während der des Konvallarins längere Zeit farblos bleibt und erst später schwache Gelbfärbung annimmt. Versetzt man die Glykoside mit wässriger Quecksilberchloridlösung, lässt freiwillig verdunsten und fügt zu den Trockenrückständen Salzsäure, so liefert das Konvallamarin nach einstündigem ruhigem Stehen eine ausgesprochene, gelblich-schwärzliche Reduktionsfärbung, während bei dem Konvallarin eine durchsichtige Flüssigkeit von himbeer- bis violettrotlicher Farbe entsteht. Bringt man zu Konvallamarin eine farblose Lösung von Silbernitrat in Ammoniak, so tritt nach einigen Stunden eine tiefschwarze Färbung auf, die auch nach 24 Stunden ein ebenholzfarbenes Aussehen zeigt, während das Reaktionsgemisch feucht bleibt. Das Konvallarin färbt sich unter den gleichen Bedingungen mehr grau; das Reaktionsprodukt besitzt nicht den schwarzen Glanz und ist wenigstens in den ersten 24 Stunden fast vollständig trocken, erst nach längerem Stehen an der Luft wird die Mischung feucht. Eine gute Identitätsreaktion für das Konvallamarin erhält man durch die Behandlung dieses Glykosides mit Ferrosulfat. Zur Ausführung der Versuche mischt man beide Glykoside mit festem Ferrosulfat und fügt je einen Tropfen Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure hinzu. Man lässt die Gemische bei Zimmertemperatur freiwillig eintrocknen, wobei das Konvallamarin sich tief dunkelchromgrün färbt, während sich das Konvallarin fast gar nicht verändert. Fügt man zu den Glykosiden, die man am besten auf einem Objektträger ausbreitet, je einen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Stannochlorid, so löst sich das Konvallamarin nach einigen Stunden mit gelber Farbe, das Konvallarin bildet dagegen eine rötliche Flüssigkeit.

Über die Reaktionen des Saponins berichtet C. Reichard¹⁾. Mischt man Saponin mit molybdänsaurem Ammon und fügt Wasser hinzu, so erhält man zuerst eine ziemlich klare Flüssigkeit, die sich aber teilweise trübt; bei wiederholtem Ersatz des verdunstenden Wassers entsteht besonders am Rande eine schwache aber unverkennbare Blaufärbung; fügt man Salzsäure zu, so tritt allmählich Bläuung ein, die so intensiv wird, dass sie fast schwarzblau aussieht. Versetzt man ein Gemisch von vanadinsaurem Ammon und Saponin mit Wasser, so erhält man eine bräunlichgelbe Masse, die zu einem Rückstande von derselben Farbe eintrocknet; nach einigen Stunden erscheint jedoch die innere Masse weisslich, der äussere Rand bildet dagegen einen tief dunkelgrünen Ring; fügt man jetzt Salzsäure hinzu, so färbt sich das Weiss der Mitte braungelb, in rotbraun und schliesslich in schwarzbraun

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 51, 1199.

mit braungrüner Randzone übergehend. Eine gute Identitätsreaktion für Saponin beruht auf seinem Verhalten gegen Wolframsäure. Versetzt man ein Gemisch von wolframsaurem Natrium und Saponin mit Wasser, so erhält man eine anfangs farblose Flüssigkeit, die sich aber alsbald trübt und bei freiwilliger Verdunstung schöne tonnenähnliche Kristalle von intensiv weisser Farbe hinterlässt; behandelt man diesen Rückstand mit etwas Salzsäure von 25 $\frac{0}{0}$, so tritt sehr bald eine schwache Gelbfärbung auf, die sich vertieft; nach einigem Stehen zeigt die Mitte des Reaktionsgemisches eine schöne himmelblaue Farbe, der Rand dagegen die erwähnte Gelbfärbung. Löst man Quecksilberchlorid mit Hilfe von Chlornatrium in Wasser und fügt Saponin hinzu, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten einen aus farblosen Kristallen bestehenden Rückstand; fügt man zu diesem Kalilauge, so bildet sich zunächst gelbes Quecksilberoxyd, das aber nach kurzer Zeit in eine schneeweisse Masse übergeht. Verreibt man ein Gemisch gleicher Teile von Merkuriammoniumchlorid und Saponin mit Wasser, so erhält man bei der freiwilligen Verdunstung einen rein weissen Trockenrückstand; versetzt man diesen mit Kalilauge, so färbt sich die Berührungsstelle sofort gelblich; diese gelbliche Farbe geht ganz allmählich in grau, dann in schwärzlich und schliesslich in tiefschwarz über. Mischt man rotes Quecksilberjodid mit Saponin und verreibt mit etwas Wasser, so erhält man einen Trockenrückstand von roter Farbe; fügt man zu diesem Kalilauge, so bildet sich anfangs gelbes Oxyd, nach längerem Stehen geht die gelbe Farbe aber in grüngelb bis grün über, ausserdem scheiden sich punktförmige, schwärzliche Körper in der grünen Masse aus. Eine auffallende Reaktion gibt das Saponin mit Titansäure; zur Ausführung des Versuches löst man eine geringe Menge reiner Titansäure durch Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure. Fügt man nun zu dieser noch warmen Flüssigkeit wenig Saponin, so färbt sich die Lösung alsbald violett; bald nach dem Erkalten verschwindet diese Färbung; erhitzt man die Flüssigkeit nach längerem Stehen an der Luft aufs Neue, so tritt nun keine violette Farbe mehr auf, die Flüssigkeit zeigt jedoch sehr deutliche Spuren anfangender Verkohlung. Beim Zusatz von Kalilauge zu der Lösung tritt eine schwach gelbliche, aber unbeständige Farbe auf.

Neue Farbenreaktionen für einige Harze mit Halphen's Kolophonreagens hat Edwin F. Hicks¹⁾ ausgeführt. Das Reagens von Halphen besteht aus zwei Lösungen:

¹⁾ Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3, 86; durch Chem. Zentralblatt 83, I, 54.