Endosperm, dasselbe ist von langovaler bis walzenförmiger Gestalt (Fig. 12, 1), auf der einen Seite gewölbt, auf der anderen flach oder wenig eingebuchtet, so daß der Querschnitt nierenförmig sein kann (Fig. 12, 2). Am einen Ende befindet sich eine

Fig. 12.

unregelmäßige Höhlung, in der sich der Keimling befunden hat. Das einzelne Korn ist durchschnittlich 2,5 mm lang, weißlich, halb durchscheinend. Im ganzen hat die Ware einen schwach rötlichen Farbenton. Sie besteht ausschließlich aus dünnwandigem, stärkeführendem Parenchym. Die Körner der Stärke sind zusammengesetzt, ähnlich denen des Hafers,

durchschnittlich 21 μ groß (Fig. 12, 3). Die Teilkörnchen messen 2,1–7,3 μ , sie sind meist kantig und lassen in der Mitte häufig einen rundlichen oder etwas gestreckten Nabel erkennen (Fig. 12, 4).

Zum Borsäure-Nachweis.

Von

Dr. O. v. Spindler in Zürich.

Das Interesse am Nachweise der Borsäure scheint in letzter Zeit außerordentlich zugenommen zu haben, während lange Jahre hindurch nur verhältnismäßig spärliche Angaben kritischer Natur über die gebräuchlichen Reaktionen auf diesen Körper in der Literatur zu finden waren. Vor einiger Zeit habe ich eine Arbeit über den qualitativen und quantitativen Nachweis der Borsäure veröffentlicht¹⁾, welche sich hauptsächlich mit dem Methylalkohol-Verfahren beschäftigt und demselben Bedürfnisse nach Klarheit über diesen Gegenstand entsprang, welchem verschiedene andere fast gleichzeitige Veröffentlichungen von anderer Seite Ausdruck geben.

Zwei neuerdings in dieser Zeitschrift erschienene Arbeiten von A. Goske²⁾ und O. Mezger³⁾ veranlassen mich, mit einigen Worten auf meine Befunde zurückzukommen.

A. Goske ändert die Kurkuma-Reaktion in der Weise ab, daß er die Flüssigkeit in Streifen Kurkumapapier durch Kapillarität in die Höhe steigen läßt und so an der Grenze der Durchfeuchtung eine Zone erhält, welche die Reaktion in verstärkter Form zur Anschauung bringt. Dieser Gedanke erscheint im Prinzip ausgezeichnet, es wäre aber auch wünschenswert, zu wissen, ob und in welchem Maße die Gegenwart anderer Körper in diesem Falle die Reaktion beeinflussen kann. Von

¹⁾ Chem.-Ztg. 1905, 29, 566.

²⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 242.

³⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 243.

besonderer Bedeutung erscheint der Umstand, daß Goske die Beobachtung Hebebrand's betreffend den Borsäuregehalt zahlreicher Kochsalzproben bestätigen kann.

O. Mezger kommt im allgemeinen zu denselben Ergebnissen wie ich, sowohl was die Ausführung wie die Empfindlichkeit des Methylalkohol-Verfahrens anbetrifft; er kommt aber zu dem Schlusse, daß es in jedem Falle vorzuziehen sei, eine möglichst vollständige Veresterung der Borsäure herbeizuführen, weil dadurch die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht und das Ergebnis sicherer werde. Zu diesem Zwecke läßt er die Substanz mit Natriumkarbonat veraschen und unterwirft den Rückstand mit Methylalkohol der Veresterung bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.

Dieses Verfahren hat Mezger sehr gute Ergebnisse geliefert; es ist aber theoretisch nicht einwandfrei.

Ich habe in meiner Veröffentlichung darauf hingewiesen, daß Äthyl- und Methylchlorid, welche ebenfalls die Flamme grün färben, Veranlassung zu Irrtümern geben können. Fast alle Aschen aber und vor allem Wurstaschen enthalten große Mengen Natriumchlorid und es ist sehr wohl denkbar, daß sich gerade unter den von Mezger angegebenen Bedingungen Chlormethyl bilden könnte. Solche selbst entfernte Möglichkeiten aber sind jedenfalls grundsätzlich auszuschalten, solange der Verlauf der Reaktionen im einen oder anderen Sinne nicht vollständig kontrollierbar ist.

Auf einen anderen Punkt wurde ich von Herrn Professor Kreis in Basel aufmerksam gemacht, der eine von mir früher gemachte Beobachtung erklärt. Ich fand wiederholt in der Asche von fetthaltigen Körpern merklich weniger Borsäure als ich dem betreffenden Körper zugesetzt hatte und schrieb dies noch nicht auffindbaren Mängeln des Titrationsverfahrens zu. Herr Professor Kreis jedoch hat beobachtet, daß fetthaltige Substanzen bei Gegenwart von Borsäure grün brennen, d. h. daß Borsäure sich verflüchtigt, vielleicht in Glycerinverbindung. Bestätigt sich diese Beobachtung allgemein, so würde das Veraschen derartigen Materials zum Nachweise kleiner Mengen Borsäure überhaupt erst nach der Entfettung zulässig sein.

Die höchste Empfindlichkeit des Methylalkohol-Verfahrens wird auch meiner Ansicht nach durch möglichste Veresterung der Borsäure erzielt. Ich habe selbst bereits vorgeschlagen, den mit der zu prüfenden Substanz versetzten Methylalkohol zu erwärmen, den Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure aber absichtlich wegen der möglichen Bildung von Chlormethyl vermieden.

Meine Bemerkungen über die Möglichkeit der Verflüchtigung von Borsäure mit dem Methylalkohol ohne Veresterung waren rein theoretischer Natur und geben übrigens deutlich meine Ansicht zu erkennen, daß wahrscheinlich Ester neben nicht veresterter Borsäure sich verflüchtigt. Wie der Vorgang wirklich verläuft, ist zunächst ohne ganz eingehende Untersuchungen nicht zu entscheiden, auch für den in Rede stehenden Gegenstand von untergeordneter Bedeutung.

Eines dagegen ist zu überlegen, ob nämlich die höchsterreichbare Empfindlichkeit der Reaktion insbesondere für den Nahrungsmittelchemiker nötig oder auch nur wünschenswert ist.

A. Goske und A. Hebebrand finden in zahlreichen Kochsalzproben Borsäure in verhältnismäßig beträchtlichen Mengen. Damit würde der qualitative Nachweis kleinster Mengen Borsäure in gesalzenen Nahrungsmitteln jede Bedeutung verlieren und erst die quantitative Bestimmung Anhaltspunkte über die Zulässigkeit einer gefundenen Menge Borsäure geben. Undenkbar wäre es daher nicht, durch einen zu

bestimmenden Wassergehalt des Methylalkohols die Empfindlichkeit der Reaktion auf einen bestimmten Grad herabzudrücken.

Ich habe mittels des von mir vorgeschlagenen Verfahrens 1 mg Borsäure in 10 g Wurst scharf und leicht nachgewiesen, indem ich die Substanz mit 4—5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) zerrieb und direkt in den Methylalkohol warf, durch welchen ich Leuchtgas streichen ließ. Es ist dies eine Empfindlichkeit, die in Anbetracht der oben erwähnten Tatsachen weit mehr als genügend ist, dabei aber das zeitraubende und Verluste ermöglichende Veraschen umgeht. Sogar $\frac{1}{10}$ mg gab

noch unter den gleichen Bedingungen eine schwache Reaktion, ein Beweis, daß das von mir vorgeschlagene Verfahren auch hinsichtlich seiner Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig läßt. Auch habe ich auf Grund von ausführlichen Versuchen die Menge der anzuwendenden Fleischproben auf höchstens etwa 10 g festgesetzt, um nicht unnötig Wasser zuzuführen.

Die Vermischung der in Wurst vorhandenen Feuchtigkeit mit dem Methylalkohol geht langsam vor sich, das Gewebe hält das Wasser ziemlich fest gebunden. Die Borsäure dagegen, welche ja nur zum geringsten Teil in Lösung vorhanden sein dürfte, ist als Pulver beigemischt und wird daher sehr rasch gelöst, was daraus hervorgeht, daß die Flammenfärbung bei Gegenwart schon einiger Milligramme fast augenblicklich auftritt.

Fig. 13.

Ein neuer Apparat zum Borsäure-Nachweis.

Meine längere Zeit währende tägliche Beschäftigung mit der Methylalkohol-Wasserstoff-Methode ließ mich gewisse Nachteile in der gewöhnlichen Art der Ausführung empfinden, denen durch Vereinfachung der Apparatur abzuhelpen war. Daß der Wasserstoff entbehrlich ist und durch

Leuchtgas ersetzt werden kann, ist schon früher von mir erwähnt und auch Rose hat schon in seiner ersten Veröffentlichung darauf hingewiesen. Die Leuchtgasflamme ist aber beim Ausströmen selbst aus feiner Öffnung häufig noch leuchtend und es wird dadurch notwendig, das Gas in einen Porzellanbrenner zu leiten. Ein Metallbrenner ist unbrauchbar, weil die Messingröhre des gewöhnlichen Bunsenbrenners eine Kupferflamme geben kann. Aber auch der Porzellanbrenner hat den Nachteil, daß der sich in dem Schlauch und der Düse kondensierende Methylalkohol ein Zucken der Flamme verursacht und dadurch die Beobachtung erschwert. Die Einführung der Substanz selbst konnte ebenfalls vereinfacht werden durch eine mechanisch wirkende Einfüll-Vorrich-

tung. Aus diesen Vereinfachungsbestrebungen ist der vorstehend abgebildete Apparat (Fig. 13) hervorgegangen, welcher die erwähnten Mängel ausschaltet und noch den weiteren Vorteil bietet, daß infolge der mechanischen Handhabung selbst Nicht-chemiker die Reaktion ausführen können, was in vielen Fällen erwünscht sein dürfte, wie z. B. bei der Grenzkontrolle von Fleischwaren durch Zollbeamte.

Es waren bei Konstruktion des Apparates mehrere Punkte zu beachten:

1. Der Apparat muß ein einheitliches Ganzes darstellen;
2. er muß leicht zu handhaben sein;
3. das Eintreten der Reaktion muß genau und in objektiver Weise beobachtet werden können;
4. der Apparat muß leicht zu reinigen sein.

Diese Bedingungen sind bei meinem Apparat erfüllt.

Beschreibung: Der Apparat besteht aus drei Teilen:

1. Einem cylindrischen Glasgefäß A mit Gas-Zu- und Ableitungsrohr; das Zuleitungsrohr (5) geht bis fast auf den Boden des Glasgefäßes, das Ableitungsrohr sitzt auf der Brust desselben auf, besitzt eine eingblasene Kugel (6) zur Ansammlung mitgerissener Flüssigkeitsteilchen und ist gegen das Ende hin verdickt, um alsdann in eine feine Spitze auszumünden.

2. Dem auf A aufgeschliffenen Deckel B mit Küvettenhahn (1) und Trichter (3).

3. Einem Porzellan-Brennerrohr C, auf der Verdickung des Gasableitungsrohres aufsetzend.

Handhabung des Apparates: Man bringt in die cylindrische Flasche etwa 50 cem Methylalkohol von mindestens 98 %¹⁾ (spez. Gewicht 0,8000—0,8020), verbindet das Gaszuleitungsrohr (5) mit dem Gummischlauch der Gasleitung, nachdem man den Deckel und das Porzellanrohr aufgesetzt hat. Man läßt das Gas kurze Zeit durch das Gefäß strömen, um die Luft aus demselben zu verdrängen, ehe man es an dem Brennerrohr anzündet. Man beobachtet nun die Flamme und reguliert, wenn nötig, Gas- und Luftzufuhr so, daß eine ruhig brennende (sogen. farblose) Flamme erzielt wird.

Nun wird die mit wenigen Tropfen verdünnter (1 + 4) Schwefelsäure leicht angesäuerte Substanz²⁾ in den Trichter (3) des Küvettenhahnes gegeben, eventuell zusammen mit etwas Methylalkohol, und durch Drehen des Hahnes in das untere Gefäß befördert. Ist Borsäure zugegen, so wird die Flamme nach einigen Sekunden die charakteristische grüne Färbung zeigen. Bedeutend empfindlicher wird die Reaktion, wenn man das Gefäß in ein Wasserbad von etwa 65° stellt. Die kleinsten Spuren Borsäure erzeugen alsdann eine scharf sichtbare grüne Flamme.

Die Beobachtung findet am besten in einem dunklen Zimmer oder gegen schwarzes Glanzpapier statt.

Diese Art der Ausführung der Reaktion mittels des Apparates bietet folgende großen Vorteile:

1. Vor Ausführung der eigentlichen Reaktion beobachtet man die Farblosigkeit der Flamme.
2. Das Öffnen des Apparates zwecks Einführung der Substanz wird unnötig; hierdurch wird es auch möglich:
3. Den Übergang der farblosen in die gefärbte Flamme zu beobachten.

¹⁾ Bei Anwendung geringerer Stärke wird die Reaktion ungleich weniger empfindlich: Vergl. Chem.-Ztg. 1905, 29, 566.

²⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1905, 29, 566.

4. Man vermeidet durch den Küvettenhahn unnötige Verluste an Borsäure, welche beim zweiten Verdrängen der Luft nach dem Öffnen des Apparates zwecks Einführung der Substanz eintreten könnten.

5. Durch Einführung des Bunsenbrenners aus Porzellan fällt jeder Einwand gegen die Anwendung von Leuchtgas fort und durch Anbringung des Brennerrohres direkt auf der Flasche wird die Apparatur ganz bedeutend vereinfacht.

6. Bei Anwendung von Leuchtgas vermeidet man alle die Nachteile des Wasserstoffentwicklungs-Apparates, wie unregelmäßiges Funktionieren, größere Explosionsgefahr u. s. w.

So, wie vorhergehend beschrieben, dürfte sich die Anwendung des Apparates im chemischen Laboratorium sowie überall da gestalten, wo Gasleitung oder ein Wasserstoffentwicklungs-Apparat vorhanden ist. Nicht überall aber finden sich letztere und für diesen Fall kann die Handhabung etwas geändert werden, zumal wenn man nicht wieder den Wasserstoff-Apparat einführen will. Man braucht nämlich nur mittels Kautschukbläfers Luft in den Apparat zu blasen und nach Fortnahme des Brennerrohres die Spitze des Glasrohres einer Spiritusflamme zu nähern, die dann entstehende Stichflamme wird ebenfalls bei Gegenwart von Borsäure grün gefärbt sein.

Letztere Verwendungsweise würde besonders bei Zolläthern angezeigt erscheinen, welche kein Gas haben.

Beim Durchblasen von Luft versäume man nicht, den Deckel der Flasche festzuhalten oder festzubinden, da der Druck denselben sonst herauswerfen könnte.

Der oben beschriebene Apparat ist verwendbar zum Nachweise von Borsäure hauptsächlich in festen Substanzen wie Wurst und Fleischwaren, Aschen etc.; in Flüssigkeiten nur insoweit, als diese nur geringe Mengen Wasser einführen. Welchen Einfluß überhaupt andere Flüssigkeiten auf die Empfindlichkeit der Reaktion ausüben, bin ich augenblicklich leider nicht in der Lage zu studieren; dieser Punkt dürfte aber zahlreiche Fachgenossen interessieren.

Angefertigt und verkauft wird der durch D.R.G.M. geschützte Apparat von der Firma Auer & Cie. in Zürich, Sihlquai 131.

Referate.

Milch und Käse.

G. Fingerling: Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion. (Inaug.-Dissert. Göttingen 1904. 95 Seiten.) — Durch die grundlegenden Arbeiten des russischen Physiologen J. P. Pawlow und seiner Schüler haben die früher sich widersprechenden Ansichten der Physiologen über die Funktionen der Verdauungsdrüsen eine Klärung erfahren. Man ist zu der Erkenntnis gelangt, daß der Effekt der Fütterung sich durch Nervenbahnen den Magendrüsen überträgt und daß die Bestandteile der Nahrungs- und Futtermittel durch einen reflektorischen Reiz der Schleimhaut das Nervensystem beeinflussen und als Reizstoffe wirken. Bezüglich der Milchdrüsensekretion dagegen ist die Wissenschaft bis heute noch im unklaren, sowohl bezüglich der Bildung des Sekrets als auch besonders in Hinsicht auf die Faktoren, welche die Milchdrüsentätigkeit beeinflussen. Während manche Forscher den Standpunkt vertreten, daß die Nahrung ohne Einfluß auf die