

Reaction. Der erstarrte Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich als dichtes, weisses Pulver ab. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, in verdünnten wässerigen Säuren, nicht in Wasser auf. Die Lösungen der Salze besitzen zum Theil schöne Färbungen und starke Fluorescenz. Das salzsaure Salz ist auch in Alkohol löslich.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet auf Zusatz von sanrem chromsauren Kalium sofort eine violette Masse ab. Die Lösung des salzsauren Salzes scheidet beim Kochen mit Eisenchlorid einen violetten Körper ab. Brom wirkt energisch auf die in Wasser suspendirte Base ein. Natriumamalgam, sowie salpetrigsaures Kali und Essigsäure, verändern die Base nicht.

Der Schmelzpunkt der Base lässt sich nur schwer bestimmen. Der Körper sintert bei 62° und schmilzt gegen 67° C.

Zur Analyse wurde geschmolzene und wieder erstarrte Base verwendet.

I.	0.1965 Gr. Substanz	lieferten	0.5954 Gr. C O_2	=	82.64 pCt. C
	-	-	0.1207 - H_2O	=	6.82 - H
II.	0.1009 -	-	0.3064 - C O_2	=	82.72 - C
	-	-	0.0638 - H_2O	=	7.00 - H

Der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$ entsprechen die Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	83.21 pCt.	82.64 pCt.	82.72 pCt.
H	6.57 -	6.82 -	7.00 -

Die Base ist zweisäurig. Ihr Platindoppelsalz bildet ein gelbbraunes, in Wasser und in warmem Alkohol leicht lösliches Pulver. Das Salz wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

0.3203 Gr. Substanz lieferten 0.0913 Gr. Pt entspr. 28.50 pCt. Pt
Der Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2) 2\text{HClPtCl}_4$ entsprechen 28.76 pCt. Pt.

Darmstadt, 21. December 1877.

62. C. Krauch: Ueber den Nachweis einiger hauptsächlichsten Surrogate im gemahleneu Caffee.

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Roggen und Cichorie sind hauptsächlich die zur Zeit als Surrogate des gemahleneu Caffees in Betracht kommendeu Stoffe.

Der qualitative Nachweis derselben kann durch das Mikroskop geliefert werden, indem einestheils bei der Cichorie die Milchsaftegefässe auch noch nach dem Brennen der Wurzel leicht erkennbar sind und anderntheils bei dem Roggen, überhaupt den Cerealien, die Stärkekörner einen Anhaltspunkt bieten. Der Caffee selbst ist ausgezeichnet

durch die sehr ins Auge springenden, spindelförmigen gelben Steinzellen, welche ursprünglich über der Samenschale in loser Verbindung liegen, ferner durch die eigenthümlichen knotigen Verdickungen seiner Endospermzellen.

Obgleich sich nun dem Analytiker, namentlich wenn er ein solches Gemisch von den genannten Surrogaten und Caffee selbst hergestellt hat, alle diese oben genannten Merkmale sehr deutlich im Mikroskope zeigen, so bietet dennoch eine derartige practische Untersuchung eines fraglichen Caffees ihre grosse Schwierigkeiten dar und ein Gutachten blös auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung abzugeben, muss, um hier nur eins anzuführen, jedem schon daran sehr gewagt erscheinen, wenn er erstens bedenkt, welch minimale Spuren es sind, die man bei der erforderlichen ziemlich starken Vergrösserung auf einmal unter das Mikroskop bringen kann und zweitens die ungleiche Mischung, welche in derartigen, grobpulverigen Gemengen stets vorliegt, wodurch auch nach vielen verschiedenen Beobachtungen immer noch ein falsches Bild über die Gesamtbeschaffenheit der Waare gewonnen werden kann. Zufällige oder geringe Beimischungen können sich so als die grössten Verfälschungen zeigen. Ein weiteres Trocknen und feines Pulvern des fraglichen Caffees beeinträchtigt aber die Umrisse der einzelnen Zellen und Zellencomplexe wesentlich und erschwert auch damit die mikroskopische Beobachtung.

Zur chemischen Unterscheidung der Surrogate speciell der Cichorie vom Caffee ist unter anderen ein Zusatz von Eisenchloridlösung zu der Auskochung des zu untersuchenden Caffees vorgeschlagen; aus Caffee sollen dadurch sämmtliche Farbstoffe niedergeschlagen werden, aus Cichorie dagegen nicht.

Ich kann diese Angabe jedoch nicht bestätigen, indem ich auch bei verschiedenen Caffeesorten durch Zusatz von Eisenchlorid zum Auszug derselben eine nur theilweise Fällung der Farbstoffe beobachtete.

Einfache chemische Reactionen sind zur Unterscheidung von Caffee und den genannten Surrogaten auch nicht anwendbar, weil die Stoffe der Surrogate, welche sich durch besondere Reactionen, wie z. B. Stärkemehl und Zucker, deutlich auszeichnen, auch im Caffee vorhanden sind; die Quantität dieser Stoffe ist jedoch bei Caffee, Cichorie und Roggen sehr verschieden, so verschieden, dass die Vermuthung nahe lag, es könnte eine quantitative Bestimmung genannter Stoffe, soweit es für die Praxis nothwendig ist, zu einer Erkennung sowohl der Art, als auch der Menge der zugesetzten Surrogate führen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend unterzog ich auf Veranlassung des Vorstehers der hiesigen Versuchsstation Dr. J. König eine Anzahl Caffeesorten, sowie einige Surrogate und Mischungen von Caffee und Surrogaten einer chemischen Untersuchung, deren Resultate in nachstehender Tabelle zusammengefasst sind.

a) Auf 100 Theile frischer Substanz berechnet.

	Verschiedene Caffeesorten, gebrannt					Cichorie, gebrannt	Cichorie, ungebrannt	Roggen, gebrannt	Waizen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Roggen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Cichorie, gebrannt	
	I	II	III	IV	V							
Wasser	1.55	4.37	1.53	1.47	1.57	4.30	6.89	0.28	—	2.15	2.30	
Asche	4.43	4.33	4.78	6.29	4.13	10.37	4.99	2.24	2.75	4.22	4.90	
Fett	14.55	11.25	13.63	13.33	14.83	1.10	0.41	1.67	1.80	13.80	12.27	
in Wasser löslich . . .	24.82	—	—	—	—	62.60	73.29	31.84	52.65	25.39	29.93	
in Wasser unlöslich . .	73.63	—	—	—	—	33.10	19.82	67.88	47.35	72.86	67.77	
Zucker	0.2	—	—	—	—	22.40	22.20	—	—	0.19	2.25	
Zucker nach d. Kochen mit verdünnt. Schwefelsäure	24.21	nicht bestimmt					21.19	nicht bestimmt	75.16	nicht bestimmt	28.97	22.62
Eisenoxyd durch Glühen des Eisenniederschlags	1.95	}					1.34	2.03	nicht bestimmt			

b) Auf 100 Theile bei 110° getrockneter Substanz berechnet.

	Verschiedene Caffeesorten, gebrannt					Cichorie, gebrannt	Cichorie, ungebrannt	Roggen, gebrannt	Waizen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Roggen, gebrannt	Caffee mit 10 pCt. Cichorie, gebrannt
	I	II	III	IV	V						
Asche	4.49	4.52	4.85	6.38	4.19	10.88	5.35	2.43	1.80	4.31	5.1
Fett	14.78	11.76	13.84	13.53	15.6	1.15	0.43	1.68	2.75	14.16	12.55
in Wasser löslich . . .	25.21	23.51	23.23	22.47	nicht be- stimmt	65.42	78.71	31.92	52.65	25.98	30.63
in Wasser unlöslich . .	74.79	76.49	76.77	77.53	nicht be- stimmt	34.58	21.28	68.07	47.35	74.46	69.36
Zucker	0.20					23.40	23.84	—	—	0.19	2.30
Zucker nach d. Kochen mit verdünnt. Schwefelsäure	24.59		nicht bestimmt			22.14	nicht bestimmt	75.37	nicht bestimmt	29.60	23.15
Eisenoxyd durch Glühen des Eisenniederschlags	1.98					1.40	2.17		nicht bestimmt		

Die Bestimmungen des Wassers, der Asche und des Fettes geschahen nach den üblichen Methoden.

Zur Bestimmung des in Wasser löslichen und unlöslichen Theiles wurden je 30 Gr. Substanz mit 500 Cc. Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, dann die Masse auf ein gewogenes Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 Cc. betrug; der dabei unlöslich gebliebene Rückstand wurde bei 110° getrocknet, gewogen und aus seinem Gewichte auch der in Wasser lösliche Theil berechnet.

Zur Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Zuckers wurde das Material mit Wasser ausgekocht, filtrirt, zur Trockene verdunstet, der hierbei gebliebene Rückstand mit heissem 90procentigen Alkohol behandelt und aus dem alkoholischen Auszuge, nachdem er zur Trockene verdunstet war, mit Wasser der Zucker aufgenommen, schliesslich mit Thierkohle entfärbt, im Filtrate der Zucker auf gewöhnliche Weise bestimmt und auf Rohrzucker berechnet.

Die Zahlen, welche sich in der Rubrik „Zucker nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure“ befinden, sind folgender Weise erhalten:

Je 3 Gr. Substanz wurden mit 200 Cc. einer $2\frac{1}{2}$ procentigen Schwefelsäurelösung 6 bis 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf die Säure mit kohlenurem Blei beseitigt, dann Thierkohle zugegeben und damit eine Zeit lang in der Wärme digerirt.

Nunmehr wurde das Ganze zuvor mit Wasser auf 500 Cc. gebracht, filtrirt und ein abgemessener Theil des Filtrats mit Fehling'scher Lösung gekocht, das dabei entstandene Kupferoxydul in Oxyd übergeführt und gewogen, das Gewicht des letzteren alsdann auf Rohrzucker berechnet.

Eine Säure von $2\frac{1}{2}$ pCt. scheint für diese Versuche sehr geeignet zu sein, ich erhielt wenigstens bei Controllversuchen unter Anwendung einer solchen Säure stets übereinstimmende Resultate, während dies bei einer verdünnteren Säure nicht der Fall war.

Was endlich den Eisenniederschlag betrifft, so wurde derselbe erhalten durch Fällen eines wässerigen Auszuges der Substanz mit Eisenchloridlösung im Ueberschuss. Den abfiltrirten und gut ausgewaschenen Niederschlag glühte ich und berechnete das Gewicht des Glührückstandes auf Procente der angewendeten Substanz.

Wie man aus obiger Tabelle ersieht, zeichnet sich der Caffee, gegenüber den untersuchten Surrogaten, durch seinen hohen Gehalt an Fett aus, während der Aschengehalt im Vergleich mit der Cichorie, sehr zurücktritt, im Vergleich mit Roggen und Waizen aber sich doppelt so hoch stellt als bei diesen. Wenn auch die Quantität dieser beiden Stoffe bei gröberer Verfälschungen für sich schon einige Anhaltspunkte für die Bestimmung der Grösse der Beimischung geben kann, so ist doch gerade, wenn es sich um geringere Beimischungen

(10—15 pCt.) handelt, weniger Werth darauf zu legen, weil dann die zu erhaltenden Zahlen immer noch innerhalb derjenigen Grenzen schwanken, welche je nach verschiedenen Ernten und Sorten des Caffees erhalten werden.

Weit bessere Anhaltspunkte für diese Frage geben die starken Differenzen der im Wasser löslichen Stoffe (Extract), hauptsächlich für Cichorie und Waizen, weniger für Roggen. Was jedoch für alle Fälle den besten Aufschluss geben wird, ist der Gehalt dieser Stoffe an fertig gebildetem Zucker oder an den durch verdünnte Säure in Zucker überführbaren Substanzen. Was den fertig gebildeten Zucker anbelangt, so ist die Cichorie durch ihren bedeutenden Gehalt an demselben ausgezeichnet, während die Cerealien durch ihren hohen Stärkegehalt eine reichlichere Menge von in Zucker überführbaren Substanzen liefern als der Caffee. Die ausgeführten beiden Analysen der Gemenge eines Caffees mit je 10 pCt. der Surrogate beweisen in der That, welche werthvolle Anhaltspunkte man in der quantitativen Bestimmung des ursprünglich vorhandenen und des durch Kochen mit verdünnter Säure entstehenden Zuckers für die Untersuchung eines fraglichen Caffees besitzt. Während der reine Caffee fast keinen Zucker enthielt, war ein Zusatz von 10 pCt. Cichorie zu demselben schon sicher erkennbar an einem nunmehr über 2 pCt. betragenden Zuckergehalt der Waare, dazu kommt noch ein Plus von 6 pCt. der in Wasser löslichen Stoffe, welches der mit dem Surrogate versetzte Caffee gegenüber dem reinen zeigt.

Das Gemisch von gebranntem Roggen und Caffee zeichnet sich durch einen höheren Gehalt an in Zucker überführbaren Substanzen aus; es enthält bei 10 pCt. Roggenzusatz circa 5 pCt. davon mehr als reiner Caffee.

Die vorstehend beschriebene Untersuchungsmethode liefert hiernach Anhaltspunkte, in fraglichen Fällen annähernd die Menge der Surrogat-Zusätze festzustellen.

Nach vorstehenden und einigen anderen im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen kann man die Menge der in Wasser löslichen Stoffe bei der gebrannten Cichorie auf rund 70 pCt., die des gebrannten Caffees auf rund 25 pCt. annehmen; erstere hat daher ein Plus von 45 pCt. an in Wasser löslichen Stoffen.

Hat nun ein gebrannter und gemahlener Caffee des Handels, welcher sich nach der mikroskopischen Prüfung, wie auch durch den vorhandenen fertig gebildeten Zucker als mit gebrannter Cichorie verfälscht erwiesen hat, etwa 30 pCt. in Wasser lösliche Stoffe, so übertrifft er den reinen Caffee hieran um 5 pCt. Die Menge des Cichorien-Zusatzes berechnet sich daher einfach nach der Gleichung:

$$45 : 5 = 100 : x (= 11.1);$$

der Caffee hätte demnach einen Zusatz von rund 11 pCt. Cichorie er-

fahren. In ganz derselben Weise berechnet sich die Grösse des Zusatzes von gebranntem Roggen oder von sonstigen Cerealien, bei denen man die Menge der durch verdünnte Schwefelsäure in Zucker überführbaren Stoffe auf rund 70 pCt. der Trockensubstanz feststellen kann, während der wasserfreie Caffee davon rund 25 pCt. besitzt. Selbstverständlich muss auch hier die mikroskopische Untersuchung zunächst qualitativ die Verfälschungsart sicher stellen.

Es wäre wünschenswerth, dass die vorstehenden Zahlen noch durch Untersuchungen mehrerer anderer Proben der genannten Stoffe ergänzt worden wären; denn die Art der Berechnung ist um so richtiger, je mehr die angenommenen Zahlen für die Menge der in Wasser löslichen Stoffe, resp. der in Zucker überführbaren Substanzen der Wirklichkeit entsprächen, d. h. je grösser die Anzahl der Analysen ist, aus denen sie das Mittel bilden. Da mir aber vor der Hand die Zeit zu weiteren Untersuchungen fehlt, so will ich durch vorstehende Abhandlungen nur den Weg andeuten, der zur Berechnung der Grösse des Zusatzes genannter Surrogate eingeschlagen werden kann.

Münster, landw. Versuchsstation, 4. Januar 1878.

63. Rudolf Fabinyi: Ueber Diphenoläthan.

(Mittheilung aus d. chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaft. in München.)
(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ter Meer hat durch Behandlung von Phenol mit Chloral und conc. Schwefelsäure Diphenoltrichloräthan dargestellt; Versuche, durch wasserentziehende Mittel Phenol mit Aldehyd zu verbinden, führten aber bisher zu keinem befriedigenden Resultat; es entstanden stets harzartige Massen, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

Auf Rath des Hrn. Baeyer unternahm ich die nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes, und es ist mir schliesslich gelungen, die vorausgesetzte einfachste Verbindung von Phenol mit gewöhnlichem Aldehyd und deren Benzoylderivat in reinem, krystallinischem Zustande zu erhalten.

Das eingeschlagene Verfahren beruhte auf der Anwendung von Zinntetrachlorid¹⁾, welches in eine kalt gehaltene Mischung von geschmolzenem (etwas überschüssigem) Phenol mit Paraldehyd, tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln hinzugefügt wurde.

Die schon durch die ersten Tropfen eingeführte Röthung der Mischung durchläuft im Verlaufe der Reaction sämtliche Nuancen dieser Farbe, das Gemenge wird zäher und bildet schliesslich ein halb-

¹⁾ Dieses Reagens hatte sich auch bei der Darstellung der Phtaleine gut bewährt.