

trocknete und klar filtrierte Proben Talg, und zwar ein Rinder- und ein Hammeltalg, die wasserfrei sich beide bei 35° trübten, zeigten bei Zusatz derselben Mengen Wasser weit voneinander abweichende Trübungstemperaturen.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, daß das von Polenske ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Schweineschmalz auf Talg nicht ohne weiteres übertragen werden kann, daß vielmehr sowohl Rinds- und Hammeltalg, wie auch trübe schmelzende Handelstalge bei demselben Wassergehalt zum Teil recht weit voneinander abweichende Trübungstemperaturen zeigen.

Andererseits hat sich das Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes im Schweineschmalz sehr gut bewährt. Es ist, um dieses nochmals hervorzuheben, leicht und schnell ausführbar und liefert dabei genauere Werte, wie das viel umständlichere und zeitraubendere Verfahren der amtlichen „Anweisung für die chemische Untersuchung von Fetten und Käsen“. Da eine Grenzzahl für den höchstzulässigen Wassergehalt im Schweineschmalz bislang nicht aufgestellt ist, schlägt Polenske unter Berücksichtigung des bislang in besseren Marken amerikanischen Schweineschmalzes beobachteten Wassergehaltes vor, Schweineschmalz seines Wassergehaltes wegen erst dann zu beanstanden, wenn seine konstante Trübungstemperatur über 75° liegt, d. h. wenn es mehr als 0,3 % Wasser enthält.

Wie nun bereits vorher ausgeführt wurde, enthielten von den hier nach dem Verfahren von Polenske untersuchten Proben Schmalz nur einige einen etwas höheren Wassergehalt wie 0,2 %, der aber in keinem Falle 0,3 % überstieg, sodaß hiernach der von Polenske vorgeschlagene höchstzulässige Grenzwert von 0,3 % Wasser für den Fabrikanten sicherlich keine Härte bedeutet.

Über den Nachweis von Saponin.

Von

Joh. Rühle.

Mitteilung aus dem Königlichen chemischen Laboratorium der Auslandsfleischbeschauanstalt zu Stettin.

Der Nachweis eines Zusatzes von schaubildenden Mitteln zu schäumenden Getränken, wie Limonaden und Bier, scheint nach dem wenigen, das sich hierüber in der Literatur vorfindet, zu urteilen, zurzeit noch nicht mit völliger Sicherheit möglich zu sein. Nach Frehse¹⁾ wird Saponin in Brauselimonaden nachgewiesen, indem man diese möglichst zur Trockene eindampft und den Rückstand mit Essigäther auszieht. Nach dem Verdunsten der erhaltenen Lösung hinterbleibt bei Anwesenheit von Saponin ein Rückstand, der mit konzentrierter Schwefelsäure Rotviolett-färbung gibt und beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Sapogenin übergeführt wird unter Entbindung eines Geruches nach Cedernholz. In Champagnerlimonaden hat ferner Frehse²⁾ Glycyrrhizin beobachtet, das mit konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Saponin gibt. Bei einer Nachprüfung des von Frehse für den Nachweis von Saponin angegebenen Verfahrens gelang es mir in

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. 1899, [6] 10, 13—16; diese Zeitschrift 1899, 2, 938—939.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. 1899, [6] 10, 347—348; diese Zeitschrift 1900, 3, 365.

wiederholten Fällen nicht, diesen Nachweis zu führen; in Anbetracht der äußerst geringen Löslichkeit des Saponins in Essigäther wie auch der dem Ausziehen geringer Mengen von Substanz wenig vorteilhaften sirupartigen Beschaffenheit des Rückstandes selbst, erscheint ein Versagen dieses Verfahrens nicht besonders erstaunlich. Demgegenüber läßt das Verfahren von Brunner¹⁾ von vornherein einen Erfolg erhoffen; es beruht im wesentlichen auf dem Ausschütteln des Saponins aus seiner Lösung mittels Phenols und dem Behandeln der erhaltenen Phenollösung mit Wasser und Äther-Petroläther; aus der wässrigen Lösung ist dann durch Eindampfen das Saponin, wenn vorhanden, zu gewinnen. Dieses Verfahren scheint zurzeit als das beste zum Nachweise von Saponin anerkannt zu sein, denn es ist z. B. in das „Schweizerische Lebensmittelbuch“²⁾ aufgenommen worden und wird auch in dem „Lehrbuch der gerichtlichen Chemie“ von Baumert³⁾ an erster Stelle aufgeführt.

So einfach das genannte Verfahren nun auf den ersten Blick zu sein scheint, so bietet es doch ganz erhebliche Schwierigkeiten, den Rückstand soweit rein darzustellen, daß er einwandfrei die auf die Anwesenheit von Saponin schließen lassenden Farbenreaktionen gibt; ein Rückstand, der in wässriger Lösung schäumt, ist verhältnismäßig viel leichter zu gewinnen. Da es aber meines Erachtens nicht genügt, den Nachweis des Vorhandenseins von Saponin allein auf das Eintreten des Schäumens der wässrigen Lösung des Rückstandes zu stützen, sondern auch einwandfreie Farbenreaktionen des Rückstandes hinzutreten müssen, so ist das Brunner'sche Verfahren durchaus nicht einfach in der Ausführung und erfordert die Beobachtung mancher Vorsichtsmaßregeln, die aus den kurzgefaßten, an den oben genannten drei Stellen gegebenen Vorschriften nicht hervorgehen. Aus dem Grunde gelang es auch hier zunächst nicht, mit dem Verfahren zu zufriedenstellenden Ergebnissen zu gelangen. Viele Versuche mit Limonaden und Bier, denen bekannte kleine Mengen Saponin zugesetzt worden waren, wurden ergebnislos durchgeführt. Erst nach methodischer Durcharbeitung des Verfahrens gelang es, eine Arbeitsweise zu finden, die gestattet, 0,02 g Saponin in 100 ccm Flüssigkeit mit Sicherheit nachzuweisen, wenn Brause-limonaden vorliegen, und seine Anwesenheit sehr wahrscheinlich zu machen, wenn es sich um Bier handelt.

Infolgedessen sollen die auf Anregung des Herrn Dr. Kühn, Vorstehers des hiesigen Laboratoriums, angestellten Versuche kurz besprochen und die daraufhin ausgearbeitete Arbeitsweise mitgeteilt werden.

Das zu den Versuchen verwendete Saponin war Saponinum purissimum von J. D. Riedel, A.-G. in Berlin. Es wurde in wässriger Lösung, die in 1 Liter 0,5 g davon enthielt, verwendet. Das Saponin gab mit konzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Farbenreaktion: Etwa 5 Minuten nachdem Saponin und Schwefelsäure gut miteinander verrieben worden war, trat am Rande des Tropfens eine Rosafärbung auf, die, unter Zunahme der Farbstärke und unter allmählichem Übergang in Purpurrot bis Rotviolett, nach der Mitte zu vorschritt; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde war der ganze Tropfen schön rotviolett gefärbt. Von da ab verblaßte die Färbung und ging schließlich in Grau über. Mit Fröhde's Reagens (100 ccm konzentrierte

¹⁾ Diese Zeitschrift 1902, 5, 1197—1198.

²⁾ Schweizerisches Lebensmittelbuch Bern 1907. Neukomm & Zimmermann; IV. Abschnitt S. 17.

³⁾ Dr. Georg Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. 2. Auflage. Braunschweig 1907. Friedrich Vieweg & Sohn. 1, 390.

Schwefelsäure + 1 g Ammoniummolybdat) gab das Saponin etwa $\frac{1}{4}$ Stunde nach dem Verreiben einen sofort im ganzen Tropfen entstehenden blauvioletten Farbton, der nach einer weiteren $\frac{1}{4}$ Stunde in ein ziemlich reines Grün überging. Weiterhin verblaßte das Grün wieder und ging schließlich in Grau über. Daß die wässerige Lösung des Saponins stark schäumte, bedarf keiner besonderen Erwähnung.

In je 100 ccm der eben erwähnten Lösung dieses Saponins wurden Zucker, Glycerin, Dextrin, Weinsäure und Zuckerfarbe in wechselndem Verhältnisse gelöst und aus den so dargestellten Lösungen das Saponin nach Brunner wieder zu gewinnen versucht. Die dabei gemachten Beobachtungen sollen, soweit sie wesentlich für die Ausarbeitung einer sicheren Arbeitsweise erscheinen, bei den einzelnen Versuchen besprochen werden. Die verschiedenen hierbei benutzten Lösungen enthielten in 100 ccm:

1. Versuch: 0,05 g Saponin
2. " 0,05 " " + 2,5 g Saccharose
3. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 g Glycerin
4. " 0,05 " " + 2,5 " Invertzuckersirup
5. " 0,05 " " + 2,5 " Dextrin
6. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 g Glycerin
7. " 0,05 " " + 2,5 " Saccharose + 2,5 g Dextrin
8. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 " Weinsäure
9. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 " " + 2,5 g Dextrin
10. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 " Glycerin + 2,5 " "
11. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 " " + 2,5 " " + 0,3 g Weinsäure
12. " 0,05 " " + 2,5 " " + 0,3 " " + 0,3 g Weinsäure + 2,5 g Dextrin + 2,0 g Zuckerfarbe.

Wie ersichtlich, ist danach gestrebt worden, Lösungen darzustellen, die in ihrer Zusammensetzung Limonaden und diesen ähnlichen Getränken möglichst entsprechen, und es ist besonderer Wert auf einen möglichst hohen Extraktgehalt der Lösungen gelegt worden, um die Wiedergewinnung des Saponins in keiner Weise zu erleichtern. Der Zusatz von Dextrin zu den Lösungen No. 5—7 und No. 9—12 und von Zuckerfarbe zu der Lösung No. 12 sollte zugleich auch Bedingungen schaffen, wie sie bei der Untersuchung von Bier auf Saponin eintreten.

Zu den einzelnen Versuchen ist folgendes zu bemerken:

1. Versuch: 0,05 g Saponin in 100 ccm Wasser.

Bereits bei den früheren ergebnislos verlaufenen Versuchen war erkannt worden, daß eine einigermaßen scharfe Scheidung des ungelöst gebliebenen Phenols von der wässerigen Lösung nur nach Zusatz eines Salzes, als welches sich das bereits von Brunner angewendete Ammoniumsulfat sehr gut eignet, möglich ist und zwar ist soviel davon zu verwenden, daß die wässerige Lösung spezifisch schwerer als Phenol wird. Demgemäß wurden die 100 ccm Lösung mit 20 g Ammoniumsulfat versetzt und nach dem Lösen des Salzes im Scheidetrichter wiederholt stark mit 9 ccm Phenol (bei gewöhnlicher Temperatur fest) geschüttelt. Die Abscheidung des Phenols (etwa 5 ccm) geht verhältnismäßig schnell von statten, indes bildet sich an der Trennungsstelle zwischen Phenol und wässriger Lösung eine schwache, blasige, emulsionsartige Schicht, die eine scharfe Trennung beider Teile erschwert und auch nach langem Stehen nicht verschwindet. Es empfiehlt sich, wie die späteren Versuche gezeigt haben, diese geringe blasige Schicht mit der wässerigen Lösung aus dem Scheidetrichter zu entfernen; ein hierdurch entstehender Verlust an Saponin wird durch die größere Reinheit des wiedergewonnenen Saponins mehr als ausgeglichen. Zu der Phenollösung des Saponins wurden nun 30 ccm

Wasser und ein Gemisch von 40 Teilen Äther und 20 Teilen Petroläther gefügt und geschüttelt. Es entstand eine starke Emulsion in der ätherischen Lösung, die sich nach Zusatz von dreimal je 20 ccm Äther verminderte und sich hauptsächlich an der Trennungsschicht zwischen wässriger und ätherischer Lösung ausbreitete. Ein weiterer Zusatz von 50 ccm Petroläther und danach von 5 ccm Alkohol konnte das Verschwinden der Emulsion nicht bewirken; nach dem Stehen über Nacht hatte sich diese aber doch wesentlich zusammengezogen, sodaß die wässrige Schicht ziemlich gut verlustlos abgelassen werden konnte. Nach dem Verdunsten der stark schäumenden wässrigen Lösung hinterblieb ein weißer Rückstand, der nach vorsichtigem Trocknen im Trockenschrank bei 100° 0,0450 g wog. Das Saponin war also zu 90% wiedergewonnen worden; es war völlig geruchlos und gab die beiden genannten Farbenreaktionen.

2. Versuch: 0,05 Saponin + 2,5 g Saccharose in 100 ccm Wasser.

Die 100 ccm Lösung wurden wie bei dem vorhergehenden Versuche mit 9 ccm Phenol ausgeschüttelt und die abgeschiedene Phenolschicht (etwa 5 ccm) mit 30 ccm Wasser und 100 ccm Äther geschüttelt. Petroläther wurde hierbei nicht verwendet, da dieser die Emulsion weder verhindern noch vermindern kann, wie wiederholte Versuche gezeigt hatten. Wohl aber wurden nach dem erstmaligen Ausschütteln des Phenols mit Wasser und Äther noch 4 ccm Alkohol (96%-ig) hinzugefügt, wodurch sich nach öfter wiederholtem Schütteln die Emulsionsschicht stark verringerte; nach längerem Stehen, am besten über Nacht, bildete sie nur noch ein dünnes Häutchen zwischen der wässrigen und der ätherischen Schicht, welches die Trennung beider nicht mehr hinderte. Nach dem Verdunsten der starkschäumenden wässrigen Lösung und vorsichtigem Trocknen bei 100° hinterblieben 0,0605 g eines völlig geruchlosen weißen Rückstandes, der die Farbenreaktionen auf Saponin deutlich zeigte. Das Saponin war also zuckerhaltig.

3. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Glycerin in 100 ccm Wasser.

Die Ausführung dieses Versuches geschah wie beim vorhergehenden Versuche jedoch mit dem Unterschiede, daß die erhaltenen 5 ccm Phenollösung zunächst, um Zucker und Glycerin möglichst aus dem Phenol zu entfernen, mit 50 ccm einer Ammoniumsulfatlösung (10:50) gewaschen wurden; einen besonderen Erfolg hatte diese Maßregel indes anscheinend nicht. Die beim Schütteln der Phenollösung mit 30 ccm Wasser, 100 ccm Äther und 4–5 ccm Alkohol entstandene Emulsion hatte sich beim Stehen über Nacht wieder auf ein dünnes Häutchen zwischen den Schichten zusammengezogen, das ihre Trennung nicht mehr hinderte. Auch bei den folgenden Versuchen ist diese Emulsionsbildung eingetreten; jedoch ist es stets gelungen, sie zum Teil durch den Alkoholzusatz, zumeist aber durch 12–24-stündiges ruhiges Stehenlassen auf ein unschädliches Maß zurückzuführen. Zumeist bildete die Emulsion, wie bereits angegeben, ein zum Teil ganz dünnes Häutchen zwischen den Schichten, das deren Trennung nicht hinderte und wesentliche Verluste an Saponin nicht mehr bedingen konnte. In diesem wie in den späteren Fällen war es, wie hier ein für alle Mal betont sein mag, indes nicht möglich, auf dem angegebenen Wege von vornherein ein reines Saponin zu gewinnen; stets war es vielmehr mehr oder weniger mit den anderen Bestandteilen der Lösung verunreinigt. Im vorliegenden Versuche bestand der Rückstand der wässrigen Lösung nach dem Trocknen bei 100° aus 0,0960 g einer weißen, geruchlosen Substanz, die in Wasser stark schäumte und die beiden Farbenreaktionen auf Saponin deutlich und entscheidend gab.

4. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Invertzuckersirup in 100 ccm Wasser.

Bei genau gleicher Ausführung des Versuches wurden erhalten 0,0600 g einer rein weißen, trocknen Substanz, die sich auf Grund des Schäumens ihrer wässrigen Lösung und ihrer Farbenreaktionen als saponinhaltig erwies.

5. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Nach Brunner sollen dextrinhaltige Flüssigkeiten nach dem Eindampfen auf 100 ccm mit dem doppelten Volumen Alkohol von 96 Vol.-% vermischt werden; das Filtrat vom Rück-

stande soll dann weiter mit Wasser und Tierkohle versetzt, entgeistet und warm filtriert werden. Diese Lösung ist dann mit Phenol auszuschütteln. Da sich hierbei das Dextrin nicht gut abschied und filtrierbare Lösungen nicht erhalten werden konnten, wurde folgendermaßen verfahren: Die 100 ccm Lösung wurden auf etwa 20 ccm eingedampft und sofort mit 150 ccm Alkohol (96 %ig) gefällt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde wurde auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt und sofort filtriert. Das Erhitzen geschah, um alles Saponin in Lösung zu bringen und etwaigen Verlusten daran durch Mitausfallen bei der Dextrinfällung möglichst vorzubeugen. Das klare alkoholische Filtrat wurde nach Wasserzusatz völlig entgeistet, der Rückstand mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, mit 20 g Ammoniumsulfat versetzt und, wie angegeben, mit 9 ccm Phenol ausgeschüttelt u. s. w. Die schließlich erhaltene wässrige Lösung war schwach gelblich gefärbt, schäumte stark und roch nicht nach Phenol. Sie hinterließ einen nach dem Trocknen bei 100° bräunlichen, nicht schmierigen Rückstand, der die beiden Farbenreaktionen auf Saponin deutlich gab, nur im Anfang waren sie etwas durch Braunfärbung beeinträchtigt. Der Rückstand wurde deshalb zweimal je 20 Stunden mit je etwa 10 ccm Aceton behandelt, wobei sich dieses gelblich färbte. Der schließlich erhaltene, noch bräunliche Rückstand gab die Farbenreaktionen ohne jede Beeinträchtigung durch Braunfärbung völlig einwandfrei. Der letzte Rückstand wog nach dem Trocknen im Trockenschrank 0,0875 g.

6. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Dextrin + 0,3 g Glycerin in 100 ccm Wasser.

Es wurde genau wie beim vorhergehenden Versuch angegeben verfahren. Die Phenol-schicht war deutlich von der wässrigen Schicht getrennt und ebenso beschränkte sich nach dem Stehen über Nacht die Emulsionsbildung auf eine dünne Schicht zwischen der wässrigen und der ätherischen Lösung, die nicht störte. Die schließlich erhaltene wässrige Saponin-lösung war nur schwach gelblich gefärbt. Der Rückstand hiervon war schwach bräunlich und schmierig; er wurde 24 Stunden mit im ganzen 75 ccm Aceton behandelt; es verblieb danach nach dem Trocknen bei 100° ein schwach bräunlicher, nicht mehr schmieriger Rückstand, der 0,0720 g wog und beide Farbenreaktionen deutlich und entscheidend gab.

7. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 2,5 g Dextrin
in 100 ccm Wasser.

Es wurde genau wie beim 5. Versuche angegeben verfahren, mit dem Unterschiede, daß die Phenollösung außer wie bisher mit 100 ccm Äther und 4 ccm Alkdhol mit 50 ccm Wasser ausgeschüttelt wurde. Es empfiehlt sich, vor dem Ausschütteln der Phenollösung mit Wasser und Äther die Wandungen des Scheidetrichters durch kräftiges Schwenken der Phenollösung möglichst von Resten der wässrigen Lösung zu befreien, um der Verunreinigung des Saponins möglichst vorzubeugen. Da die Reinigung der schließlich erhaltenen Rückstände durch Digerieren mit Aceton leichter vonstatten geht, wenn sie im Exsiccator und nicht bei 100° getrocknet werden, so ist das Trocknen der Rückstände von jetzt ab durch zum Teil mehr-tägiges Trocknen im Exsiccator vorgenommen worden. Der bei diesem Versuche erhaltene, im Exsiccator getrocknete und 6 Stunden mit Aceton digerierte Rückstand war schwach gelblich gefärbt, wog 0,0810 g, schäumte in wässriger Lösung und gab die beiden Farbenreaktionen deutlich und entscheidend.

8. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Weinsäure
in 100 ccm Wasser.

Die 100 ccm der Lösung wurden zunächst nach Brunner mit gefälltem Magnesium-carbonat neutralisiert; dann wurde vom Überschusse davon abfiltriert und das neutrale Filtrat wie beim 2. Versuch angegeben weiter behandelt. Der schließlich erhaltene geruchlose weiße Rückstand wog nach dem Trocknen im Exsiccator 0,0650 g, schäumte in wässriger Lösung und gab deutlich die beiden Farbenreaktionen auf Saponin.

9. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Weinsäure
+ 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Nach dem Neutralisieren mit Magnesiumcarbonat wurde wie beim 7. Versuch angegeben weiter verfahren. Der erhaltene braune Rückstand war nach 36-stündigem Trocknen im Exsiccator trocken und firnisartig geworden; nach 12-stündigem Stehen mit Aceton war er hellbraun geworden, wog 0,0800 g, schäumte in wässriger Lösung und gab die beiden Farbenreaktionen auf Saponin deutlich und entscheidend.

10. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Glycerin
+ 2,5 g Dextrin in 100 ccm Wasser.

Es wurde wie beim 7. Versuch angegeben verfahren. Der braune Rückstand wurde 36 Stunden im Exsiccator getrocknet und danach 12 Stunden mit Aceton behandelt, wonach er ein hellbraunes Aussehen erlangte. Sein Gewicht betrug 0,0965 g. Er schäumte in wässriger Lösung und gab beide Farbenreaktionen deutlich.

11. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 g Glycerin
+ 2,5 g Dextrin + 0,3 g Weinsäure in 100 ccm Wasser.

Es wurde wie beim 9. Versuch angegeben verfahren. Der schließlich erhaltene getrocknete Rückstand war nach 12-stündigem Digerieren mit Aceton schwach gelblich und trocken, schäumte stark in wässriger Lösung und gab beide Farbenreaktionen deutlich. Das Gewicht des Rückstandes nach der Reinigung mit Aceton betrug 0,1190 g.

12. Versuch: 0,05 g Saponin + 2,5 g Saccharose + 0,3 Glycerin
+ 0,3 g Weinsäure + 2,5 g Dextrin + 2,0 g Zuckerfarbe in 100 ccm Wasser.

Es wurde wie beim 9. Versuch angegeben verfahren mit dem Unterschiede, daß die Fällung der Dextrine wiederholt wurde, da die nach dem erstmaligen Fällen erhaltene gelbe wässrige Lösung noch große Mengen davon enthielt. Der schließlich erhaltene braune Rückstand wurde nach dem Trocknen im Exsiccator zweimal je 24 Stunden mit Aceton digeriert. Die danach erhaltene Substanz war noch immer tiefbraun gefärbt, schäumte stark in wässriger Lösung und gab die Reaktion mit Fröhde's Reagens, wenn auch durch Braunfärbung etwas beeinträchtigt. Die empfindliche Reaktion mit Schwefelsäure trat nicht ein oder wurde durch die starke Braunfärbung der Schwefelsäure verdeckt. Ein völlig einwandfreier Nachweis des Saponins, wenn man dazu das Eintreten der beiden Farbenreaktionen verlangt, wäre also in diesem Falle nicht geglückt.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, daß das Verfahren ohne jede Überstürzung durchgeführt werden muß, und daß insbesondere die Trennung der Phenollösung von der ursprünglichen wässrigen Lösung und hierauf die Trennung der nach dem Ausschütteln des Phenols entstandenen wässrigen und ätherischen Schichten längerer Zeit bedarf, im letzteren Falle aus dem Grunde, weil nur dann die Emulsionsschicht weit genug zurückgeht, um eine scharfe Trennung der wässrigen Schicht von der ätherischen zu gestatten und den Verlust an Saponin möglichst gering zu gestalten.

Die Ausführung des Verfahrens ergibt sich nach dem Vorstehenden von selbst. Um es kurz zu wiederholen sind Brauselimonaden und ähnliche Getränke, gegebenenfalls nach dem Neutralisieren mit Magnesiumcarbonat, auf 100 ccm zu bringen, mit 20 g Ammoniumsulfat zu versetzen und mit etwa 9 ccm Phenol kräftig wiederholt auszuschütteln. Nach dem Ablassen der wässrigen Schicht ist die Phenollösung mit etwa 50 ccm Wasser, 100 ccm Äther und, wenn nötig, zur Verminderung

der Emulsionsbildung mit etwa 4 ccm Alkohol zu schütteln. Nach hinreichender Trennung der Schichten, die in der Regel nach 12—24 Stunden eingetreten ist, wonach sich die Emulsionsschicht zumeist auch bis auf ein höchstens 1—2 mm dünnes Häutchen zwischen den beiden Lösungen vermindert hat, ist die wässrige Lösung abzulassen und einzudunsten. Der im Exsiccator getrocknete Rückstand ist je nach seinem Zustande unmittelbar oder erst nach Reinigung mit Aceton auf einen Gehalt an Saponin zu prüfen. Handelt es sich um dextrinhaltige Flüssigkeiten, so sind die Dextrine zunächst, wie beim 5. Versuch angegeben wurde, abzuscheiden; erst dann ist mit der hiernach erhaltenen wässrigen Lösung wie vorstehend ausgeführt zu verfahren.

Zur Prüfung des Verfahrens wurde eine Champagnerweiße, ein alkohol- und dextrinfreies, schäumendes Getränk von fruchtartigem Geruch und Geschmack, die auf 100 ccm mit 0,02 g Saponin versetzt worden war, auf Saponin geprüft. Der erhaltene Rückstand war infolge der Färbung der Champagnerweißen mit einem künstlichen Farbstoffe tiefbraun gefärbt; er wurde 24 Stunden mit Aceton digeriert, nach welcher Zeit die Färbung des Rückstandes in Dunkelgelb übergegangen war. Der Rückstand gab die beiden Farbenreaktionen deutlich und entscheidend; seine wässrige Lösung schäumte stark. Der Nachweis des Saponins war in diesem Falle einwandfrei erbracht. Ein Teil der Champagnerweißen ohne Saponinzusatz in gleicher Weise behandelt, gab als Rückstand eine braune schmierige Masse, die nach dem Behandeln mit Aceton weder in Wasser schäumte, noch die Farbenreaktionen gab. In gleicher Weise wurde ein dunkles Bier, in einer hiesigen Brauerei nach Münchener Art gebraut, auf je 100 ccm mit 0,02 g Saponin versetzt und nach dem angegebenen Verfahren behandelt. Der erhaltene Rückstand gab nach zweimaligem, je 24-stündigem Digerieren mit Aceton eine schwach positive Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, eine deutliche Reaktion mit Fröhde's Reagens und schäumte stark in wässriger Lösung. Der Nachweis des Saponins dürfte demnach auch in diesem Falle als gelungen anzusehen sein.

Nach den vorstehenden Ausführungen hat sich somit das Brunner'sche Verfahren zum Nachweise des Saponins als durchaus brauchbar erwiesen. Es ist zu wünschen, daß es öfter zur Anwendung kommen möchte, als dies bis jetzt anscheinend der Fall gewesen ist, damit festgestellt werde, welchen Umfang die Verwendung des Saponins bei der Herstellung von schäumenden Getränken zurzeit angenommen hat und damit dann auf eine Kennzeichnung seiner Verwendung gedrungen werden kann, solange ein Verbot seiner Verwendung nicht besteht oder aus hygienischen Gesichtspunkten nicht begründet werden kann. Da unzweifelhaft auch andere Schaummittel als Saponin verwendet werden, so ist beabsichtigt, Versuche zum Nachweise auch solcher anzustellen und insbesondere festzustellen, ob sie sich, wie z. B. Frehse für Glycyrrhizin angibt, dem Saponin ähnlich verhalten bzw. worin sie sich von diesem unterscheiden.