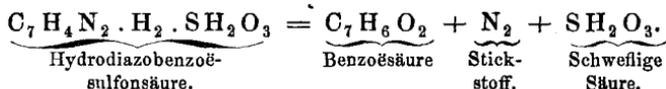


Ganz verschieden hiervon ist die Zersetzung, welche stattfindet, wenn man dieses Kaliumsalz mit starker Kalilauge kocht. Es wird nämlich dabei die Diazogruppe der Hydrodiazobenzoëlsulfonsäure unter Stickgasentwicklung geradeauf in Benzoëlsäure übergeführt, wahrscheinlich in nachstehender Weise:



448. H. Vohl: Untersuchung des Getreidemehls auf einen Gehalt an fremden Mineralsubstanzen.

(Eingegangen am 6. November.)

Das Vorkommen von Getreidemehl, welches mit Mineralsubstanzen zur Vermehrung des Gewichtes gemischt ist hat in jüngster Zeit und besonders in der Rheinprovinz und Westphalen bedeutend zugenommen. Hauptsächlich sind es Gyps, Schwerspath, Thon, (China-clay) kohlen-saurer Kalk, Silex (gepulverter Quarz), welche als Verfälschungsmittel in Anwendung kommen.

Das meiste derartig verfälschte Mehl, wird aus Holland nach jenen Provinzen importirt. Auch werden die Fälschungsmittel selbst unter einem anderen Namen von dort aus eingeführt und der Handel mit denselben hat eine erhebliche Ausdehnung erfahren.

Es ist desshalb von der grössten Wichtigkeit eine Methode zu haben, nach welcher in dem fraglichen Mehl, schnell und sicher das Vorhandensein dieser Fälschungsmittel nachgewiesen werden kann.

Die bisherige Methode durch Einäschern des Mehls die Quantität der Asche zu bestimmen und durch Analysiren der Letzteren die Qualität derselben zu ermitteln ist umständlich und zeitraubend, da man zu jeder Probe mindestens 10 bis 15 Gr. Mehl zu verbrennen hat und die Operation in Platingefässen geschehen muss, welche in den meisten Fällen eine zu geringe Capacität haben um auf einmal das ganze zu verbrennende Quantum fassen zu können und demnach ein mehrmaliges Nachfüllen nothwendig wird.

Bei polizeilichen Recherchen ist es jedoch eine Nothwendigkeit das beschlagnahmte Mehl, wovon oft 20 bis 30 verschiedene Proben vorliegen, binnen kürzester Frist d. h. binnen wenigen Tagen, oft sogar binnen wenigen Stunden zu untersuchen. Vermittelst der bisherigen Methode war dieses aber nicht möglich.

Da ich häufig in der Lage war und noch bin an einem Tage eine grosse Anzahl verschiedener Mehlsorten untersuchen zu müssen, so habe ich durch vielfache Versuche eine Methode ermittelt, nach welcher es möglich ist bequem binnen 10 bis 15 Minuten eine dera-tige

Verfälschung des Mehls mit Sicherheit qualitativ nachzuweisen, welches vorab, bezüglich der zu ergreifenden polizeilichen Maassregeln, vollständig genügt.

Das betreffende Verfahren beruht auf der Verbrennung des zu untersuchenden Mehls durch Verpuffung mit reinem (schwefelsäurefreiem) Kalisalpeter. Ein geringer Chlorgehalt schadet nicht, weil die Roggen- und Weizenasche stets einen mehr oder minder grossen Chlorgehalt zeigt und es auf die Bestimmung desselben nicht ankommt¹⁾.

Bei dieser Verpuffung bildet sich selbstverständlich kohlen-saures Kali, welches bei der bedeutend hohen Temperatur, die mit dieser energischen Verbrennung verbunden ist, die dem Mehle beigemischten schwefelsaure Erden und Thonsilicate vollständig aufschliesst.

Wird reines Roggen- oder Weizenmehl mit dem doppelten Gewicht gepulvertem Kalisalpeter innig gemischt und das Gemisch in einem geräumigen Platintiegel oder grossen Platinschale zur Verpuffung gebracht, so resultirt eine Schmelze, welche keine Spur Kohle enthält und nach dem Erkalten ein mehr oder minder schwach gelblich grüne Farbe besitzt. Letztere rührt von einem der Getreideasche nie fehlenden Mangangehalt her.

Diese Schmelze löst sich bei reinem Mehl fast vollständig in destillirtem Wasser; nur einige Flocken bleiben ungelöst zurück und trüben schwach die Lösung.

Das Filtrat dieser Lösung entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt neben Kohlensäure erhebliche Mengen von salpetriger Säure; eine Trübung, welche durch Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet, tritt bei reinem Weizen- und Roggenmehl niemals ein. Findet anfänglich der Neutralisation eine derartige Ausscheidung statt, welche im Ueberschuss der Säure wieder gelöst wird, so deutet dieses auf eine Verunreinigung mit einem Silicate oder mit Silex.

Setzt man zu dem angesäuerten Filtrat einige Tropfen Chlorbariumlösung, so bleibt die Flüssigkeit im Anfange klar, erst nach einiger Zeit wird sie schwach opalisirend getrübt, durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt. Der Gehalt an Schwefelsäure in der Asche

¹⁾ Die Angabe von R. Fresenius, (Dr. Pompejus Al. Bolley, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen, II. Aufl., pag. 411), dass die Roggen- und Weizenasche niemals Chlorverbindungen enthalte, und dass das Vorkommen derselben in der Asche eine Verunreinigung des betreffenden Mehls mit Leguminosenmehl bekunden, ist unrichtig und giebt zu höchst nachtheiligen Täuschungen Veranlassung. Ich habe bei der Untersuchung von circa 300 verschiedenen Roggen- und Weizenmehlproben stets einen Chlorgehalt, in nicht gerade unerheblicher Menge, nachweisen können, obgleich der angewandte Kalisalpeter vollständig chlorfrei war.

von reinem Roggen- oder Weizenmehl ist demnach ein äusserst geringer.

Nach Th. May und G. Ogston (Jahresb. v. J. v. Liebig und Herm. Kopp, Band II, Tabelle D zu pag. 656) enthält der Roggen (ganzes Korn) durchschnittlich 1,6 pCt. Asche und in dieser sind 0,17 pCt. Schwefelsäure enthalten. Es kommen demnach auf 100 Roggen nur 0,0027 pCt. Schwefelsäure; der Weizen (das ganze Korn) enthält nach ihnen durchschnittlich 1,96 pCt. Asche in welcher 0,2 pCt. Schwefelsäure vorhanden sind. Demnach kommen auf 100 Weizen nur 0,0039 pCt. Schwefelsäure.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Getreidemehls beträgt durchschnittlich 12 pCt. und es berechnet sich der Schwefelsäuregehalt demnach für das Roggenmehl zu 0,0023 und für das Weizenmehl zu 0,0034 pCt. Wenn man also zu der Untersuchung nur 10 Gr. Mehl anwendet, so können diese im Maximum beim Roggen 0,00023 und beim Weizen 0,00034 Gr. Schwefelsäure enthalten.

Da May und Ogston zur Bestimmung der Asche, resp. der Schwefelsäure im Roggen und Weizen, das Samenkorn mit den Hülsen (Kleien) verwandten, so ist der für das Mehl berechnete geringe Schwefelsäuregehalt offenbar zu hoch gegriffen und müsste der verhältnissmässig hohe Schwefelsäuregehalt der Kleienasche in Abzug gebracht werden.

Da nun eine jede Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt, welche die Flüssigkeit mehr wie opalisirend trübt, auf eine Vermischung mit schwefelsauren Erden schliessen lässt, so ist es einleuchtend, warum der zur Verwendung kommende Kalisalpeter absolut schwefelsäurefrei sein muss.

Setzt man zu einem Theil der mit Salzsäure angesäuerten Schmelzelösung Ammoniak im Ueberschuss, so bleibt die Flüssigkeit bei reinem Mehl vollständig klar. Tritt eine Trübung ein, so deutet dieses auf eine Beimischung einer Thonerdeverbindung hin. Eine solche Trübung ist aber, selbst bei einem hohen Gehalt an Thonverbindungen in dem fraglichen Mehl nur unbedeutend.

Der aus der Schmelzelösung abfiltrirte Niederschlag löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt nach Zusatz von Chlorammonium und überschüssigem Ammoniak einen bräunlichen, flockigen Niederschlag von Phosphaten; nach längerer Zeit bedecken sich die Glaswandungen mit einer krystallinischen Ausscheidung von phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia.

Giebt die salzsaure Lösung des Niederschlags mit Gypslösung einen Niederschlag, so deutet dieses auf das Vorhandensein von Schwerspath im Mehle. Entsteht in dem von den Phosphaten erhaltenen Filtrat durch oxalsaures Ammoniak eine weisse Fällung, so

enthielt das Mehl eine Zumischung von Kalksalzen (Gyps oder kohlen-saurem Kalk).

Aus dem Vorhergehenden ist der Gang, den man bei der Untersuchung eines Mehls einzuschlagen hat, leicht ersichtlich.

Zum qualitativen Nachweis verfährt man folgendermassen. Es werden mindestens 10 Gr. des fraglichen Mehls mit 20 Gr. Kalisal-peter innig gemischt und ein Theil der Mischung z. B. ein Theelöffel voll in eine geräumige Platinschale oder einen geräumigen Platintiegel gegeben. Denselben stellt man auf ein Lampenstativ und ent-zündet das Gemisch mit einem glühenden Draht. (Die Entzündung durch Erhitzen von Aussen einzuleiten ist nicht ratsam indem da-durch ein Herausschleudern der glühenden Masse hervorgerufen wird). Nach der Verpuffung setzt man eine neue Portion des Gemisches zu und verfährt so weiter, bis die ganze Mischung verpufft ist. Selbst-verständlich muss vor einem neuen Zusatz jedesmal die Verpuffung der vorigen Portion stattgefunden haben. Bei dieser Operation findet stets ein mehr oder minder starkes Verspritzen der glühenden Masse statt, wesshalb man sich davor schützen muss; auch ist der dabei auftretende starke Rauch belästigend, wesshalb die Verpuffung ent-weder im Freien oder unter einem gutziehenden Rauchfang vorzu-nehmen ist.

Diese Methode, welche zum qualitativen Nachweis vortrefflich ist, eignet sich wegen des erheblichen Verlustes durch Verspritzen nicht zu quantitativen Bestimmungen.

Soll eine quantitative Beestimmung gemacht werden, so muss man das fragliche Mehl ausser mit dem doppelten Gewichte Kalisal-peter noch mit dem fünffachen Gewichte kohlen-saurem Kali-Natron mischen und das Gemisch, nachdem man es in einem geräumigen Platintiegel mit destillirtem Wasser befeuchtet hat, im Wasserbade trocknen. Durch den Zusatz von kohlen-saurem Kali-Natron wird die Verpuffung sehr verlangsamt und durch das Befeuchten mit Wasser und nach-herige Trocknen wird eine feste, compacte Masse gebildet, die ein sofortiges Entzünden der ganzen Masse nicht zulässt und ein all-mäliges Verbrennen bedingt. Man bringt nun den Platintiegel mit dem Gemisch bedeckt in einen grösseren Platin- oder Eisentiegel, bedeckt denselben und erhitzt vom Boden aus bis dass die Entzündung im Platintiegel stattgefunden hat.

Nach dem Erkalten wird die Bestimmung der einzelnen Substan-zen je nach dem Ergebniss der qualitativen Prüfung bewerkstelligt.

Nach dieser Methode würde noch $\frac{1}{10}$ pCt. dieser Mineralverfälschungen mit grosser Sicherheit nachgewiesen.

Man kann annehmen, dass eine Verunreinigung des Mehles bis zu 1 pCt. wohl nur eine zufällige ist, dass jedoch ein höherer Pro-centsatz eine gefliessentliche Zumischung annehmen lässt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass die Verpuffung niemals in Porcellantiegeln vorgenommen werden darf, weil sonst die Schmelze stets kieselsäure- und thonerdehaltig wird. Ausserdem sind Porcellantiegel bei der heftigen und schnellen Temperaturerhöhung gewöhnlich dem Springen unterworfen; im äussersten Falle kann ein Schmiedeeisentiegel den Platintiegel ersetzen.

Ferner hat man bei der Probenahme aus den Säcken oder Fässern darauf zu achten, dass in den meisten Fällen die oberste Schicht aus gutem, ungefälschten Mehl besteht und erst im zweiten Drittel des Sackes oder des Fasses die Mischung beginnt. Man muss demnach bei verdächtiger Waare aus verschiedenen Höhen Proben ziehen, was bei Fässern leicht durch Anbohren und bei Säcken durch Einschnitte geschehen kann.

Cöln, 20. September 1876.

449. H. Vohl: Vorläufige Notiz, die Kohlensäure-Quellen des Kyll-Thales in der Eifel betreffend.

Die Wichtigkeit der natürlichen Quellen reiner Kohlensäure für die Technik veranlasst mich die Industriellen auf das Vorkommen bedeutender Kohlensäure-Quellen in der Eifel aufmerksam zu machen.

Berzüglich des Reichthums an Kohlensäure-Quellen ist das Kyll-Thal in der Eifel dem Brohl-Thale würdig zur Seite zu stellen.

Besonders ist es die Strecke des Kyll-Thales von Hillesheim bis unterhalb Deusborn, welche überaus reich an Mineralquellen und Gasexhalationen ist.

Zu den bemerkenswerthesten Fundorten sind die nachgenannten zu zählen.

Zwischen Hillesheim und Gerolstein, seitlich auf dem rechten Ufer des alten Kyllbettes finden sich allenthalben Kohlensäure-Exhalationen; namentlich sind die sehr reichen Kohlensäurequellen am Fusse der Kasselburg zu erwähnen, zu deren Fassung man jetzt übergeht.

Auch in der Umgegend von Gerolstein kann man an vielen Stellen die Entwicklung von Kohlensäure wahrnehmen. Zwischen Gerolstein und der Eisenbahn befindet sich in einer Wiese an dem Wege zum Bahnhof ein alkalischer Sauerling, in dessen Wasser ich spectral-analytisch Lithion nachgewiesen habe. Das Wasser soll sich jedoch zur Versendung nicht eignen, wesshalb der Brunnen sozusagen verwaorlost ist.

Bezüglich dieser Kohlensäure-Quellen verdient die Umgegend von Hillesheim und Gerolstein einer genaueren Untersuchung.

Das reichlichste Vorkommen dieser Kohlensäureexhalationen findet sich jedoch zu Birresborn und dessen Umgebung auf beiden Ufern