Über Kaffeeersatz aus gebrannten Spargelbeeren.

Von

Dr. Gg. Schroeter.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungsamte der Stadt Halberstadt.

[Eingegangen am 8. Oktober 1916.]

Unter den zahlreichen von uns untersuchten Kaffee-Ersatzmitteln erhielten wir eine Probe, die sich als aus gebrannten Spargelbeeren hergestellt kennzeichnete, ein Ersatzmittel, welches unseres Wissens wenig oder gar nicht bekannt sein dürfte.

Das Produkt zeigte in fein gemahlenem Zustande große Ähnlichkeit mit Bohnenkaffee, besaß auffallend kaffeeartigen Geruch und Geschmack und lieferte ein angenehmes, schwach süßliches, nicht bitteres Getränk.

Die chemische Untersuchung ergab im Durchschnitt mehrerer gut übereinstimmender Analysen folgende Zahlen:

Wasser	6,82 %
Stickstoff-Substanz.	17,50 %
Ätherextrakt	8,63 %
Wasserextrakt	32,69 %
Kupfer reduzierende Stoffe (als Invertzucker in dem invertierten Wasserextrakt bestimmt)	8,80 %
Mineralstoffe	4,69 %

Bis auf den fehlenden Coffeingehalt und den hohen Gehalt an kupferreduzierenden Stoffen hat der Ersatz in seiner chemischen Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit verschiedenen Sorten gebrannten echten Bohnenkaffees.

Das Lupenbild verrät sofort, daß es sich um eine gebrannte, gemahlene Beerenfrucht handelt.

Der morphologische Bau der Pflanzenteile ist durch das Rösten nicht wesentlich verändert. Bei der Aufhellung der feinst gemahlenden Bruchstückchen durch Ammoniak, Kalilauge oder Chloralhydrat ist ein Vergleich mit den Gewebselementen frischer Spargelbeeren im mikroskopischen Bilde sehr leicht möglich.

Die Entwürfe zur Festsetzung über Lebensmittel verbieten Kaffee-Ersatzstoffe und Kaffee-Zusatzstoffe, die unter Verwendung solcher Pflanzenteile oder Stoffe hergestellt sind, deren Unschädlichkeit für den Menschen nicht festgestellt ist. Unsere Untersuchungen und Versuche haben gesundheitsschädliche Stoffe in dem Kaffeeersatz nicht nachweisen können.

Referate.

Allgemeine analytische Methoden und Apparate.

A. Schulze: Zur Winkler'schen titrimetrischen Ammoniakbestimmungsmethode. (Mitteil. Kgl. Landesanstalt f. Wasserhygiene 1914, 18, 87—90.) — L. W. Winkler hat auf Grund von Versuchen vorgeschlagen, bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl das Ammoniak nicht in titrierte und abge-

messene Säure, wie es üblich ist, abzudestillieren, sondern als Vorlage einfach beliebige Mengen einer Borsäurelösung zu verwenden. Das in die Borsäure eintretende Ammoniak wird vollständig in Form von Ammoniumborat gebunden. Borsäurelösungen haben infolge des geringen Säurecharakters der Borsäure aber nur eine so geringe Wasserstoffionenkonzentration, daß dadurch die Indikatoren Methylorange und Congorot nicht nennenswert beeinflußt werden. Man kann daher nach der Destillation in der Borsäurelösung das gebundene Ammoniak mit den genannten Indikatoren direkt titrieren. — Diese wichtige Vereinfachung der Stickstoffbestimmung hat Verf. nachgeprüft. Die Versuche erstreckten sich auf Abwässer verschiedener Herkunft, meist häusliche und städtische Abwässer, die sowohl nach der bisherigen Methode als auch nach der Winkler'schen Modifikation der Stickstoffbestimmung unterworfen wurden. Es ergab sich, daß die Übereinstimmung zwischen der neuen und der alten Methode eine vorzügliche war. — Die Vorteile der neuen Methode erblickt Verf. in folgenden vier Punkten: 1. Das überdestillierte Ammoniak wird direkt titriert und nicht durch eine Resttitration bestimmt, bei welcher doch immer eine Fehlerquelle mehr vorhanden ist. — 2. Man braucht nicht zwei, sondern nur eine titrierte Lösung vorrätig zu halten. — 3. Die $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure ist lange Zeit haltbar, während man den Titer der bei der bisherigen Methode verwendeten Natronlauge wegen deren Veränderlichkeit von Zeit zu Zeit nachprüfen muß. — 4. Man kann größere Mengen Ammoniak destillieren, ohne befürchten zu müssen, daß die in der Vorlage enthaltene Säuremenge zur Bindung des Ammoniaks nicht ausreicht.

J. Tillmans.

E. Bernard: Beiträge zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nach L. W. Winkler. (Landw. Vers.-Stat. 1915, 86, 331—337.) — Zur Untersuchung gelangten die allgemein bekannten Kraftfuttermittel, wie Raps-, Sonnenblumensamen-, Kürbis-, Sesamkuchen usw., außerdem einige Nebenprodukte der Mühlenindustrie, wie z. B. Weizen-, Roggenkleie, Reisfuttermehl, Maismehl usw. Zur Bestimmung des Stickstoffs benutzte Verf. die durch Wilfarth modifizierte Kjeldahl'sche Methode. Es wurden 2 g des feingemahlten Futtermittels auf die übliche Weise aufgeschlossen und die ganze Menge zur Destillation in einem Apparat mit Wasserkühlung verwendet. Die Bestimmungen wurden parallel durchgeführt, und zwar je zwei nach dem üblichen Kjeldahl'schen Verfahren und je zwei Bestimmungen nach der Winkler'schen Methode, bei welcher man das Ammoniak mit Salzsäure unmittelbar titriert. Als Indicator gebrauchte Verf. Methylorange. Schwankt der Rohproteingehalt zwischen 20 und 40% und demgemäß die vorhandene Ammoniakmenge zwischen 0,08 bis 0,15 g, wie dies bei Raps-, Sonnenblumensamenkuchen usw. der Fall ist, so genügen 100 ccm einer 5%-igen Borsäurelösung als Vorlage, beträgt jedoch der Rohproteingehalt mehr als 40%, wie dies bei Sesam-, Kürbis-, Erdnußkuchen u. dgl. der Fall ist, so sind 125 ccm der 5%-igen Borsäurelösung zu verwenden. Nach den Versuchsergebnissen des Verf.'s kommt die Abänderung Winkler's der ursprünglichen Kjeldahl'schen Methode an Genauigkeit völlig gleich, ist ihr aber praktisch überlegen, da sie bei weniger Arbeit rascher zum Ziele führt und auch eine Fehlerquelle ausschließt, indem das beim Zurücktitrieren nötige quantitative Abmessen der Absorptionssäure ausgeschaltet wird.

P. Neumann.

Ferdinand Pilz: Die Bestimmungen des Ammoniaks nach der Borsäuremethode. (Zeitschr. landw. Versuchsw. Österreich 1915, 18, 55—57.) — Zur Prüfung der Genauigkeit der von L. W. Winkler (Z. 1915, 30, 102) empfohlenen Methode wurden Vergleiche zwischen dieser und der gebräuchlichen ausgeführt. Aus den Versuchen des Verf.'s geht hervor, daß die Borsäuremethode richtige Resultate gibt, wenn die Vorlagen gut gekühlt werden. Die Borsäuremethode ist aber teurer als das gebräuchliche Verfahren.

P. Neumann.

L. Lewin: Eine Farbenreaktion auf Eiweißkörper. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1913, **46**, 1796—1798.) — Eine Lösung von Triformoxim ($\text{H}_2\text{C}:\text{N} \cdot \text{OH}$)₃ (Trioximinomethylen Kahlbaum) von 0,1—0,15 g:100 g roher Schwefelsäure (66° Bé) gibt bei der Berührung bzw. dem Schütteln mit gelösten Eiweißkörpern eine violette Färbung, die sich lange unverändert hält. Dieses Verhalten zeigen Eialbumin, Serumalbumin, Casein, Pepton (Witte), Papain, Nucleoproteide u. a. m. Die Reaktion erfolgt noch deutlich, wenn man eine 0,1 %ige Lösung des Triformoxims in Schwefelsäure zu 1 bis 2 ccm einer 0,05 %igen wässrigen Eialbuminlösung hinzufügt. Eine noch auf weißem Hintergrund erkennbare violette Färbung tritt sogar noch bei Verwendung einer 0,02 %igen Eiereiweißlösung ein. Die gleichen Empfindlichkeitsgrenzen gelten u. a. für Pepton. Die Spuren Eiweiß, die der menschliche Speichel enthält, lassen sich, selbst wenn man den Speichel noch verdünnt, mit dem Reagens deutlich nachweisen. Die violette Lösung läßt in genügender Konzentration spektroskopisch einen ziemlich gut begrenzten Absorptionsstreifen erkennen, der bei $\lambda = 536 \mu$ liegt. Die Violettfärbung und der Absorptionsstreifen verschwinden beim Hinzufügen eines Krystalls von Kaliumnitrat oder einiger Tropfen Salpetersäure oder von Hydrochinon. Die Reaktion tritt nicht ein, wenn man das Triformoxim in reiner Schwefelsäure von 1,84 löst. Es scheint, als ob der Gehalt der rohen Schwefelsäure an Selen und an Arsen den positiven Ausfall der Violettfärbung bedingt. — Das Reagens versagt gänzlich in bezug auf Leim. — Es lag nahe festzustellen, wie sich eine Lösung des Paraformaldehyds in Schwefelsäure zu den genannten gelösten Eiweißstoffen verhält. Die Versuche ergaben, daß auch damit eine Violettfärbung eintritt, jedoch ist die Reaktion weniger empfindlich als die mit Triformoxim. Eine ähnliche Reaktion wie mit Eiweißkörpern tritt mit Indol ein. Schon in einer Lösung winziger Mengen davon entsteht unter Abscheidung von dunklen Körnchen sowohl mit dem in reiner als auch mit dem in unreiner Schwefelsäure gelösten Triformoxim bzw. Paraformaldehyd eine sehr bald schmutzig werdende, aber lange bestehen bleibende Violettfärbung. Auf Tyrosin reagiert mit Grünfärbung nur das in reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöste Paraformaldehyd-, nicht das Triformoxim-Reagens.

Max Müller.

H. Labbé und R. Maguin: Beitrag zum Studium der Bedingungen für die Eiweißfällung durch Pikrinsäure. (Compt. rend. 1913, **156**, 1415 bis 1417.) — Zur vollständigen Fällung von Eiweiß aus wässriger Lösung ist ein ziemlich beträchtlicher Überschuß von Pikrinsäure erforderlich. Für wachsende Mengen Albumin bei gleicher Menge Pikrinsäure liegen die gefundenen Werte auf einer Kurve. Bezeichnet man mit K den Säuregrad der Esbach'schen Pikrinsäurelösung in ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge und mit Q den des Filtrats nach der Eiweißfällung, so ist im allgemeinen $Q - K$ der Menge der adsorbierten oder gebundenen Pikrinsäure proportional. Die Werte für die Eiweißmengen x sind zwischen 0,8 und 2,6 g, als Funktion von

y ($= Q - K$), ausgedrückt durch die Formel $x = \frac{76,08}{18,24 - y} - 4$. Die Kurve ist

den sogenannten Adsorptionskurven analog. In allen Fällen handelt es sich um einen durch Waschen mit Wasser dissoziierbaren Komplex Albumin-Pikrinsäure. Für die Praxis haben die Verf. eine Tabelle aufgestellt, aus der man die Werte für x unmittelbar entnehmen kann.

G. Sonntag.

R. M. Chapin: Eine praktische Methode zur Bereitung trockener in Wasser löslicher Stärke zum Gebrauch als Indicator. (Journ. Industr. and Engin. Chem. 1914, **6**, 649—650.) — Verf. hat nach folgender Methode eine für Jodtitrationen sehr geeignete, in kaltem Wasser leicht lösliche Stärke erhalten: In einen 5-Liter-Rundkolben mit langem Hals bringt man 400 g Kartoffelstärke,

2300 ccm destilliertes Wasser und zuletzt 80 ccm N.-Salzsäure. Der Kolben wird tüchtig geschüttelt, bis die Stärke benetzt und fein verteilt ist. Man bringt den Kolben in ein lebhaft siedendes Wasserbad so, daß der Hals in einem Winkel von 45° geneigt ist, und hält die Flüssigkeit zunächst in Bewegung; beim Heißwerden bildet die Stärke eine gelatineartige Masse, die sich nach etwa 7 Minuten verflüssigt; wenn dieser Punkt erreicht ist, stülpt man über den Flaschenhals ein Becherglas und läßt den Kolben so lange im Wasserbade, bis die Flüssigkeit keine Klumpen von gelatinierter Stärke zeigt, was in etwa $1\text{--}1\frac{1}{2}$ Stunden der Fall ist; während dieser Zeit schüttelt man den Inhalt ab und zu um. Man kühlt nunmehr schnell auf etwa 50° ab und setzt konzentriertes Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und hierauf 800 ccm 95 $\frac{0}{100}$ -igen Alkohol hinzu, schüttelt gut durch, läßt einen Augenblick stehen, damit die Luftblasen entweichen können, und gießt dann durch ein Koliertuch. Die 40— 45° warme Lösung läßt man in mehreren dünnen Strahlen unter stetem Umrühren in 4 Liter 95 $\frac{0}{100}$ -igen Alkohol fließen. Man läßt mindestens 48 Stunden stehen, dekantiert die Hauptmenge des Alkohols, den Rest filtriert man durch eine Siebplatte mit aufgelegtem Filter, wäscht lange und gründlich mit 95 $\frac{0}{100}$ -igem Alkohol aus. Die Reste des Alkohols entfernt man mit Hilfe der Saugpumpe unter Verwendung eines Buchner'schen Trichters und läßt danach an einem mäßig warmen Platze trocknen. Das erhaltene Produkt ist eine feinpulverige Masse, die beim Befeuhten mit Wasser oder verdünntem Alkohol zu einer hornartigen Masse erstarrt, eine kleine Menge des Pulvers löst sich dagegen sehr leicht in einer größeren Menge kalten Wassers. Die Stärke muß trocken aufbewahrt werden.

R. Strohecker.

J. Pritzker: Die Berechnung des Invertzuckergehaltes im Weine aus dem gewogenen Kupferoxydul resp. Kupfer. (Mitt. Lebensm.-Unters. u. Hyg., veröffentl. v. Schweizer. Gesundheitsamt 1915, 6, 62—65.) — Nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuche liest man den der gefundenen Kupferoxydulmenge entsprechenden Invertzuckergehalt direkt aus der von von Fellenberg angegebenen Tabelle ab (Mitt. Lebensm.-Unters. u. Hyg., veröffentl. v. Schweizer. Gesundheitsamt 1913, 4, 370). Verf. zeigt nun, daß die Invertzuckermenge auf einfache Weise und schnell aus dem gewogenen Kupferoxydul berechnet werden kann und zwar nach folgender Formel: Kupferoxydulmenge $\times 18 =$ g Invertzucker. Um die Rechnung auch schnell im Kopfe ausführen zu können, multipliziert man die Oxydulmenge mit 20 und subtrahiert $\frac{1}{10}$. Die auf diese Weise gefundenen Invertzuckerwerte stimmen mit den aus der Tabelle abgelesenen Zahlen bis zu einer Kupferoxydulmenge von 200 mg gut überein. Kommt nicht das Kupferoxydul sondern das reduzierte Kupfer zur Wägung, so lautet die Formel: Kupfermenge (g) $\times 20 =$ g Invertzucker.

R. Strohecker.

C. Cassel: Über eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Stärke. (Zeitschr. Spirit.-Ind. 1912, 35, 591—592; Chem. Eng. and the Works Chem. 1911, 1, 68.) — Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß die Stärke beim Erhitzen mit einer wässerigen Salicylsäurelösung leicht in Lösung geht. Man verfährt in folgender Weise: 0,5 g gereinigte Stärke werden am Rückflußkühler mit 100 ccm Wasser und 0,5 g Salicylsäure $\frac{3}{4}$ Stunden gekocht. Zur abgekochten Lösung gibt man 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Natronlauge und füllt auf 500 ccm auf. 200 ccm dieser Lösung werden zum Liter aufgefüllt, sodaß also jedes ccm 0,2 mg Stärke enthält. Diese Lösung dient als Vergleichsflüssigkeit. Andererseits werden 0,5 g der zu untersuchenden Substanz am Rückflußkühler 3 Stunden mit 100 ccm Wasser und 0,5 g Salicylsäure erhitzt. Man filtriert rasch über poröses Porzellan und wäscht mit heißem Wasser aus, fügt 30 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure hinzu, kühlt ab und füllt zum Liter auf. 5 ccm dieser Lösung werden auf 100 ccm aufgefüllt; zur weiteren Untersuchung werden 50 ccm genommen. Zur Vergleichslösung und der zu

untersuchenden setzt man je 3 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Salzsäure und je 1 ccm verdünnte Jodjodkaliumlösung hinzu und vergleicht die beiden Proben in Neßler-Gläsern. *P. Neumann.*

L. de Vilmorin und F. Levallois: Über die Hydrolyse der Lävulosane und ihre Anwendung auf die Pflanzenanalyse. (Bull. Soc. Chim. France 1913, [4], **13**, 684—691.) — In dieser ersten Mitteilung berichten Verff. über ihre Untersuchungen der Verfahren zur Hydrolyse des Inulins. Schwefelsäure und Oxalsäure liefern ungleiche Ergebnisse, sodaß sie für ein analytisches Verfahren nicht in Betracht kommen können. Essigsäure eignet sich gut bei Temperaturen zwischen 80 und 100°, besonders bei 80°, in Konzentrationen von 3 bis 10%, aber schon bei 100° sind die Ergebnisse um ungefähr 1% zu hoch. Sie hat den Nachteil, große Mengen zu erfordern, die nachher die Bestimmung der reduzierenden Zucker ungünstig beeinflussen, und die Inversion erfolgt etwas langsam. Verff. schlagen vor, Sulfo-salicylsäure anzuwenden, die in geringen Konzentrationen (0,72 bis höchstens 4,3 g im Liter) und bei Temperaturen zwischen 80 und 100° gleichmäßige Ergebnisse liefert und die nachfolgende Bestimmung der reduzierenden Zucker durch Fehling'sche Lösung nicht beeinflusst. *G. Sonntag.*

E. Miyake: Eine Verbesserung der Methode zur Bestimmung von Galaktan. (Journ. of the College of Agricult. Tohoku Univ. 1912, **4**, 337—345; Chem. Zentrbl. 1913, I, 465—466.) — Da die vom Verbands der amtlichen Agrikulturchemiker der Vereinigten Staaten benutzte Methode zur Bestimmung von Galaktan mit Hilfe der Schleimsäure unzuverlässige Resultate gibt, hat Verf. einige Abänderungen getroffen und empfiehlt nachstehende Ausführung: Die zu untersuchende Substanz wird mit Äther extrahiert und der Rückstand mit 60 ccm Salpetersäure (Spez. Gew. 1,15) wie üblich auf dem Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft. Nach dem Eindampfen wird sofort heiß filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird wieder auf $\frac{1}{3}$ des Volumens der ursprünglichen Lösung eingedampft, 24 Stunden stehen gelassen, mit 10 ccm Wasser versetzt und wieder 24 Stunden oder länger stehen gelassen. Die auskristallisierte Schleimsäure wird abfiltriert, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Reinigung der Schleimsäure mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat ist unnötig. Die Menge der zur Analyse benutzten Substanz richtet sich nach ihrem Galaktangehalt. Bei einem Galaktangehalt unter 16% der Trockenmasse benutzt man etwa 3 g, bei einem höheren Galaktangehalt entsprechend weniger. Bei einem geringfügigen Galaktangehalt muß das Filtrat auf $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft werden und eventuell mehrere Tage stehen bleiben. Zur Berechnung des Galaktans benutzt Verf. den üblichen Faktor 1,33. *P. Neumann.*

A. Bellet: Neues Verfahren zur Bestimmung der Milchsäure. (Bull. Soc. Chim. France 1913, [4], **13**, 565—572.) — Bei der Bestimmung der Milchsäure in organischen Stoffen bieten sich drei Schwierigkeiten dar: Die schnelle und vollständige Ausfällung der Eiweißstoffe, das Ausziehen mit Äther und die Bestimmung selbst. Das Ausfällen des Eiweißes erfolgt am besten mit dem Patein-Dufau'schen Reagens. Für das Auslaugen mit Äther wird die vom Eiweiß befreite und neutralisierte Lösung auf dem Wasserbade zum Sirup eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, mit trockenem Natriumsulfat und Sand verrieben, in eine Papierhülle gebracht und drei Stunden lang im Soxhlet'schen Apparat ausgezogen. Um zu bewirken, daß der Äther tropfenweise abläuft, hat Verf. den Boden des Soxhlet'schen Apparats durchbohrt und darunter im Rohr einen Hahn angebracht. In weniger als drei Stunden sind 99 bis 100% der Milchsäure ausgezogen; die ätherische Lösung enthält außerdem vorhandene Bernsteinsäure, β -Oxybuttersäure, Oxalsäure u. a. Das Gemisch wird nach Abdampfen des Äthers in Wasser gelöst. Zur Bestimmung der

Milchsäure wird die Lösung mit 1,5 %iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, dadurch die Milchsäure in Acetaldehyd übergeführt, der in alkalische Silberlösung geleitet und aus der Menge des reduzierten Silbers bestimmt wird. Durch die Permanganatlösung wird β -Oxybuttersäure in Aceton, Oxalsäure in Kohlensäure umgewandelt, Bernsteinsäure nicht angegriffen. Es ist wichtig, zur Vermeidung weitergehender Oxydation den Aldehyd schnell aus der Permanganatlösung auszutreiben. Hierzu hat Verf. eine besondere Vorrichtung angegeben: Ein Kolben von 500 ccm Rauminhalt, in den die Milchsäurelösung übergeführt wird, ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen; die eine Durchbohrung trägt ein Luftzuführungsrohr, die zweite eine Bürette mit der 1,5 %igen Permanganatlösung, die dritte ein Ableitungsrohr, das mit einem absteigenden Kühler versehen in einen Silberlösung (in 500 ccm 15 g Silbernitrat, 150 g Ammoniak und 100 ccm Natronlauge) enthaltenden Zylinder reicht, der mit einem zweiten, ebenfalls Silberlösung enthaltenden Zylinder in Verbindung steht. Der letzte trägt einen Rückflußkühler, der mit der Luftpumpe verbunden ist. Die im Kolben befindliche Milchsäurelösung (200 ccm) wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und zum Sieden gebracht. Dann läßt man unter schwachem Luftdurchsaugen die Permanganatlösung tropfenweise, sodaß nach jedem einfallenden Tropfen die Entfärbung abgewartet wird, zufließen, bis die Rosafärbung bestehen bleibt, läßt noch zwei bis drei Minuten kochen, stellt die Luftpumpe ab, wäscht darauf die Kühler mit wenig Wasser aus und filtriert nach etwa 30 Minuten den Inhalt der beiden Zylinder durch ein aus zwei abwechselnden Schichten von Glaswolle und Asbest hergestelltes Filter. Im Filtrat wird das nicht reduzierte Silber nach Carpentier-Volhard bestimmt. Nach diesem Verfahren läßt sich die Milchsäure in vergorenen Flüssigkeiten, in Blut, Harn und anderen Ausscheidungen mit großer Genauigkeit bestimmen.

G. Sonntag.

J. A. Mandel und C. Neuberg: Über einen einfachen Nachweis von kleinen Mengen Glycerin sowie von Alkoholen und Säuren der Kohlenhydratreihe. (Biochem. Zeitschr. 1915, 71, 214—218.) — 2 bis 3 ccm einer 1 %igen oder 1 %igen Lösung von Glycerin in Wasser werden mit genau 3 Tropfen (= 0,12 ccm) N.-Natriumhypochlorit versetzt und eine Minute gekocht. Dann fügt man abermals 3 Tropfen N.-Natriumhypochlorit hinzu und läßt wiederum eine Minute lang sieden. Zu der noch heißen Lösung gibt man 3 Tropfen gewöhnliche Salzsäure ($D = 1,124$) und kocht 30 bis 60 Sekunden zur Zerstörung etwa noch vorhandenen Hypochlorits bzw. zur Austreibung des Halogens, wobei eine völlig farblose Flüssigkeit entstehen muß. Dann versetzt man mit der gleichen Menge rauchender Salzsäure und einer kleinen Messerspitze Orcin. Beim Kochen färbt sich die Mischung violett oder grünblau. Sie zeigt direkt einen Absorptionsstreifen, der meist sehr viel deutlicher nach Ausschüttelung mit reinem Amylalkohol zutage tritt, wobei eine eingetretene Ausscheidung sich löst. Der Absorptionsstreifen liegt im Gelb, der Amylalkoholauszug ist bei richtiger Ausführung blaugrün gefärbt. Es kommen auch gelbbraune Farbtöne vor; beweisend ist nur der typische Streifen. Analog dem Glycerin verhält sich das gebundene Glycerin, das Verf. in Form von glycerinphosphorsaurem Calcium geprüft haben. Die 1- und 0,1 %ige Lösung des Salzes gibt nach Hypochloritbehandlung (2 mal je 3 Tropfen) eine schöne Reaktion mit Salzsäure und Orcin. — Auch die Homologen des Glycerins sowie deren Carbonsäuren reagieren zum Teil ebenso oder ähnlich mit Hypochlorit-Orcin. In 1 %iger Lösung geben folgende Alkohole bei gleicher Behandlung mit Hypochlorit eine reduzierende Lösung und mit Orcin eine positive Farbprobe: Erythrit, Adonit, l-Arabit, d-Mannit, d-Sorbit, Dulcit. — Dagegen liefert Äthylenglykol nur bei Oxydation seiner 1 %igen Lösung mit 3 Tropfen Hypochlorit eine Lösung, die sich mit Orcin in salzsaurer Lösung färbt. 6 Tropfen oxydieren zu orcinnegativen Körpern.

Kräftig positiv reagieren die Hexonsäuren, die in Form der Salze oder in freiem Zustande verwendet werden können; offenbar findet ein Abbau zu Pentosen statt. Verff. prüften mit positivem Erfolge die 1- und 0,1 %-igen Lösungen von d-glykon-saurem Calcium, d-Mannonsäurelacton, d-galactonsaurem Cadmium. Auch d-Glykosaminsäure reagiert positiv. Von den Hexosen reagieren positiv nach Hypochloritbehandlung: d-Glykose, d-Mannose und d-Galactose; ebenso verhält sich d-Glykosamin-Chlorhydrat. Die Färbung des Amylalkoholauszuges ist manchmal mehr olivenbraun, doch ist ein typischer Absorptionsstreifen wahrnehmbar, wahrscheinlich herrührend von Abbauprodukten der Zucker.

Max Müller.

M. Korsakoff: Untersuchungen über die Verfahren zur Bestimmung der Saponine. (Compt. rend. 1912, **15**, 844—846.) — Verf. weist nach, daß das gebräuchliche Verfahren (Baryt-Magnesiummethode) zur Bestimmung der Saponine in den Pflanzen ungenaue Ergebnisse liefert, und schlägt ein neues Verfahren vor. Dieses beruht darauf, daß die Saponine mit Magnesiumoxyd unbeständige Verbindungen bilden, daß sie in 80 %-igem heißen Alkohol löslich, in einem Gemisch von Alkohol-Äther unlöslich sind und daß sie durch Hydrolyse in Sapogenin übergehen. Zur Bestimmung zieht Verf. das trockene Pflanzenpulver mit 60 %-igem heißem Alkohol wiederholt aus, filtriert, destilliert den Alkohol ab und dampft den Rückstand mit Magnesiumoxyd zur Trockene ein. Hierauf wird die Masse gepulvert, mit 80 %-igem siedendem Alkohol ausgezogen, filtriert und mit Äther ausgefällt. Der Saponinniederschlag wird in 3 %-iger Schwefelsäure gelöst, die Lösung hierauf im Einschlußrohr auf 105° eine Stunde erhitzt. Das abgeschiedene Sapogenin wird bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst, dieser verdampft und der Rückstand gewogen.

Max Müller.

P. Freundler: Über die Bestimmung des Phosphors im Lecithin. (Bull. Soc. Chim. France 1912, [4] **11**, 1041—1043.) — Als einfaches und ausreichend genaues Verfahren wird folgendes empfohlen: 2—3 g Lecithin erhitzt man mit 50 ccm rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade 2—3 Stunden lang. Dann fügt man 25—30 ccm Wasser und 25—35 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat in Teilmengen von etwa 1 g hinzu. Wenn die Flüssigkeit mehrere Minuten violett gefärbt bleibt, ist die Oxydation beendet. Man verdünnt auf 150—200 ccm, löst das ausgeschiedene Mangansuperoxyd mit Hilfe von Natriumnitrit auf, dampft bis zum Sirup ein, nimmt mit 60—80 ccm Wasser auf und fällt in üblicher Weise mit Molybdänlösung.

G. Sonntag.

R. C. Collison: Anorganischer Phosphor in pflanzlichen Stoffen. Ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung. (Journ. of Biol. Chem. 1912, **12**, 65—72.) — Verf. hat sein früher angegebenes Verfahren, bei dem die Substanz zunächst mit verdünnter Säure ausgezogen und hierauf mit Magnesiummischung gefällt wird, in der Weise abgeändert, daß er jetzt diese Operation völlig fortläßt und die Substanz sofort mit Säurealkohol behandelt, wodurch eine Trennung der Phosphate von den Phytaten herbeigeführt wird. Durch diese Abänderung des Verfahrens wird Zeit gespart, außerdem wird auch eine bakterielle oder enzymatische Spaltung organischer Phosphorverbindungen verhindert. Die Ergebnisse nach dem Verfahren sind konstant; zugesetzter anorganischer Phosphor wurde in allen Fällen quantitativ wiedergewonnen.

Max Müller.

J. A. Mandel und C. Neuberg: Über ein einfaches Verfahren zur Erkennung und Bestimmung von Metalloiden in organischen Verbindungen. (Biochem. Zeitschr. 1915, **71**, 196—213.) — Starkes Wasserstoff-superoxyd (15 gew.-%-iges von Merck) vermag in Gegenwart von Eisensalz (Ferri-

nitrat, Ferrosulfat, Ferrochlorid) organische Verbindungen derartig katalytisch zu verbrennen, daß in ihnen enthaltene Metalloide frei werden. Die Reaktion verläuft beim Erwärmen in wenigen Augenblicken in solchem Umfange, daß der qualitative Nachweis allgemein auf diesem Wege erbracht werden kann. Verbindungen, die in Wasser oder verdünnten Säuren unlöslich sind, werden in Eisessig gelöst oder suspendiert. So werden Phosphor in Phosphorsäure, Arsen in Arsensäure, Schwefel und Selen in Schwefelsäure bezw. Selensäure übergeführt. Auch Halogene lassen sich nachweisen, wenn man dem Oxydationsgemisch Silbernitrat zusetzt; es fällt dann Halogensilber aus. Auch die quantitative Bestimmung der in organischer Bindung vorhandenen Metalloide läßt sich in vielen Fällen mit dem gleichen Verfahren ausführen. Substanzen, die in Wasser oder verdünnten Säuren unlöslich sind, können auch in alkalischer, am besten in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsupperoxyd derartig oxydiert werden, daß das in ihnen enthaltene Metalloid in die höchste Oxydationsstufe übergeführt wird. Verbindungen, die in wässrigen Lösungen unlöslich sind, können in eisessigsaurer Lösung zur Analyse gelangen. *Maz Müller.*

Ilcilio Guareschi: Neue Beobachtungen über meine neue charakteristische und sehr scharfe Reaktion auf Brom. (*Atti Acc. Scienze Torino* 1913, 48, 11 Seiten.) — Nach Versuchen des Verf.'s geben außer Fuchsin und Hofmann's Violett noch zahlreiche andere Farbstoffe nach dem Entfärben mit schwefliger Säure charakteristische Färbungen mit Brom, z. B. Methylviolett B extra (blaurot), Methylviolett rötlich (intensiv violett), Krystallviolett (gelber Niederschlag, der durch überschüssiges Brom über Grün in Blau übergeht) sowie Indigo. Letztere Reaktion ist jedoch nicht dem Brom allein eigen, sondern wird auch durch Sauerstoff ausgelöst. — Das Fuchsinreagens eignet sich ebenfalls zum Nachweis von Hypobromiten, deren verdünnte Lösungen nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf Zusatz des Reagens je nach Konzentration sich blau färben oder einen rotvioletten Niederschlag abscheiden. — Labil gebundenes Brom organischer Verbindungen reagiert in der Wärme mit Fuchsinreagens unter Bildung des bekannten tiefblauvioletten Farbstoffes. Desgleichen gelingt mit ihm der Nachweis, ob stabilere organische Bromverbindungen bei höheren Temperaturen Brom abscheiden. Verf. hat seine Methode auch zum Beweise der Zersetzung von Bromat durch Jod im Sinne der Gleichung $\text{KBrO}_3 + \text{J} = \text{KJO}_3 + \text{Br}$ sowie zum Nachweis der Umsetzung von Bromiden und Jod in hoher Hitze benutzt. *C. Grimme.*

H. S. Bailey: Eine handliche Form einer Wägebürette. (*Journ. Industr. and Engin. Chem.* 1914, 6, 941.) — Verf. beschreibt eine neue Form einer Wägebürette, die ohne weiteres auf die Schale einer analytischen Wage gestellt werden kann. Ihre Konstruktion erhellt aus nebenstehender Abbildung. Der Fuß dient sowohl als Basis für die Bürette als auch als Auffanggefäß für die Tropfen, die möglicherweise aus der Spitze A austreten können. G_1 und G_2 sind Glasschliffe, S ist ein Glasstab, der beim Auslaufen in die Höhe gehoben wird. Der Glasstab muß die Austrittsöffnung A dicht verschließen. *R. Strohecker.*

Cas. Strzyzowski: Über Mikrofiltration mittels der Zentrifugalkraft. (*Österr. Chem.-Ztg.* 1913, 16, 123–124.)

E. Schwinger: Ein Schmelzpunktbestimmungsapparat für hohe Temperaturen. (*Monatsh. Chem.* 1913, 34, 977–979; *Chem. Zentrbl.* 1913, II, 1189.)

G. Delattre: Neuer Apparat für die Destillation des Ammoniaks bei der Kjeldahl-Methode. (*Annal. chim. analyt.* 1913, 18, 223–224.)