt das Goldstückchen genau auf die Stelle des zu flickenden