Das Galaktogen war auf der Umhüllung als durch ein patentiertes stark sauerstoffhaltiges Präparat aufgeschlossenes Milcheiweiß bezeichnet. Es stellte ein gelbliches, in Wasser auch beim Erwärmen nur schwer lösliches Pulver von alkalischer Reaktion dar. Seine Asche reagierte stark alkalisch und enthielt mäßige Mengen von Phosphorsäure, wenig Kalk und reichlich Magnesia. Kohlensäure war direkt nicht nachweisbar, jedoch nach längerem Stehen der Asche an der Luft deutlich vorhanden, wahrscheinlich durch überschüssige Magnesia angezogen. Die hohe positive Alkalität der Asche erklärt sich aus dem Magnesiagehalt.

Das Sanatogen erwies sich als ein feines weißes Pulver, welches in Wasser mit schwach saurer Reaktion löslich war. Die Asche bildete ein klares, in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion fast völlig lösliches Glas und enthielt reichlich Phosphorsäure, wenig Kalk und viel Natron. Kali sowie Schwefelsäure und Chlor konnten nicht nachgewiesen werden.

Nach den Angaben in der Literatur¹⁾ enthält das Präparat neben anderen Bestandteilen glycerinphosphorsaures Natrium. Beim Veraschen müßte aus diesem Salz Natriumpyrophosphat entstehen. Für 1 g des letzteren berechnet sich eine Alkalität von — 7,51. Die nach der Inversion gefundene Alkalität von — 14,40 ist erheblich höher; daher mußten auch in der Asche Phosphate enthalten sein, die eine höhere negative Alkalität nach der Inversion besitzen als das Natriumpyrophosphat, also Metaphosphate. Nach der Höhe ihres Alkalitätswertes enthielt die Asche Pyro- und Metaphosphate zu etwa gleichen Teilen.

Einen sicheren Schluß, ob bei der Herstellung der untersuchten caseinhaltigen Nahrungsmittel mit Essigsäure oder mit Lab gefälltes Casein verwendet worden ist, lassen die ausgeführten Alkalitätsbestimmungen im allgemeinen nicht zu, da auch das eine stark saure Asche liefernde, mit Essigsäure gefällte Casein nach dem Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien eine Asche von nur geringer negativer Alkalität, wie sie das mit Lab gefällte Casein besitzt, oder selbst von positiver Alkalität ergeben kann.

In Fällen, bei denen eine deutlich positive Alkalität der Asche von aus Casein hergestellten Präparaten gefunden wird, wie dies beim Plasmon und Galaktogen der Fall war, dürfte jedoch mit Sicherheit auf einen Zusatz von Alkalien oder Erdalkalien als solchen oder in Form von kohlensauren Salzen bezw. von sonstigen, alkalische Aschen liefernden Verbindungen zu schließen sein.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1905, 10, 362.

Über die Verwendbarkeit der Resorcin-Salzsäure-Reaktion nach Fiehe zum Nachweis von künstlichem Invertzucker im Wein.

Von

A. Kickton.

Mitteilung aus dem Staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

[Eingegangen am 1. September 1908.]

Die interessanten Mitteilungen von J. Fiehe über den Nachweis von Zusätzen künstlichen Invertzuckers zu Honig gaben mir Anregung, die Anwendbarkeit der Resorcin-Salzsäure-Reaktion auf die Untersuchung von Wein zu prüfen.

Bei der Inversion von Saccharose mit Säuren bilden sich Nebenprodukte, welche durch eine beginnende Zersetzung der Fructose oder des Invertzuckers zu erklären und je nach der Natur der verwendeten Säuren, der Dauer ihrer Einwirkung und der Stärke der Erwärmung verschieden sind¹⁾. Nach den Angaben in der Literatur werden jedoch bei der Inversion von Saccharose mit organischen Säuren von Nebenprodukten freie Reaktionsmassen erhalten²⁾.

Die Nebenprodukte der Inversion geben mit Resorcin und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Rotfärbung. Die Reaktion ist von Seliwanoff mit Fruchtzucker erhalten worden³⁾. Daß die Nebenprodukte die Färbung des Reagens verursachen, ist zuerst von Tollens beobachtet worden⁴⁾.

Eine Auflösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 oder 1,19 bleibt nach diesselts angestellten Versuchen bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln, wie Zink und Natriumsulfit, unverändert farblos, färbt sich jedoch bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bald orange, beim Zusatz von Salpetersäure anfangs orange und nach einiger Zeit tiefrot, bei kurzem Erhitzen mit dieser Säure sofort orange, dann schnell tiefrot. Ein Zusatz von Kaliumchlorat bewirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort Orangefärbung, die bald in Tiefrot übergeht. Hiernach ist anzunehmen, daß die Nebenprodukte der Inversion von Saccharose mit Säuren eine Oxydation des Reagens und dadurch die Rotfärbung desselben bewirken. Für diese Annahme spricht auch, daß einige Tropfen des Reagens in einer Porzellanschale in dünner Schicht der Luft ausgesetzt sich nach einiger Zeit schwach rosa färben.

Das Reagens färbt sich auch, in geschlossener brauner Glasflasche im zerstreuten Tageslicht aufbewahrt, bald rosa bzw. bräunlichrosa, welche Färbung allmählich zunimmt und bei längerer Aufbewahrung in Bräunlichrot übergeht. Es empfiehlt sich daher, das Reagens möglichst vor jedesmaligem Gebrauch frisch herzustellen.

J. Fiehe⁵⁾ benutzt die erwähnte Reaktion der bei der Herstellung des künstlichen Invertzuckers auftretenden Nebenprodukte zum Nachweise von künstlichem Invertzucker im Honig. Einige Gramm Honig werden im Mörser mit etwas Äther verrieben und der Äther in ein kleines Porzellanschälchen abfiltriert. Der völlig trockene Rückstand wird mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 g rauchender Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 befeuchtet. Bei Gegenwart von dem künstlichen Invertzucker entstammenden Zersetzungsprodukten entsteht eine orangerote Färbung, welche rasch in Kirschrot und dann in Braunrot übergeht. Naturhonige geben nach Fiehe diese Reaktion nicht bzw. es treten nur minimale rosa- bis orangerote Färbungen ein.

Es lag nahe, die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auch bei Weinen zu prüfen, da die quantitative Untersuchung der Weine allein in vielen Fällen einen stattgefundenen Zusatz von Zucker bzw. wässriger Zuckerlösung, insbesondere Invertzuckerlösung nicht erkennen läßt.

1) E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 921 u. 1242.

2) Dasselbst S. 1256.

3) Vierteljahrsschr. d. Chemie d. Nahrungs- und Genußmittel 1887, 2, 78; B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1898, 1, 91; daselbst 1895, 2, 52; E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 888.

4) Chem.-Ztg. 1887, 11, 77; Zeitschr. analyt. Chem. 1887, 26, 256; v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 568.

5) Diese Zeitschrift 1908, 16, 75.

Nach den Angaben in der Literatur werden vielfach wässrige Lösungen der zu prüfenden Substanzen mit Resorcin-Salzsäure behandelt, sodaß das Reagens in verdünnter Form zur Anwendung gelangt. Nach dieseits angestellten Versuchen verhalten sich Lösungen von Resorcin in Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 und 1,124 bei der Prüfung von Zuckerlösungen und Weinen völlig gleich. Die weiteren Versuche wurden daher mit einer Auflösung von 1 g Resorcin in 100 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,124 angestellt.

Zunächst wurde zur Nachprüfung des Verhaltens des Reagens gegen verschiedene Zuckerarten die Reaktion mit wässrigen Lösungen verschiedener Sorten von Saccharose, ferner von aus Inulin hergestellter Fructose, außerdem von Glykose und durch Inversion von Saccharose mit verschiedenen Säuren hergestelltem Invertzucker ausgeführt und zwar in der Weise, daß nach der Ausschüttelung von je 10 ccm der wässrigen etwa 20%-igen Lösungen der Zuckerarten mit 10 ccm Äther letzterer abfiltriert und weiter in der von Fiehe angegebenen Weise verfahren wurde.

Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle I.

No.	Zuckerart	Herstellung der Lösungen	Reaktion mit Resorcin-Salzsäure
1	Saccharose	20 g zu 100 ccm	Negativ
2	Fructose	desgl.	desgl.
3	Glykose	desgl.	desgl.
4	Invertzucker	20 g Saccharose zu 60 ccm mit 6 ccm Salzsäure (1,124) 10 Min. bei 70°C erhitzt, zu 100 ccm aufgefüllt	orange, dann stark kirschrot
5	desgl.	20 g Saccharose zu 60 ccm mit 6 g Weinsäure im kochenden Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, zu 100 ccm aufgefüllt	desgl.
6	desgl.	hergestellt wie Lösung 5, jedoch unter Verwendung von 6 g Citronensäure	desgl.
7	desgl.	hergestellt wie Lösung 5, jedoch unter Verwendung von 1,5 g Citronensäure	schwach rosa, dann bald kirschrot, schwächer als bei Versuch 6
8	desgl.	20 g Saccharose zu 100 ccm mit 5 g Essigsäure ¹⁾ $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde gekocht, zu 100 ccm aufgefüllt	orange, dann stark kirschrot
9	desgl.	20 g Saccharose zu 100 ccm nach dem Einstellen in eine Kältemischung mit Kohlensäure ²⁾ gesättigt und im Druckfläschchen 4 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt	schwach rosa, bald stärker rosa
10	desgl.	mit Kohlensäure hergestellt wie Lösung 9, jedoch 8 Stunden erhitzt	rosa, bald ziemlich stark kirschrot

Nach der Inversion wurde bei den Versuchen No. 4—8 mit Natronlauge neutralisiert und bei den Versuchen No. 9 und 10 die Kohlensäure durch Erwärmen im offenen Gefäße ausgetrieben.

Bei den Versuchen No. 1—3 trat bei den nach dem Zusatz des Reagens anfänglich farblos bleibenden Rückständen der Ausschüttelungen, entsprechend dem Verhalten des Reagens an sich, ganz allmählich eine schwache Rosafärbung ein, welche auf eine langsam vor sich gehende Oxydation des Reagens durch den Sauer-

¹⁾ v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 1257.

²⁾ Dasselbst 1240.

stoff der Luft vielleicht in Verbindung mit einer Einwirkung des Lichtes zurückzuführen sein dürfte.

Eine positive Reaktion trat nicht nur bei der unter Verwendung von Salzsäure hergestellten, sondern auch bei den durch Erhitzen der Saccharoselösung mit organischen Säuren und mit Kohlensäure erhaltenen Invertzuckerlösungen ein, und zwar nach den Versuchen No. 6 und 7 um so stärker, je mehr Säure bei gleicher Dauer des Erhitzens verwendet worden war, nach den Versuchen No. 9 und 10 bei der Inversion mit Kohlensäure um so stärker, je länger erhitzt wurde. Nach den Ergebnissen der Polarisation war bei der Lösung Nr. 9 noch nicht die Hälfte, bei der Lösung No. 10 etwa $\frac{2}{3}$ der verwendeten Saccharose invertiert.

Die die Reaktion mit Resorcin-Salzsäure gebenden Nebenprodukte bilden sich hiernach entgegen den Angaben in der Literatur auch bei der Inversion von Saccharose mit organischen Säuren sowie mit Kohlensäure.

Auch wenn bei der Ausführung der Reaktion nur ein eine ganz schwache Rosafärbung gebender herber Weißwein bzw. ein eine Gelbfärbung gebender herber Rotwein mit einem Saccharosezusatz versehen und im Kölbchen im kochenden Wasserbade etwa $\frac{3}{4}$ —1 Stunde erhitzt wurde, trat eine Orangefärbung mit dem Reagens ein, welche schnell in ein ziemlich starkes Kirschrot überging. Während die Weine an sich Fehling'sche Lösung nur in Spuren reduzierten, gaben sie nach dem Erhitzen mit Saccharose eine sehr starke Reduktion. Es genügt also schon der natürliche Säuregehalt des Weines, um zugesetzte Saccharose beim Erhitzen mindestens teilweise zu invertieren bzw. die Reaktion des künstlichen Invertzuckers hervorzurufen.

Die Seliwanoff'sche Rotfärbung mit Resorcin-Salzsäure tritt auch bei Caramel ein¹⁾. Diese Angabe wurde bei Versuchen mit käuflicher Zuckercouleur und bei über freier Flamme konzentrierten wässrigen Auszügen von Rosinen bei der oben erwähnten Art der Ausführung der Reaktion bestätigt gefunden. Bei den letzteren wurde die Reaktion um so stärker erhalten, je weiter dieselben eingekocht worden waren.

Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß bei Nahrungs- und Genußmitteln mit natürlichem Zucker- und Säuregehalt, welche bei ihrer Herstellung bzw. Gewinnung erhitzt worden sind, infolge der Einwirkung der Säure auf den Zucker oder einer teilweisen Caramelisierung desselben eine positive Reaktion auf künstlichen Invertzucker bzw. Caramel erhalten werden kann, ohne daß derartige Zusätze stattgefunden haben. Die Reaktion kann daher in solchen Fällen irreführen.

Frisch ausgepreßter und filtrierter Traubensaft, sowie frisch hergestellte wässrige Rosinenauszüge gaben die Reaktion nicht, auch nicht nach kürzerer oder längerer Dauer der Vergärung. Ebenso wenig konnte nach einem Zusatz von Saccharose zu den vergorenen Flüssigkeiten und weiterer Vergärung die Reaktion mit den Rückständen der Ätherausschüttelungen erhalten werden. Durch die Vergärung bzw. das Invertin der Hefe werden demnach die die Reaktion gebenden Stoffe nicht erzeugt.

Wurden die vergorenen Flüssigkeiten mit Saccharose und gleichzeitig mit

¹⁾ B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate 1895, 2, 163; v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1904, 1210.

caramelisierten Rosinenauszügen versetzt und der weiteren Vergärung überlassen, so wurde die in den ersten Tagen der Vergärung infolge des Caramelgehaltes mit der salzsauren Resorcinlösung noch stark auftretende Rotfärbung des Ätherrückstandes allmählich schwächer und nach mehrwöchiger Vergärung ergab das Reagens nur noch mäßig starke, schmutzig braunrötliche Farbentöne.

Die mit Salzsäure und organischen Säuren hergestellten Invertzuckerlösungen gaben bei der Vergärung schon nach 7 Tagen nur noch schwache, schmutzig gelbrötliche Färbungen mit dem Reagens. Demnach werden die Stoffe des Caramels und des künstlichen Invertzuckers, welche die kirschrote Färbung der Resorcinlösung verursachen, durch die Vergärung anscheinend angegriffen oder zerstört bzw. unwirksam gemacht.

Bei der Prüfung von Weinen mit dem Reagens, wobei ebenfalls je 10 ccm Wein zur Anwendung kamen, wurden die gleichen Ergebnisse erhalten, wenn die Weine vor dem Ausschütteln mit Äther direkt, oder nach vorherigem Neutralisieren auf dem Wasserbad entgeistet und wieder aufgefüllt, oder wenn sie in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit mit Äther ausgeschüttelt wurden. Daher wurden nach diesen Vorversuchen die Ausschüttelungen stets mit den Weinen direkt vorgenommen.

Bei sämtlichen untersuchten herben Weißweinen wurde eine sehr schwache Rosafärbung beobachtet, welche zwar wesentlich früher als bei dem Reagens allein auftrat, jedoch in Anbetracht ihrer Geringfügigkeit nicht auf einen stattgefundenen Zusatz von künstlichem Invertzucker gedeutet werden konnte.

Bei herben Rotweinen konnte eine Orange- oder Rosa- bzw. Rotfärbung mit dem Reagens überhaupt nicht festgestellt werden. Es trat stets eine hellcitronengelbe Färbung ein, welche nach längerem Stehen nur in ein etwas dunkleres Gelb überging. Nach Zusätzen von mit Salzsäure oder organischen Säuren hergestellten Invertzuckerlösungen zu den Weiß- oder Rotweinen wurden jedoch stark positive Reaktionen erhalten.

Da die Vergärung, wie die entsprechenden Versuche gezeigt haben, die Reaktion stark abschwächt bzw. nur schwache mißfarbige Farbentöne erhalten läßt, welche nicht sicher auf die Gegenwart der Reaktionsstoffe des künstlichen Invertzuckers gedeutet werden können, so ist auch bei vor der Vergärung stattgefundenem Zusatz von künstlichem Invertzucker zu herben Weinen eine einwandfreie positive Reaktion nicht zu erwarten.

Bei der Prüfung von Süd- bzw. Süßweinen wurden die in der nachstehenden Tabelle mitgeteilten Befunde erhalten:

Tabelle II.

No.	Bezeichnung der Weine	Reaktion mit Resorcin-Salzsäure
1	Sherry	Orange, dann stark kirschrot
2	"	orange, bald deutlich kirschrot, schwächer als bei No. 1
3	Portwein	schwach rosa, dann kirschrot
4	"	desgl.
5	"	desgl.

No.	Bezeichnung der Weine	Reaktion mit Resorcin-Salzsäure
6	Süßwein	rosa, dann stark kirschrot
7	Original-Samos	desgl.
8	Samos, II. Qualität . .	desgl.
9	Samos	desgl.
10	Roter Samos	nach kurzer Zeit orange, dann bald schwach kirschrot
11	Samos	stark kirschrot
12	"	orange, dann stark kirschrot
13	"	desgl.
14	Tokaier	desgl.
15	"	desgl.
16	"	schwach orange, bald mäßig stark kirschrot
17	"	desgl.
18	Malaga, braun	orange, dann stark kirschrot
19	" rotgolden	desgl.

Nach den obigen Ergebnissen fiel bei sämtlichen untersuchten Südweinen die Reaktion mehr oder weniger stark positiv aus. Da es sich einerseits um nach den Befunden der quantitativen Untersuchung völlig unverdächtige Proben handelte, besonders auch die Tokaierweine bezüglich der Untersuchungsbefunde sowie des Geruchs und Geschmacks den an diese zu stellenden Anforderungen entsprachen und kein Grund vorlag, einen Zusatz von künstlichem Invertzucker anzunehmen, andererseits auch Caramel sowie über freiem Feuer eingedickter Traubensaft bzw. Rosinenauszug die Reaktion mit Resorcin-Salzsäure geben und eingedickter Traubensaft zur Herstellung von Süßweinen vielfach Verwendung findet, so dürfte der positive Ausfall der Reaktion bei Süd- bzw. Süßweinen im allgemeinen für den Nachweis eines Zusatzes von künstlichem Invertzucker nicht zu verwerten sein.

Über den Theobromingehalt des Kakaos und eine neue quantitative Bestimmung desselben.

Von

Ad. Kreutz.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität
Straßburg i. Els.

[Eingegangen am 12. September 1908.]

Bei den Versuchen, den Fettgehalt des Kakaopulvers mittels Chloralalkoholats¹⁾ zu bestimmen, machte ich die Beobachtung, daß regelmäßig mit dem Fett noch ein

¹⁾ Diese Zeitschrift 1908, 15, 680.