

3. Die aromatischen Sulphydrate sind so starke Säuren, dass sie mit Alkalien in alkoholischer Lösung neutrale Salze geben und infolgedessen mit Alkali und Phenolphthalein als Indikator titriert werden können.

Die angeführten Analysen bestätigen die Richtigkeit dieser Beobachtungen.

Die volumetrische Bestimmung von Indigo, einigen basischen Farben und Eosin führt Ed. Knecht¹⁾ durch Titration mit Titantrichlorid in weinsaurer Lösung aus. Reiner Indigo gibt hierbei eine scharfe Endreaktion. Bei geringwertigeren Sorten können die darin enthaltenen Beimengungen, welche bei der Titration stören, durch Neutralisierung der schwefelsauren Indigolösung mit Kreide ausgefällt werden. Sowohl Indigotin wie auch Indirubin werden durch Titantrichlorid reduziert.

Der Verfasser führt noch eine Reihe von Farbstoffen an, die sich auf diese Weise glatt bestimmen lassen, wie Fuchsin, Kristallviolett, Malachitgrün, Toluframin, Indoin, Eosin und Rhodamin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Nahrungsmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie- und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Nachweis geringer Mengen Saccharose in Milch, Wein u. s. w.
Zum Nachweis der Saccharose in Milch bedient sich S. Rothenfusser²⁾ des Diphenylamins. Er verwendet ein Reagens von folgender Zusammensetzung:

20 ccm 5-prozentige alkoholische Diphenylaminlösung,

60 ccm Eisessig,

120 ccm verdünnte Salzsäure (1 + 1).

Dieses Reagens ist unzersetzt haltbar. Versetzt man 1 Volumen einer zuckerhaltigen Lösung mit 2 Volumen der Diphenylamin-Eisessig-Salzsäure, schüttelt und setzt in ein kochendes Wasserbad ein, so nehmen Lösungen, die mehr als 0,025 % Saccharose enthalten, innerhalb

¹⁾ Journ. Soc. Dyers and Colour. **21**, 292; durch Chemiker-Zeitung **29**, R. 410; vergl. hierzu diese Zeitschrift **43**, 625; **44**, 569; **45**, 631; **47**, 425; **49**, 123 u. 124.

²⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **18**, 135.

10 Minuten tief dunkelblaue bis kornblumenblaue Färbungen an. Lösungen mit geringerem Prozentgehalt zeigen innerhalb dieser Zeit eine hellblaue Färbung, die bei weiterem Erhitzen (20 Minuten) rasch zunimmt und nach dieser Zeit bis zu einem Gehalt von $0,005 \frac{0}{10}$ in einer dem Gehalte parallelen Abstufung schön blaue Töne aufweist.

Die Reaktion ist in dieser Ausführungsform nicht auf Saccharose beschränkt, sondern tritt in gleicher Weise auch bei Fruktose ein und zeigt sich — wenn auch in ihrem zeitlichen Ablauf merklich verlangsamter — ferner bei Glukose, Laktose, Galaktose, Dextrin, Mehl, Stärke und Agar-Agar.

Da zur Verfälschung von Milch häufig nitrit- und nitrat-haltige Wasser verwendet werden, und Nitrate oder Nitrite auch durch Unsauberkeit beim Melken in die Milch gelangen können, war auch deren Verhalten gegen die Reaktion zu prüfen. Es ergab sich, dass innerhalb der durch die Praxis gezogenen Grenzen und weit darüber hinaus keinerlei Störung verursacht werden kann. Auch die im Verkehr mit Milch gelegentlich verwendeten Konservierungsmittel wirken nicht störend.

Aus vorstehendem ergibt sich, dass es dem Geübten gelingen kann, mit Hilfe der beschriebenen Reaktion Saccharose in Milch nachzuweisen, wenn er die erwähnte zeitliche Verschiedenheit des Reaktionsgefälles bei Saccharose und Laktose gebührend berücksichtigt. Sollte jedoch dem Verfahren eine unwiderlegliche Beweiskraft innewohnen, so war es nötig, es derart auszugestalten, dass die nur langsamere eintretende, sonst aber gleichartige und deshalb störende Reaktion der Laktose völlig ausgeschaltet wurde. Die Laktose musste also zuvor aus der Milch ausgefällt werden, und dies gelang ganz vollständig mittels ammoniakalischen Bleiessigs. In folgender Form eignet sich das Verfahren eben so gut für Magermilch, wie für Doppelrahm, und es ist auch für Sauermilch, Buttermilch und sauren Rahm verwendbar.

Kurz vor dem Gebrauch mischt man Bleiessig mit 10-prozentigem Ammoniak im Volumverhältnis $2 + 1$ und versetzt mit dieser Lösung ein gleiches Volumen Milch oder Rahm, schüttelt tüchtig und bringt den dicken Brei sofort auf's Filter. Das Filtrat ist in allen Fällen sofort klar und farblos. Mit etwa $3-4$ ccm desselben stellt man die Diphenylaminreaktion in der oben beschriebenen Weise an. Es tritt bei einem Gehalt an Saccharose alsbald (in 2 bis 3 Minuten) eine blaue Färbung ein, die je nach dem Gehalt rascher oder langsamer

dunkelt. Bei einem Gehalt bis zu 0,05 $\frac{0}{100}$ ist die Färbung nach 10 Minuten schön blau, bei 1 $\frac{0}{100}$ tief dunkelblau, während bei Abwesenheit von Saccharose nicht die geringste Färbung oder Trübung zu bemerken ist. Bei sorgfältigem Arbeiten konnte Verfasser derart in Milch noch 0,005 $\frac{0}{100}$ Saccharose nachweisen.

S. Rothenfusser¹⁾ hat dieses Verfahren auch zur Prüfung von Wein auf geringe Saccharosemengen angewendet. Hierzu war es nötig, den im Wein fast stets in geringen Mengen vorhandenen Invertzucker vollständig auszufällen, weil ja auch er mit dem Diphenylaminreagens die blaue Farbenreaktion gibt. Dies gelingt mit Hilfe einer Kaseinlösung, die in folgender Weise bereitet wird. 10,0 g Kasein (technisch) werden mit etwa 30 *ccm* Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,965 und 90 *ccm* Wasser in einer Reibschale angerieben, wobei das Kasein stark quillt und schliesslich eine dicke Paste gibt. Unter langsamem Zusatz von weiteren 70 *ccm* der verdünnten Ammoniaklösung wird die Paste sirupös und endlich, sei es durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf 30—35° oder bei längerem Stehen, völlig homogen. — Ausser dieser Kaseinlösung bedarf es für Anstellung der Reaktion noch einer Auflösung von 500 g neutralem Bleiazetat in 1200 *ccm* Wasser, ferner Ammoniaks vom spezifischen Gewicht 0,944 und endlich des Diphenylamin-Reagens von folgender Zusammensetzung:

10 *ccm* 10-prozentige alkoholische Diphenylaminlösung,

25 *ccm* Eisessig,

65 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19.

An trockenen Weinen wird die Prüfung in folgender Weise ausgeführt. Der Wein wird mit Normal-Natronlauge unter Vermeidung eines Laugenüberschusses annähernd neutralisiert; ein kleiner Säuregehalt schadet nichts. Zu 20 *ccm* des abgestumpften Weines mischt man 10 *ccm* der Kaseinlösung und 6 *ccm* einer Mischung von 4 *ccm* Bleiazetatlösung und 2 *ccm* Ammoniak und schüttelt sofort tüchtig. Nach 10 Minuten wird der Brei auf's Filter gebracht. Das klare und vollständig farblose Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Diphenylaminreagens im kochenden Wasserbade 10 Minuten erhitzt. Bei Anwesenheit von Saccharose in einer Menge von 0,03 $\frac{0}{100}$ beginnt die farblose Lösung sich nach einigen Minuten blau zu färben. Nach 5 bis 10 Minuten ist die Blaufärbung intensiv, während bei saccharose-

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **19**, 261.

freiem Wein keine Färbung eintritt oder nur in der Aufsicht eine leichte Tönung zu bemerken ist. Zum Nachweis genügen 3 *ccm* des Filtrates. --- Gleichzeitig mit dem Saccharose-Nachweis überzeugt man sich durch Erhitzen von etwa 5 *ccm* des Filtrates mit Fehling'scher Lösung dass aller Invertzucker ausgefällt war. Tritt Reduktion ein, so ist die Probe zu wiederholen; man setzt dann auf 20 *ccm* neutralisierten Wein 15 *ccm* Kaseinlösung und 9 *ccm* der Mischung von Bleiazetatlösung und Ammoniak zu.

Soweit der Verfasser Untersuchungen anstellen konnte, scheinen sie zu dem Ergebnis zu führen, dass Traubensaft in der Regel keine Saccharose enthält, und dass sie auch in Naturweinen nach diesem Verfahren nicht nachzuweisen ist.

Über die Prüfung von Süßweinen sammelte der Verfasser erst wenig Erfahrungen; auch bei ihnen scheint die Reaktion brauchbar zu sein, wenn man sie vor Ausführung der Kasein-Blei-Fällung ihrem Zuckergehalt entsprechend, eventuell bis auf das fünffache, verdünnt. Endlich gibt Rothenfusser auch Hinweise auf die Anwendbarkeit der Methode zur Prüfung von Weissbier, Milchzucker und Fruchtsäften.

Über Untersuchungen von Kresolseifenlösungen veröffentlichte J. Deiter¹⁾ eine längere Abhandlung. Zunächst prüfte er zwei etwas ältere analytische Verfahren nach, eines von O. Schmatolla²⁾, bei welchem freies und gebundenes Alkali alkalimetrisch und der Kresolgehalt durch Ausschütteln mit Petroläther bestimmt wird, und ein anderes von C. Arnold und C. Mentzel³⁾, welches in der Hauptsache auf fraktionierter Destillation beruht. Deiter, der eine Anzahl Analysen nach beiden Methoden ausführte, hat beide nicht frei von Mängeln gefunden. Auch ein weiteres, von G. Wesenberg⁴⁾ anfänglich zur Analyse von Kresolseifenlösungen, dann aber⁵⁾ nur zur Gehaltsermittelung fester Kresolseifenpräparate empfohlenes Verfahren, erwies sich nicht als brauchbar. Nach diesem sollte eine direkte Bestimmung

1) Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militär-Sanitätswesens, Heft 38, S. 73.

2) Pharm. Zeitung 47, No. 99; Chemiker-Zeitung 27, 634.

3) Apotheker-Zeitung 18, 134; Pharm. Zeitung 48, 403.

4) Pharm. Zeitung 50, No. 27.

5) Pharm. Zeitung 50, 454.