

Osborne macht darauf aufmerksam, man solle die alkoholische Lösung des Gliadins auf dem Wasserbade nicht zu stark einengen, da das Erhitzen in schwachem Alkohol leicht zur Denaturierung des Gliadins führen könne. Ich habe nun etwa 10 g eines gereinigten Gliadinpräparates in 70⁰/o-igem Alkohol gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade auf ein ganz geringes Volumen eingengt. Die abgeschiedene Substanz behandelte ich dann solange mit heißem 70⁰/o-igem Alkohol, bis nichts mehr in Lösung ging.

Der ziemlich beträchtliche Rückstand wurde in der üblichen Weise mit absolutem Alkohol entwässert und vom Alkohol befreit. Diese alkoholunlösliche Substanz war in 0,2⁰/o-iger Natronlauge löslich und schied sich bei der Neutralisation in weißen Flocken aus. 1 g dieser Substanz mit 10 g Weizenmehl vermischt und nach dem beschriebenen Verfahren untersucht, lieferte einen Kleber von entsprechend erhöhtem Gewicht, der aber bei dem Backen gar nicht aufging.

Durch Erwärmen mit Wasser wurde also das Gliadin in eine Substanz übergeführt, die sich bezüglich ihrer Löslichkeit und ihrer Einwirkung auf den Kleber genau wie das Glutenin verhält. Es liegt nahe, anzunehmen, daß eine derartige Umwandlung des Gliadins unter dem Einfluß von Feuchtigkeit und Wärme auch in den Körnern bezw. in den Mehlen stattfinden kann. Die nach dem üblichen Verfahren hergestellten Gluteninpräparate müßten dann neben dem lysinhaltigen Eiweißkörper, auch das denaturierte Gliadin enthalten. In diesem Sinne ließe sich von einer Umwandlung des Gliadins in Glutenin sprechen.

Über die galvanische Kupferbestimmung in Konserven.

Von

cand. pharm. **K. Lakus.**

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut Königsberg.

[Eingegangen am 21. März 1911.]

In einer bemerkenswerten Abhandlung über Konservenkupferung beschrieb C. Brebeck¹⁾ eine Bestimmung des Kupfers durch Niederschlagen an einer Platinschale mit Zinkkontakt. Das an und für sich nicht neue, aber von Brebeck erstmals obigem Zwecke nutzbar gemachte Verfahren hat aus Gründen seiner Einfachheit rege Beachtung gefunden. Anlaß zu Diskussionen gab hauptsächlich die analytische Vorbehandlung des Materials. Brebeck läßt die salzsaure Aschelösung durch Ammoniakfällung von Aluminium, Eisen etc. befreien und schlägt im wieder angesäuerten Filtrat das Kupfer nieder. In einer recht interessante Einblicke in die Technik der Konservenkupferung bietenden Abhandlung beanstandet G. Graff²⁾ die Sonderung des Ammoniakniederschlages, weil er nicht unbeträchtliche Kupfermengen zurückhalten soll. Graff extrahiert die Konservenasche mit Salpetersäure, verjagt diese, nimmt mit Salzsäure auf, macht zur Entfernung von Säureüberschuß ammoniakalisch und

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907 **14**, 548.

²⁾ Diese Zeitschrift 1908, **16**, 459.

behandelt dann nach mäßiger Wiederansäuerung direkt mit Zink. Brebeck¹⁾ vermag sich dem nicht anzuschließen, da ohne Entfernung des Ammoniakniederschlages immer schwärzliche, niemals rein rote Kupferbeschläge resultierten. Er ändert die Ammoniakbehandlung dahin ab, daß die salzsaure Aschelösung mit Ammoniak gefällt, wieder angesäuert, abermals gefällt und nun erst filtriert wird. Der Nutzen dieser doppelten Fällung kann nach Art ihrer Ausführung wohl nur in einer Anreicherung an Ammonsalzen bestehen. Eine günstige Beeinflussung der Kupferlöslichkeit kann davon erwartet werden, ob auf diese Weise der Ammoniakniederschlag jedoch immer mit Sicherheit kupferfrei zu erhalten ist, dürfte zu bezweifeln sein. So wird denn auch bei einer von der Lebensmittel-Prüfungsanstalt der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgearbeiteten amtlichen Methode²⁾ und in Anlehnung hieran von G. Stein³⁾ die Ammoniakfällung ausgeschaltet und die Aschenextraktion praktischerweise mit Schwefelsäure bewerkstelligt. Die Vorbehandlung ist dadurch ausserordentlich vereinfacht, aber es macht sich dabei auch wieder die Erscheinung geltend, daß sich das Kupfer meistens mißfarbig oder schwarzstreifig niederschlägt und nur selten die reine Farbe des elektrolytisch ausgeschiedenen Metalls zeigt.

Ich konnte nun auch diesen letzten Übelstand in Wegfall bringen, indem das kettenbildende Zink amalgamiert und nur indirekt mit der Platinschale in Kontakt gebracht wird. Man schlingt zu diesem Zwecke um ein 4—5 cm langes Stück amalgamiertes Stangen-zink in 2—3 Windungen einen Kupferdraht und legt dessen etwa 5 cm lange Enden so über den Schalenrand, daß die Zinkstange in Schalenmitte etwa 1 cm tief in die saure Kupferlösung eintaucht⁴⁾. Es beschlägt sich dann die Benetzungsfläche der Schale vollkommen gleichmäßig mit einem festhaftenden und reinfarbigem Kupferbezug, während sich bei direkter Berührung von Zink und Platin in erster Linie der Kontaktbezirk mit Kupfer belegt, das bei etwas größeren Metallmengen schwammig am Zinkkorn ansteht und nur schwer ohne Verlust von letzterem abschälbar ist. Ein weiterer Vorteil der Amalgamstange ist der Fortfall der Wasserstoffentwicklung. Dadurch wird eine Deckschale und deren mehrfaches Abspülen zwecks Vermeidung von Versprühungsverlusten entbehrlich.

Zum Amalgamieren der Zinkstäbchen gibt man in ein flaches Schälchen etwas Quecksilber nebst einigen ccm verdünnter Salzsäure, wälzt darin das Zink umher, bis es vollkommen silberglänzend erscheint, spült mit Wasser und schleudert überschüssiges Quecksilber mit einem kräftigen Ruck ab. Man achte wohl darauf, daß auch die Bruchflächen des Zinks amalgamiert sind, da jede freie Zinkstelle Schwärzung veranlassen kann.

In nachstehenden Versuchen gelangten Aschelösungen mit absichtlich sehr hohem Kupfergehalt zur Verwendung. Dieselben zeigen, daß an der Amalgamstange noch Kupfermengen präzise bestimmbar sind, welche am Zinkkorn niemals mehr einen festhaftenden, normalen Beschlag liefern würden. Das Verfahren eignet sich in dieser Form daher auch für kupferreiche Untersuchungsobjekte.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 416.

²⁾ Verfügung des Großh. Badischen Ministeriums des Innern vom 16. April 1909.

³⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 538.

⁴⁾ Der Kupferdraht muß benetzungsfrei bleiben.

Reaktionsdauer	Kupfermenge		Bemerkungen
	angewendet	gefunden	
$\frac{1}{2}$ Stde.	0,1341 g	0,0990 g	Das Flüssigkeits-Volumen betrug etwa 50 bis 70 ccm, der Gehalt an freier Schwefelsäure 4—6 ‰
1 „	0,1341 „	0,1190 „	
2 „	0,1341 „	0,1343 „	
3 „	0,1341 „	0,1342 „	
15 „	0,1273 „	0,1273 „	
$\frac{1}{2}$ „	0,2546 „	0,1940 „	
1 „	0,2546 „	0,2350 „	
2 „	0,2546 „	0,2530 „	
3 „	0,2546 „	0,2547 „	
3 „	0,5092 „	0,5095 „	
3 „	0,5092 „	0,5095 „	

Zusammenfassend ergibt sich, daß Kupfermengen bis zu 0,5 g in etwa 5 ‰ Schwefelsäure enthaltender Lösung binnen drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur galvanisch niedergeschlagen werden. Bei kaum bläulichen Lösungen prüfe man nach zwei, bei stärkeren Lösungen nach drei Stunden auf Vollständigkeit der Fällung in bekannter Weise durch Schiefstellung der Schale oder durch eine Ferrocyantüpfelprobe. Das Volumen der Kupferlösung sei etwa 40—70 ccm. Der in blank gescheuerter und fettfreier Schale gleichmäßig festhaftende Kupferbezug wird nochmals mit Wasser begossen, mit Alkohol nachgespült und bei etwa 90° getrocknet.

Betreffs Trocknung und Veraschung des Untersuchungsmaterials halten wir uns an die bewährten Vorschriften von C. Brebeck¹⁾, hinsichtlich der Aschenextraktion mit Schwefelsäure an die erwähnte Anweisung bezw. die Mitteilung von G. Stein²⁾.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1907, 13, 548.

²⁾ Diese Zeitschrift 1909, 18, 538.

Quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Fruchtsäften.

Von

P. Vierhout.

Mitteilung aus dem Chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der
Universität Amsterdam.

[Eingegangen am 21. März 1911.]

Die Salicylsäure ist ein beliebtes Konservierungsmittel für Fruchtsäfte, und da sie gesundheitlich nicht ganz unbedenklich ist, wird es oft erforderlich, ihre Menge in Fruchtsäften quantitativ zu bestimmen. So wichtig es insofern auch ist, ein Verfahren hierfür zu besitzen, das zuverlässige Ergebnisse liefert, so habe ich in der mir zugänglichen Literatur doch noch kein solches angetroffen. J. König¹⁾ empfiehlt

¹⁾ J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 3. Aufl. Berlin 1906, 746.