zur Lichtquelle zu wenden. Die Reaktion tritt sehr rasch ein und ist äußerst scharf. Solche vorher indifferenten oder negativ heliotropischen Tiere sammeln sich z. B. auf Zusatz von einigen cem kohlensäurehaltigen Wassers in einem dichten Haufen auf der Lichtseite des Gefäßes. Stellt man den Versuch bei Tieren an, die schon vorher positiv heliotropisch waren, so verstärkt die Säure oder der Alkohol den schon bestehenden positiven Heliotropismus. Verf. benutzte diese Umwandlung negativ heliotropischer Tiere in positiv heliotropische, um einige Aufschlüsse über die relative Wirksamkeit der Alkohole und Säuren homologer Reihen zu erlangen. Die Versuche mit Alkohol ergaben, daß mit Ausnahme des Amylalkohols jeder folgende Alkohol etwa dreimal so wirksam ist als der vorausgehende. Auf diese Gesetzmäßigkeit hat bereits J. Traube aufmerksam gemacht. Die Versuche mit Säuren zeigten, daß ihre Wirksamkeit bis zu 100-mal so groß ist wie die der Alkohole und daß eine Zunahme der Wirksamkeit der Säuren mit der Zunahme der Zahl der Kohlenstoffatome stattfindet; die Traube'sche Zahl gilt für die Säuren nicht.

Max Müller.

Max Schottelius: Die Bedeutung der Darmbakterien für die Ernährung
III. (Arch. Hygiene 1908, 67, 177—208.)

R. Staehelin: Untersuchungen über vegetarische Diät mit besonderer Berücksichtigung des Nervensystems, der Blutzirkulation und der Diurese. (Zeitschr. Biologie 1907, [NF] 31, 199—282.)

Karl Kißkalt: Untersuchungen über das Mittagessen in verschiedenen Wirtschaften Berlins. (Arch. Hygiene 1908, 66, 244—272.)

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

A. Giltay und J. J. Blanksma: Titrimetrische und polarimetrische Methoden zur Bestimmung der Stärke. (Chem. Weekbl. 1909, 6, 459—480 u. Pharm. Weekbl. 1909, 46, 689 bis 710). — Verff. unterscheiden bei den Methoden zur Bestimmung der Stärke, zwei Gruppen. Bei der ersten wird die Stärke zu Glykose hydrolisiert, welche entweder gewichtsanalytisch oder polarimetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden kann. Bei der zweiten Gruppe wird die Stärke gelöst, entweder als solche oder als hochmolekulare Spaltungsprodukte und zwar durch Einwirkung von Ätzalkalien, starke anorganische Säuren oder Wasserstoffsuperoxyd. In einer derartigen Lösung kann die Stärke polarimetrisch oder durch Wägung bestimmt werden. — Bei der Hydrolyse der Stärke zu Glykose darf weder zu kurz noch zu lange mit Säure erhitzt werden, weil im ersten Falle die Hydrolyse eine unvollständige ist, und im zweiten Falle ein Teil der gebildeten Glykose weiter zerlegt werden kann. Andererseits kann die entstandene Glykose scharf und bequem bestimmt werden. — Der Abbau der Stärke zu hochmolekularen, in Wasser oder Säure löslichen Körpern verläuft viel glatter als die Hydrolyse; es besteht hierbei jedoch der Übelstand, daß man eine Lösung von unbekannten chemischen Substanzen vor sich hat und daß geringe Abweichungen in der Arbeitsmethode das Resultat der Bestimmung erheblich beeinflussen können. — Bei den Stärkebestimmungen ist überdies Rücksicht zu nehmen auf die Anwesenheit von löslichen Kohlenhydraten, welche jedoch gesondert bestimmt werden können, weiter auf die Pentosane, welche durch dieselben Agentien wie die Stärke abgebaut werden und welche ungleich viel schwieriger bestimmt werden können. Auch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Cellulose durch kräftige chemische Agentien (z. B. starke Säuren) gelöst werden kann, und schließlich ist zu berücksichtigen, daß die Eiweißstoffe bei der Hydrolyse geringe Mengen reduzierender Substanzen liefern können und unter Einfluss von Säuren optisch aktive Stoffe, welche das Resultat der polarimetrischen Bestimmung beeinträchtigen. — Weil es unmöglich ist, ganz reine Stärke herzustellen und eine völlig einwandfreie Stärkebestimmungsmethode zur Zeit nicht besteht, ermittelten Verff. den Stärkegehalt von möglichst reinen Stärke-

sorten durch Bestimmung der sonstigen Bestandteile und Abzug dieser von Hundert. Die also erhaltenen Zahlen wurden als höchstwahrscheinlicher Stärkegehalt angenommen und damit die Ergebnisse der nachzuprüfenden Methoden verglichen. — 1. Methode von Sachsse. Das Resultat wird beeinflusst durch die Anwesenheit von löslichen Kohlenhydraten (welche gesondert zu bestimmen sind) und von Pentosanen. Weil aus letzteren beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht Furfurol entsteht, ist es fraglich, ob sie bei der Stärkehydrolyse quantitativ in Pentosen umgesetzt werden und ob man berechtigt ist, den aus einer Pentosanbestimmung ermittelten theoretischen Reduktionswert der Pentosen als Korrektur in Abzug zu bringen. — Außerdem liefern auch die Eiweißsubstanzen bei der Hydrolyse reduzierende Spaltungsprodukte. So fanden Verff., daß 60 mg völlig stärkefreies Glutin nach Inversion nach Sachsse einen 6,3 mg Stärke entsprechenden Reduktionswert aufwiesen. — Auch gibt die Sachsse'sche Methode um etwa 5 % zu niedrige Resultate, weil bei der Hydrolyse zwar keine Stärke ungelöst bleibt, aber beim dreistündigen Kochen ein Teil der Glykose zerlegt wird durch Bildung von Humussubstanzen. — Auch die Methode von Märcker (Dingler's Polytech. Journ. 1887, 283) ist mit dem durch die Anwesenheit von Eiweißstoffen veranlaßten Fehler behaftet. Obgleich dieses Verfahren für das einwandfreieste gilt, ergab es dennoch um 1,4 bis 3 % niedrigere Zahlen, als bei der Rest-Analyse erhalten wurden. — Die Methode von Gschwendner (Chem.-Ztg. 1906, 30, 761) ist keine exakte Stärkebestimmung, sondern eine Bestimmung der gesamten vergärbaren Kohlenhydrate. Dadurch, daß man den Gehalt an löslichen Kohlenhydraten in Abzug bringt, kann man jedoch auch den Stärkegehalt (einschließlich Pentosane) nach diesem Verfahren ermitteln. Ein Fehler der Methode ist die Fällung mit größeren Mengen Bleiessig, weil durch den gebildeten Niederschlag auch Zucker mitgerissen wird. Die von Gschwendner angegebene Korrektur ist daher wahrscheinlich fehlerhaft. Nach Verff. wäre statt Bleiessig besser Phosphorwolframsäure zu verwenden. Auch erscheint es zweifelhaft, ob die Stärke quantitativ in Glykose umgesetzt wird, weil Gschwendner zwar Resultate erhielt, welche mit den nach der Märcker'schen Methode ermittelten stimmten, aber auch letztere Methode ist nicht einwandfrei; überdies arbeitete Gschwendner nur mit Maismehl. — Durch die von Parow und Neumann angegebenen Abänderungen der vorigen Methode (Zeitschr. f. Spiritusind. 1908, 31, 51) werden diese Einwendungen nicht aufgehoben. Auch wird durch die Erhöhung des Säuregehaltes ein Abbau der Glykose veranlaßt. So fanden Verff., daß bei einer während vier Stunden fortgesetzten Erhitzung die Drehung um 20 % niedriger war, als nach einer einstündigen Erwärmung. Daß die Hydrolyse nach einer Stunde anscheinend eine vollständige ist, ist also nur darauf zurückzuführen, daß der Fehler, welcher durch die weitere Spaltung der Glykose veranlaßt wird, durch die gleichzeitige Bildung von starkdrehenden, unvollständig hydrolysierten Abbauprodukten der Stärke ausgeglichen wird. — Auch von Schubert (Mitt. der Chem.-techn. Vers.-stat. f. Rübenzucker 1909, 4, 17—30) wurde eine Abänderung der Gschwendner'schen Methode vorgeschlagen. Als Abbauflüssigkeit benutzt er eine Lösung von 10 % Kochsalz und 1 % Salzsäure, mit welcher die Stärke während fünf Stunden im Wasserbade erhitzt wird. Ein Klären der Flüssigkeit, welche nach einigen Stunden polarisiert wird, ist unnötig. Mit dieser Methode erhielten Verff. bei Verwendung von reinen Stärkemehlen sehr günstige Ergebnisse. Es stellte sich aber heraus, daß man durch Titration in der nach Schubert hergestellten Glykose-Lösung niedrigere Werte bekommt, als durch Polarisation. Wie aus dem Versuchen der Verff. hervorgeht, ist diese Tatsache zurückzuführen auf eine unvollständige Umsetzung der Stärke in Glykose. Es entstehen auch hier hochmolekulare Verbindungen, deren Drehung zwar der theoretischen Glykosemenge entspricht, deren Reduktionsvermögen aber niedriger ist. — Auch der Einfluß der Eiweißsubstanzen ist ein beträchtlicher. Verff.

fanden, daß für jedes Prozent Eiweiß (Glutin) das Ergebnis der polarimetrischen Stärkebestimmung nach Schubert um $\frac{3}{4}\%$ erniedrigt wird. Durch Behandlung der Flüssigkeit mit Phosphorwolframsäure (5 ccm einer 8% -igen Lösung), welche auf die Drehung der Kohlenhydratlösung ohne Einfluß ist, konnten Verff. diesen Fehler ausschalten. — Auch durch die Anwesenheit von Pentosanen wird ein Fehler veranlaßt, dessen Korrektur nur durch eine gesonderte Pentosanbestimmung möglich ist. Bei der Kohlenhydratbestimmung in getrocknetem Brotpulver versagte die Schubert'sche Methode; der Stärkegehalt wurde um etwa 8% zu niedrig gefunden. Möglich ist es, daß hier, ebenso wie bei den übrigen Polarisationsmethoden, an eine ungenügend feine Verteilung des Brotpulvers gedacht werden muß. — Bei der Nachprüfung der Methode von Lintner (Polarisation der Lösung der Stärke in 25% -iger Salzsäure nach Klärung mit Phosphorwolframsäure) empfanden Verff. dieselben Schwierigkeiten. In reinen Stärkemehlen wurden günstige, in Brotpulver um $3\text{--}4\%$ zu niedrige Zahlen erhalten. — Die ältere von Ewers veröffentlichte Methode (Lösen der Stärke in Eissessig auf dem Wasserbade während 20 Minuten und überdies 6 Minuten nach Zusatz von $2\frac{1}{2}\%$ -iger Salzsäure) bewährte sich besser als die später veröffentlichte neue Methode (15 Minuten langes Erhitzen im Wasserbade mit $0,4\text{--}1\%$ Salzsäure und Klären mit Phosphorwolframsäure). Namentlich bei Reis- und Weizenstärke blieb beim letzteren Verfahren ein beträchtlicher Teil ungelöst. Auch die ältere Methode von Ewers, mit welcher in reinen Stärkemehlen ziemlich gute Zahlen erhalten wurden, versagte wieder bei Brotpulver (etwa 4% zu niedrig). — Wenglein (*Z.* 1908, **16**, 509 u. 755) löst die mit Wasser angeriebene Stärke mit 77% -iger Schwefelsäure und polarisiert nach Klärung mit Phosphorwolframsäure. Der Gebrauch dieses Klärmittels erwies sich hier aber als unzulässig, weil durch Zusatz derselben ein Niederschlag entsteht und die Lösung nach dem Filtrieren eine beträchtlich niedrigere Polarisation aufweist. Auch bei Verwendung von möglichst wenig Phosphorwolframsäure ist die Übereinstimmung der Werte für die spezifische Drehung der verschiedenen Stärkearten unbefriedigend. Zur Bestimmung der wahren Stärke ist auch hier eine Korrektur für den Einfluß der löslichen Kohlenhydrate unumgänglich. — Die Methode von Pellet-Métillon (Lösen der Stärke mittels einer $0,5\%$ -igen Salicylsäurelösung bei $110^{\circ}\text{--}115^{\circ}$ (*Annal. chim. analyt. et appl.* 1908, **13**, 9) erwies sich als sehr unbefriedigend. Die Lösung der Stärke war eine unvollständige und die Flüssigkeit war auch nach der Klärung mit Phosphorwolframsäure ungenügend klar. — Auch die Methoden von Telle (*Annal. chim. analyt.* 1908, **13**, 144; *Z.* 1908, **16**, 695) und Wolff (*Zeitschr. f. Spiritusindustrie* 1908, **31**, 137) wurden von Verff. nachgeprüft. Für die spezifische Drehung der Kartoffelstärke fanden Verff. nach Telle 195° (Telle 194°) nach der Methode von Wolff, (Lösen der Stärke in Wasserstoffsuperoxyd), welche wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit gerühmt wird, 185° , was also ungefähr mit den nach Ewers gefundenen Werten stimmt. — Das von Reichard (*Zeitschr. f. ges. Brauw.* 1908, **31**, 4) empfohlene Verfahren (Lösen der Stärke durch gelindes Erwärmen mit Formalin, ist von Verff. nicht nachgeprüft. Die Stärke soll sich zwar leicht lösen, aber das Formalin beeinflusst die Drehung. — Auf Grund ihrer ausführlichen Untersuchungen sind Verff. der Ansicht, daß unter den titrimetrischen Methoden zur Bestimmung der Stärke die von Sachsse am meisten zu empfehlen sei. Erwünscht wäre es, für diese Methode den Feinheitsgrad der stärkehaltigen Materiales, die Konzentration der Säure, Temperatur und Dauer der Erhitzung zu vereinbaren. Auch ist die Genauigkeit der Methode noch zu erhöhen durch Abzug der Korrekturen für Eiweißstoffe und Pentosane und für den Verlust bei dem Stärkeabbau. — Aus den bekannten polarimetrischen Bestimmungsmethoden vermögen Verff. noch keine Auswahl zu treffen. *J. J. van Eck.*

P. C. den Herder: Bemerkungen über die Bestimmungen von Kohlenhydraten in Nahrungsmitteln. (*Pharm. Weekbl.* 1909, **46**, 1306)

bis 1312.) — Bei der Kohlenhydratbestimmung in Nahrungsmitteln findet man nach der Methode von Sachsse namentlich in zuckerhaltigen Substanzen zu niedrige Werte infolge Zersetzung des Zuckers durch das längere Kochen mit Säure. Man kann diesen Fehler umgehen durch gesonderte Bestimmung der verschiedenen Kohlenhydrate. Liegt neben Stärke nur Zucker vor, so wird die fein zerriebene Substanz mit kaltem Wasser extrahiert, im Filtrate der Zucker nach Inversion nach Clerget bestimmt und im unlöslichen Teile die Stärke nach der Inversion durch zwei- bis dreistündiges Kochen mit 2% Salzsäure. — Bei Gegenwart von Dextrin oder löslicher Stärke wird ebenfalls zuerst mit Wasser extrahiert, im Filtrate das Dextrin und die lösliche Stärke durch Präzipitieren mit Alkohol von den echten Zuckerarten getrennt und nach dreistündiger Inversion mit 2%-iger Salzsäure für sich bestimmt. Mit diesem Verfahren erhielt Verf. bei der Analyse von verschiedenen Nahrungsmitteln sehr günstige Resultate. — Bisweilen aber bleibt, auch wenn man die Kohlenhydrate gesondert bestimmt, die Summe der ermittelten Prozentzahlen für Wasser, Asche, Eiweiß, Fett und Kohlenhydrate beträchtlich unter 100, namentlich bei Substanzen, deren wässrige Extrakte erhebliche Differenzen aufweisen zwischen dem Gehalt an Trockensubstanz und an Glykose. — Zum Teil ist dieser Fehler zurückzuführen auf die Anwesenheit von Stoffen, welche bei den üblichen Bestimmungen nicht berücksichtigt werden, zum Teil auf die fehlerhafte Umrechnung des Stickstoffgehaltes auf Eiweißgehalt durch Multiplizieren mit 6,25. Letztere Zahl ist nur ein Mittelwert, welcher mit dem wirklichen Stickstoffgehalt der Eiweißsubstanzen nicht immer stimmt. Endlich kann auch durch die Gegenwart von viel organischen Salzen, welche bei der Veraschung als Carbonate zurückbleiben, ein Defizit veranlaßt werden.

J. J. van Eck.

Carl L. Alsberg: Beiträge zur Kenntnis der Guajac-Reaktion. (Archiv. f. experim. Pathol. 1908, Suppl.-Bd., 39—53.) — Verf. konnte durch seine Versuche feststellen, daß vollkommen eisen- und chlorfreies Kupfersulfat Guajaclösung, selbst bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht bläut, daß dagegen Kupferchlorid eine Bläunung herbeiführt. Weitere Untersuchungen zeigten, daß eine ganze Reihe von Chloriden der Metalle das Guajac entweder direkt oder mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd bläuen, während die entsprechenden Sulfate, Phosphate und Nitrate, mit Ausnahme derjenigen des Eisens und des Kobaltes, dies nicht zu tun vermögen. Durch die Ergebnisse der Untersuchungen neigt Verf. zu der Annahme, daß das Hämoglobin die Guajaconsäure bläut, weil es in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd Eisen abspaltet. Letzteres bläut die Säure entweder direkt oder indirekt durch Katalyse oder Oxydation. Extrakte oder Gewebe, die Blut enthalten, dürfen daher nicht mittels der Guajacprobe auf Peroxydase geprüft werden. Verf. erklärt die Guajacreaktion für äußerst unzuverlässig zum Nachweis von Oxydasen und Peroxydasen, weil durch irgend ein Agens wie z. B. Eisen, Kupfer, Chlor, Mangan katalytische Vorgänge eingeleitet werden können.

Max Müller.

Friedrich Tretzel: Ein empfindliches Ammoniakreagens. (Pharmaz. Ztg. 1909, 54, 568.) — Eine Vorschrift zur Herstellung von Neßler's Reagens.

Wilhelm Sutthoff: Zur Kenntnis der sog. stickstofffreien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln. (Inaugural-Dissertation Münster 1909, 61 S.) — Vergl. diese Zeitschrift 1910, 19, 177.

W. Lenz: Ein Universalextraktionsapparat. (Apoth.-Ztg. 1909, 24, 374—375.)

Mehle und Backwaren.

Th. B. Osborne und F. W. Heyl: Die Hydrolyse des Vicilins der Erbse (*Pisum sativum*). (Journ. of. Biol. Chemistry 1908, 5, 187—195.) — Bei der