

# Eine direkte, allgemein anwendbare Stärkebestimmungsmethode

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und  
Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **7 (1916)**

Heft 7

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984131>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER  
LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM SCHWEIZ. GESUNDHEITSAMT

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE SUISSE DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

---

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 8. 20 per Jahrg. — Ausland Fr. 10. — oder M. 8. —.  
Suisse fr. 8. 20 par année. — Etranger fr. 10. — ou M. 8. —.  
Preis einzelner Hefte Fr. 1. 50 (Ausland M. 1. 50).  
Prix des fascicules fr. 1. 50 (étranger M. 1. 50).

---

BAND VII

1916

HEFT 7

---

### **Eine direkte, allgemein anwendbare Stärkebestimmungsmethode.**

Von Th. von FELLEBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Schweiz. Gesundheitsamtes,  
Vorstand: F. Schaffer.)

Die Bestimmung der Stärke wird in der Regel nach dem indirekten Verfahren der Verzuckerung der im Autoklav mit oder ohne Milchsäurezusatz löslich gemachten Stärke und der Bestimmung des gebildeten Zuckers mit Fehling'scher Lösung ausgeführt. Um die Wirkung der vorhandenen löslichen Kohlehydrate, Zucker und Dextrin, auszuschalten, extrahiert man das Material meistens vorher mit kaltem Wasser. Trotzdem können aber die Resultate, wie *König* und andere Autoren<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, oft mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein, weil mehr oder weniger grosse Mengen Hemizellulosen (Pentosane und Hexosane) mit aufgeschlossen werden. Die Wirkung der Hexosane lässt sich nicht ausschalten, wohl aber die der Pentosane, wenn man diese Gruppe von Kohlehydraten für sich bestimmt und in geeigneter Weise vom Resultat abzieht. Da dies aber eine weitere, zeitraubende Arbeit erfordert, wird diese Bestimmung meist überhaupt nicht ausgeführt. So begnügt sich auch unser Schweizerisches Lebensmittelbuch mit dem Resultat, welches ohne Berücksichtigung der Pentosane erhalten wird. Ja, es schreibt nicht einmal nach der im Autoklav erfolgten Auflösung der Stärke eine Filtration vor, sondern behandelt gleichzeitig den löslichen und den unlöslichen Anteil mit Salzsäure, wodurch also auch derjenige Anteil der Hemizellulosen, welcher im Autoklav noch nicht in Lösung gebracht worden ist, nun durch die Säurewirkung verzuckert wird. Der Sinn der Vorbehandlung im Autoklav, neben der Stärke möglichst wenig andere Stoffe in Lösung zu bringen, fällt dadurch natürlich dahin.

---

<sup>1)</sup> Siehe *König*, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genussmittel, 3. Bd., 1. Teil, S. 437.

Neben den indirekten existieren auch einige direkte Stärkebestimmungsverfahren, nach welchen die Stärke auf die eine oder andere Weise gelöst und aus der Lösung ausgefällt und gewogen wird.

Nach dem Verfahren von *J. Meyrhofer*<sup>1)</sup>, welches in erster Linie für Wurst ausgearbeitet worden ist, wird das Material mit heisser alkoholischer Kalilauge extrahiert, die Stärke mit wässriger Kalilauge in Lösung gebracht, filtriert und aus dem Filtrat mit Alkohol ausgefällt. Einige Schwierigkeiten bietet die vollständige Trennung der Stärke vom Glycogen.

Auf ähnlichem Prinzip beruht das Verfahren von *G. Baumert* und *H. Bode*, abgeändert von *H. Witte*<sup>2)</sup>. Die Lösung erfolgt hier im Autoklav, die Ausfällung durch Natronlauge und Alkohol. Das Verfahren ist genau, aber nach *Witte* umständlich und zeitraubend. Es ist für Mehl und Handelsstärke ausgearbeitet.

Eine weitere direkte Bestimmungsmethode wurde von *A. Kaiser*<sup>3)</sup> für Kartoffelstärke ausgearbeitet. Die Stärke wird verkleistert, vermutlich im Autoklav, dann durch Jod in Gegenwart von essigsauerm Natrium gefällt, die Jodstärke durch alkoholische Kalilauge in Stärke übergeführt und gewogen.

Alle diese Verfahren sind nur zur Stärkebestimmung in bestimmten Nahrungsmitteln vorgeschlagen worden. Die beiden ersteren, bei welchen die Stärke mit Alkohol ausgefällt wird, sind schon deshalb keiner allgemeinen Anwendung fähig, weil Alkohol auch andere Körper, z. B. Dextrine und Pektin, ausfällt. Auch die Methode von *Kaiser* lässt sich wahrscheinlich nicht auf viele Produkte anwenden, weil die Ausfällung, wie ich nach meinen Erfahrungen glaube annehmen zu müssen, höchst wahrscheinlich da und dort infolge der Anwesenheit von Schutzkolloiden auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen wird.

Die hier vorliegende Bestimmungsmethode gründet sich einerseits auf eine bereits 1860 von *Flückiger*<sup>4)</sup> gemachte Beobachtung, dass Stärke in konzentrierter Chlorcalciumlösung löslich ist, andererseits auf die eben erwähnte Ausfällung der gelösten Stärke durch Jod. Allerdings ist hier kein Zusatz von Natriumacetat nötig, da schon das Chlorcalcium selbst, wie übrigens wohl jedes Salz in genügender Konzentration, die Jodstärke ausfällt. Die Zersetzung der Jodstärke nehmen wir abweichend von *Kaiser* nicht durch alkoholische Kalilauge, sondern durch Alkohol vor.

Der Vorzug unserer Methode beruht darauf, dass die Auflösung der Stärke verhältnismässig leicht erfolgt, falls das Material, was ja bei allen Stärkebestimmungsmethoden notwendig ist, in feinem Zustande vorliegt, ferner darauf, dass in der Regel ausser der Stärke nichts durch Jod gefällt wird, dass also wirklich nur die Stärke zur Bestimmung gelangt.

<sup>1)</sup> Z. U. N. G., 1901, 4, 1101.

<sup>2)</sup> Ebendort, 1904, 7, 65.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 1902, 180.

<sup>4)</sup> Ueber die Löslichkeit der Stärke, Schweiz. Ztschr. f. Pharm., 1860, 5, 185.

Zum Vergleich der Methode des Lebensmittelbuches mit unserm Verfahren und gleichzeitig zur Illustration der Notwendigkeit, die bisherige Methode durch eine neue zu ersetzen, diene die Analyse einer Weizenkleie.

Die Stärkebestimmungen in der Kleie nach dem bisherigen Verfahren wurden durch Herrn Dr. *Arbenz*, die Pentosanbestimmungen durch Herrn Dr. *Huggenberg* ausgeführt. Es wurde vorerst genau nach der Vorschrift verfahren. 3 g Kleie wurden mit kaltem Wasser extrahiert und im Autoklav während 3 Stunden bei 3 Atmosphären aufgeschlossen, die Lösung auf 200 cm<sup>3</sup> ergänzt, mit 20 cm<sup>3</sup> 25 %iger Salzsäure während 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, abgekühlt, nahezu neutralisiert, auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und im Filtrat die Dextrose nach Allihn bestimmt.

25 cm<sup>3</sup> des Filtrates, entsprechend 0,15 g Kleie, gaben 0,1140 g Cu<sub>2</sub>O oder 0,0515 g Glucose. Daraus berechnet sich ein *Stärkegehalt von 30,9 %*.

Die Pentosanbestimmung ergab 25,4 % Pentose. Es scheint uns am richtigsten, die Pentose als Xylose anzunehmen, da auch die Pentose der Gerste durch *Lintner* und *Düll*<sup>1)</sup> als Xylose erkannt worden ist. Als Xylose berechnet, ergeben sich 23,1 %. In 0,15 g Kleie sind somit 0,0347 g Xylose vorhanden.

Nach der Tabelle von *Weiser* und *Zaitschek*<sup>2)</sup> entsprechen 33,6 mg Xylose 79,6 mg Cu. Andererseits entsprechen 33,6 mg Glucose, unter denselben Bedingungen in Reaktion gebracht, 77,5 mg Cu. Die Glucose reduziert somit bei dem hier in Betracht fallenden Gehalt  $\frac{77,5}{79,6}$  oder 0,9736 mal so stark wie Xylose. Für die 0,0347 g Xylose sind somit  $0,9736 \cdot 0,0347 = 0,0338$  g Glucose in Abzug zu bringen. Es bleiben somit  $0,0515 - 0,0338 = 0,0177$  g Glucose oder 0,01593 g Stärke auf 0,15 g Kleie. Dies entspricht einem Gehalt von *10,66 % Stärke*.

Nun wurde die Stärke nochmals bestimmt mit dem Unterschiede, dass nach dem Aufschliessen im Autoklav filtriert und nur das Filtrat mit Salzsäure verzuckert wurde. Auch die Pentosenbestimmung wurde im Filtrat vorgenommen.

Die Stärkebestimmung ergab auf je 0,12 g Kleie folgende Werte:

|              |        |         |         |                             |
|--------------|--------|---------|---------|-----------------------------|
|              | 0,0568 | 0,0578  | 0,0597  | 0,0609 g Cu <sub>2</sub> O, |
| entsprechend | 0,0261 | 0,02652 | 0,02738 | 0,02786 g Glucose.          |

Im Mittel entspräche dies, ohne Berücksichtigung der Pentosen, *20,25 % Stärke*.

Die Pentosebestimmung ergab 10,5 % Xylose oder auf 0,12 g Kleie 0,0126 g Xylose. Nach der Tabelle von *Weiser* und *Zaitschek* entsprechen 11,2 mg Xylose = 32,1 mg Cu und 11,2 mg Glucose = 31,1 mg Cu. Somit reduziert die Glucose bei den hier in Betracht fallenden Mengen  $\frac{31,1}{32,1} = 0,969$  mal so stark wie Xylose. Für 0,0126 g Xylose sind somit  $0,969 \cdot 0,0126 = 0,01221$  g Glucose in Abzug zu bringen.

<sup>1)</sup> Siehe *E. Prior*, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres, S. 38.

<sup>2)</sup> Siehe *König*, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genussmittel, 3. Bd., 1. T., S. 431.

Man erhält demnach:

|      |         |         |         |                   |
|------|---------|---------|---------|-------------------|
|      | 0,01389 | 0,01431 | 0,01517 | 0,01566 g Glucose |
| oder | 10,42   | 10,73   | 11,32   | 11,73 % Stärke.   |

Meine direkte Stärkebestimmungsmethode ergab 10,78 und 10,82 % Stärke

Wird die Bestimmung nach dem Wortlaut des Lebensmittelbuches ausgeführt, so findet man also 30,9 % Stärke. Wird nach dem Erhitzen im Autoklav filtriert und das Filtrat allein verzuckert, so erhält man 20,25 %. Wenn der Pentosengehalt in Rechnung gezogen wird, so ergeben sich in beiden Fällen Werte um 11 % herum, welche mit der direkten Bestimmung ziemlich gut übereinstimmen. Sie würden ohne Zweifel noch besser stimmen, wenigstens unter sich, wenn nicht gar so verdünnte Lösungen verwendet worden wären, so dass nur sehr geringe Kupferoxydulmengen zur Wägung gelangten. Man kann sagen, dass die Stärkebestimmung in Kleie unter Mitberücksichtigung der Pentosane zwar sehr umständlich ist, aber ziemlich richtige Werte liefert, vorausgesetzt, dass es richtig ist, die Pentose als Xylose in Rechnung zu ziehen. Je nachdem man sie nämlich als Arabinose oder als Xylose annimmt, erhält man Werte, welche ziemlich variieren, in unserm Falle z. B. um über 2 %. Ausser Stärke scheinen also in der Kleie keine in kaltem Wasser unlöslichen, durch verdünnte Säure in Zucker überführbaren Hexosane vorhanden zu sein.

Es ist einleuchtend, dass ohne Berücksichtigung der Pentosane bei Kleie und andern pentosanreichen Produkten Werte erhalten werden, welche durchaus unbrauchbar sind. So wurden erhalten für

|                   | nach dem<br>Lebensmittelbuch | nach der<br>neuen Methode |
|-------------------|------------------------------|---------------------------|
| Weizenfuttermehl  | 35,0 %                       | 19,3 %                    |
| Weizenausmahleten | 28,7 %                       | 14,1 %                    |

Kehren wir zu unserer Methode zurück. Wird Kartoffelstärke mit dem 50fachen einer Lösung von 1 Teil Chlorcalcium in 1 Teil Wasser übergossen und zum Sieden erhitzt, so löst sie sich bereits innert einer Minute vollständig auf. Die Lösung kann nach dem Verdünnen mit grosser Leichtigkeit durch Papier filtriert werden. Sie opalesziert leicht, ist aber in der Durchsicht vollkommen klar. Fügt man tropfenweise  $\frac{n}{50}$ -Jodlösung hinzu, so färben die ersten Tropfen die Lösung blau. Bei weiterem Zusatz trübt sich die Lösung und wenn ein gewisser Ueberschuss an Jod erreicht ist, entsteht ein blauschwarzer, flockiger Niederschlag von Jodstärke, der sich nach einiger Zeit absetzt. Die überstehende Lösung ist klar und gelb gefärbt. Die Jodstärke kann, am besten nach dem Versetzen mit einer Asbestaufschwemmung, durch einen mit Asbest beschickten Goochtiiegel filtriert werden. Man kann sie auf dem Filter auswaschen, weniger gut mit Wasser, weil sie dabei leicht in kolloidale Lösung übergeht, als mit einer verdünnten Chlorcalciumlösung. Wenn man nun vorerst mit 60 %igem Alkohol etwas entwässert, dann mit 85—90 %igem Alkohol zuerst in der Kälte, dann in

der Wärme behandelt, geht das Jod in Lösung und die reine Stärke bleibt auf dem Filter zurück. Man braucht sie dann nur zu trocknen und zu verbrennen, um ihr Gewicht festzustellen.

Man erhielt so für Kartoffelstärke folgende Zahlen:

|            |       |   |          |                 |
|------------|-------|---|----------|-----------------|
| Angewendet | 0,2 g | = | 0,1703 g | Trockensubstanz |
| Gefunden   | 1.    |   | 0,1702 g | Stärke.         |

Einige Wochen später wurde der Versuch wiederholt. Da nur wenig Stärke in einer geräumigen Flasche vorhanden war, mochte inzwischen etwas Wasser verdunstet sein. Man fand:

|            |       |   |          |                 |
|------------|-------|---|----------|-----------------|
| Angewendet | 0,2 g | = | 0,1714 g | Trockensubstanz |
| Gefunden   | 2.    |   | 0,1706 g | Stärke          |
|            | 3.    |   | 0,1708 g | »               |

Die Kartoffelstärke war so gut wie ganz löslich in Chlorcalciumlösung; nur eine geringe Spur einer Trübung war als feine Suspension vorhanden. Bei dem ersten Versuch war die Lösung vor der Fällung nicht filtriert worden, so dass der suspendierte Körper im Resultat inbegriffen ist. Bei dem 2. und 3. Versuch war filtriert worden. Die Resultate sind so genau, wie nur zu erwarten ist.

So leicht wie Kartoffelstärke lösen sich nun aber die meisten Stärkesorten nicht, besonders, wenn die Stärkekörner nicht freiliegen, sondern von Gewebeelementen eingeschlossen sind. Deshalb ist ein äusserst feines Pulverisieren notwendig. Gewürze werden vorerst so fein wie möglich gemahlen, dann mit Alkohol und Aether vom ätherischen Oel und Fett und andern Extraktivstoffen befreit und darauf nochmals auf das feinste verrieben. Um dabei Verluste zu vermeiden, empfiehlt sich die Benützung eines Achatmörser. In einigen Fällen kann das Pulverisieren Schwierigkeiten bereiten. Dann wird man durch Beuteln durch feine Seidengaze zum Ziele gelangen.

Um die Einwirkung der Chlorcalciumlösung möglichst wirksam zu gestalten, ist meist eine längere Einwirkungsdauer notwendig, als oben für Kartoffelstärke angegeben wurde. Man befeuchtet das extrahierte Gewürz mit etwas Wasser, fügt die Chlorcalciumlösung hinzu, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade und kocht nun noch 5 Minuten lang über dem Drahtnetz.

Trotz dieser energischen Einwirkung gibt der ausgewaschene Rückstand meist noch eine Stärkereaktion, die zum Teil von gelöster Stärke herrührt, welche von der aufgequollenen Masse absorbiert ist, zum Teil aber auch von nicht angegriffenen Stärkekörnchen, wie der mikroskopische Nachweis zeigt. Bei vorschriftsmässigem Arbeiten, besonders bei feinstem Pulverisieren des Materials, sind diese Mengen aber verschwindend klein. Man bedenke, wie ausserordentlich empfindlich die Stärkereaktion ist. Die meist gute Uebereinstimmung der Resultate bei Doppelbestimmungen, die auch bei schwierig zu bearbeitenden Materialien erhalten wird, zeigt, dass eine schwache Jodreaktion des Rückstandes unter Umständen zu vernachlässigen ist. Ein solches heikles Material ist Pfeffer. An diesem Gewürz wurden auch

durch zahlreiche Bestimmungen die richtigen Bedingungen ausgearbeitet. Man erhielt schliesslich bei weissem Pfeffer bei 2 Doppelbestimmungen beide Male genau dasselbe Resultat: 55,12 %. Bei schwarzem Pfeffer ergaben zwei Bestimmungen 34,48 und 35,88 %; bei der ersten derselben war noch nicht sorgfältig genug vorgegangen worden.

Einige Mühe verursachte auch die Bestimmung in Mais, da das Pulverisieren des zähen Materials sehr schwierig ist und da Maisstärke überhaupt, wie aus der Literatur ersichtlich, eine der schwerst löslichen Stärken ist. Nach feinstem Pulvern erhielt man 63,45 %; nach dem Beuteln durch Seidengaze 63,53 %, also schön übereinstimmende Werte.

Die Lösung der Stärke in Chlorcalcium ist nicht zu vergleichen mit derjenigen in Säuren. Während Säuren die Stärke immer unter teilweiser Verzuckerung lösen, findet eine Hydrolyse hier nicht statt. Chlorcalcium wirkt rein nur als Lösungsmittel. Wie *Flückiger* gezeigt hat, löst es die Stärke nach längerer Zeit sogar in der Kälte. Diese Eigenschaft des Chlorcalciums ist um so eigentümlicher, als andere Salze, wie z. B. Kochsalz, gerade entgegengesetzt wirken und Stärke aus ihren Lösungen ausfällen.

Nach dem Lösen der Stärke in Chlorcalcium bringt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, am einfachsten stets auf 100 cm<sup>3</sup>. Eine stärkere Verdünnung empfiehlt sich nicht, da sonst störende Substanzen in Lösung gehen könnten, welche die Ausfällung erschweren. Die Lösung wird nun filtriert und zwar am besten vorerst durch Watte. In einzelnen Fällen, besonders bei niedrigen Stärkegehalten oder wo Stärke ganz fehlt, ist es möglich, ganz klare Lösungen schon dadurch zu erhalten, dass man das Filtrat wiederholt durch denselben Wattepfropf filtriert. Meist ist dies aber nicht der Fall; oft filtrieren die Lösungen überhaupt nur zum kleinen Teil durch Watte. In allen diesen Fällen folgt nun eine Filtration durch Asbest und zwar schwemmt man den Asbest mit einer kleinen Menge des Filtriergutes auf, um kein Wasser dazu zu bringen, und filtriert diesen Anteil 2—3 mal hindurch, bis er klar ist. Dazu stellt man am besten ein Reagensglas in den Absaugkolben. Die Filtration durch Asbest liefert nahezu in allen Fällen in der Durchsicht klare Lösungen, die mehr oder weniger opaleszieren. Wenn die Lösung etwa noch nicht ganz klar sein sollte, so zentrifugiert man sie nach der Filtration.

Wie die leichte Opaleszenz der Stärkelösungen zeigt, ist die Stärke kolloidal gelöst. Demgemäss muss auch die Ausfällung der Jodstärke als Koagulation, als kolloidale Ausflockung betrachtet werden. Sie erfolgt erst nachdem ein gewisser Ueberschuss des Fällungsmittels zugesetzt worden, ist. An der Fällung ist übrigens nicht nur das Jod, sondern auch das Chlorcalcium beteiligt. Es handelt sich eigentlich um eine Ausfällung der Jodstärke durch Chlorcalcium. In salzfreier Lösung fällt Jod die Stärke nicht aus; auch in sehr verdünnten Chlorcalciumlösungen findet die Ausflockung nicht gut statt. Es entstehen sehr feinflockige, schlecht filtrierende Fällungen. Aber nicht nur von der Konzentration der Chlorcalciumlösung, sondern auch

von dem Mengenverhältnis zwischen der Lösung und der gelösten Stärke hängt die mehr oder weniger gute Koagulation ab. Löst man beispielsweise 0,2 g Kartoffelstärke in 10 cm<sup>3</sup> Chlorcalciumlösung und verdünnt auf 100 cm<sup>3</sup>, so lässt sich die Stärke sehr schön grobflockig ausfällen und leicht filtrieren. Wendet man aber auf dieselbe Menge Lösungsmittel 0,4 g Stärke an und verdünnt wieder auf 100 cm<sup>3</sup> und fällt mit Jod, so erhält man einen feinflockigen, schlecht filtrierenden Niederschlag. Durch Zusatz von etwas konzentrierter Chlorcalciumlösung wird er grobflockiger und besser filtrierbar.

Die Ausfällung wird auch gelegentlich durch gewisse in Lösung befindliche Stoffe gestört, welche als Schutzkolloide wirken. Einige Unannehmlichkeiten verursachte in dieser Beziehung Weizenfuttermehl, bis die günstigsten Bedingungen gefunden waren. Es zeigte sich, dass mit verhältnismässig viel Chlorcalcium gearbeitet werden muss, weil eine verdünntere Chlorcalciumlösung die störenden Körper viel besser löst als eine konzentriertere. Ferner ist es nötig, die Lösung nach dem Verdünnen gleich zu filtrieren. Lässt man sie bis zum nächsten Tage stehen, so gehen auch wiederum die als Schutzkolloide wirksamen Körper in Lösung. Die konzentrierte Chlorcalciumlösung lässt sich hingegen ohne Schaden aufbewahren, ebenso wie die verdünnte Lösung, wenn sie klar filtriert worden ist. Die eben beschriebene Schwierigkeit veranlasste mich, weiter oben die Vermutung auszusprechen, dass die Methode von *Kaiser* nicht allgemein anwendbar sei, da die störenden Körper ja bei der Lösung in Wasser viel öfters auftreten müssen als bei derjenigen in Chlorcalcium.

Die Jodstärke wird meist als eine lose Additionsverbindung aufgefasst. Verschiedene Autoren legen ihr verschiedene Formeln bei. Ich machte auch einige Versuche, um das Verhältnis von Jod und Stärke bei Kartoffelstärke festzustellen. Es wurde dabei folgendermassen vorgegangen:

1. 0,2 g Kartoffelstärke (= 0,1703 g Trockensubstanz) wurden in 10 cm<sup>3</sup> unserer Chlorcalciumlösung gelöst, mit 15 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{50}$ -Jodlösung gefällt, filtriert und 5 mal mit ca. 20 cm<sup>3</sup> Wasser ausgewaschen. Das letzte Washwasser enthielt immer noch Jod. Der Niederschlag wurde nun mit Wasser verrieben und mit  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfatlösung titriert. Der Jodverbrauch betrug 9,4 cm<sup>3</sup> oder auf 1 g Stärketrockensubstanz 1,10 cm<sup>3</sup> n-Lösung. Daraus berechnet sich ungefähr die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>11</sub>J<sub>2</sub>.

2. 0,6 g Kartoffelstärke wurden in 30 cm<sup>3</sup> Chlorcalciumlösung gelöst, die Lösung mit 60 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{50}$ -Jodlösung gefällt, zentrifugiert und 150 cm<sup>3</sup> der klaren Lösung zurücktitriert. Der Jodverbrauch betrug auf 1 g Stärketrockensubstanz 1,64 cm<sup>3</sup> n-Lösung. Daraus ergibt sich die Formel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>7</sub>J<sub>2</sub>.

Möglicherweise hätte die Fällung in einer andern Konzentration etwas andere Resultate ergeben. Deutlich geht aber aus unsern Versuchen folgendes hervor: Die frisch gefällte Jodstärke enthält mehr Jod als die ausgewaschene. Durch das Auswaschen wird ein Teil des Jods entfernt, ohne dass deshalb vorerst die Stärke in Lösung geht. Die Auflösung hätte sich ja sofort zu erkennen gegeben durch eine Bläuung des Filtrates; eine solche trat nicht ein.



Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass Jodstärke keine eigentliche chemische Verbindung ist, sondern eine Additionsverbindung, deren Zusammensetzung innert gewissen Grenzen schwanken kann. Nach sehr langem Auswaschen kommt ein Punkt, wo die Stärke mit dem Jod zusammen in Lösung geht, wo also die Jodstärke löslich wird. Dies zeigt sich deutlich in denjenigen Fällen, wo nur sehr geringe Stärkemengen, etwa einige mg, zur Bestimmung gelangen. Hier kann es schon beim ersten Auswaschen vorkommen, dass etwas Jodstärke durch das Filter geht. Das lässt sich aber vermeiden, wenn man der Waschflüssigkeit einige Tropfen Jodlösung zusetzt, indem dadurch dem Zerfall der Jodstärke vorgebeugt wird.

Die Stärke, die wir nach der Zerlegung der Jodstärke durch Alkohol erhalten, ist auch nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  in kaltem Wasser leicht löslich. Es muss dies bemerkt werden, weil *Flückiger* für seine in Chlorcalcium gelöste, aber auf andere Weise getrocknete Stärke die Unlöslichkeit in kaltem und heissem Wasser, ja selbst in Chlorcalciumlösung festgestellt hat. Unsere Stärke ist mit der käuflichen, durch Säureeinwirkung erhaltenen löslichen Stärke nicht identisch. Sie ist offenbar reiner, denn sie gibt mit Jod rein blaue Lösungen bezw. Niederschläge, während die käufliche mehr violettblaue Fällungen liefert.

Von grösster Wichtigkeit für unsere Methode ist die Feststellung, ob ausser der Stärke keine anderen Körper durch Jod gefällt werden. Für Kohlehydrate ist dies gewiss nicht der Fall; Pektin, Inulin, Dextrin, Glycogen, Pentosane geben alle keine Fällungen. Am ersten könnte man wohl in den Proteinkörpern störende Faktoren suchen. Die meisten Proteinkörper gehen aber schon gar nicht in die Chlorcalciumlösung über, da sie ja durch Salze koaguliert werden. Man erhält denn auch in einem Chlorcalciumauszug von Wurst nicht die geringste Fällung mit Jod. Man untersuchte auch Wurst, welcher künstlich Stärke zugesetzt worden war. 5 g Wurstmasse wurden mit 0,4 g Kartoffelstärke versetzt, mit  $20 \text{ cm}^3$  Chlorcalciumlösung erhitzt, durch Watte in ein  $100 \text{ cm}^3$  Kölbchen filtriert und unter Nachwaschen auf  $100 \text{ cm}^3$  aufgefüllt.  $50 \text{ cm}^3$  der Lösung ergaben 0,1701 g Stärke, während der Trockensubstanzgehalt 0,1703 g betrug. Das Resultat ist so gut wie absolut genau.

Nun kommen aber doch einzelne seltene Fälle vor, wo gewisse Protein-substanzen in Lösung gehen und, wenn Jod in starkem Ueberschuss zugesetzt wird, ausgefällt werden. Von den vielen in unsern beiden Tabellen angeführten Produkten wurden solche Fällungen, und zwar gelbbraune, flockige Niederschläge, einzig bei Senf, bei Rapskuchen und Sesamkuchen beobachtet. Besonders Rapskuchen gab eine ganz beträchtliche Fällung. Teilweise waren diese Niederschläge in Alkohol löslich; ein gewisser Teil blieb aber ungelöst und roch beim Verbrennen proteinartig. Bei allen drei Produkten entstanden die Fällungen erst bei Zusatz von viel Jod. Mit wenig Jod blieben die Lösungen klar, denn Stärke war in keinem der Fälle vorhanden, ausser bei Senf spurenweise.

Um festzustellen, in welchem Grade diese Proteinsubstanzen bei Stärkebestimmungen das Resultat beeinflussen können, wurden zu einem Chlorcalciumauszug von Rapskuchen, welcher 0,75 g entsprach, 0,0171 g Kartoffelstärke, gelöst in Chlorcalcium, zugegeben und mit Jod sorgfältig gefällt. Man fand 0,0204 g Stärke, also 3,3 mg zu viel. Dies macht 0,44 % des verwendeten Rapskuchens aus. In einem Senf ergab die Bestimmung 0,67 % Stärke. Wie dies bei so kleinen Stärkemengen der Fall ist, entstand nach dem Zusatz von Jod zuerst nur eine grüne Färbung, die Mischfarbe der blauen Jodstärke und der gelbbraunen Jodlösung. Erst am nächsten Tage hatte sich ein leichter Niederschlag von Jodstärke gebildet und zwar in der normalen Form und Farbe, so dass wohl kaum wesentliche Mengen von der störenden Proteinsubstanz mitausgefallen sein dürften.

Man sieht aus den an Senf, Raps- und Sesamkuchen gemachten Erfahrungen, dass man sich vor einem allzu grossen Jodüberschuss hüten muss. Das Jod darf aber ruhig bis zur guten Ausflockung der Stärke, also in deutlichem Ueberschuss, zugesetzt werden; man braucht also nicht allzu ängstlich zu sein in dieser Beziehung.

In unsern beiden Tabellen sind nun die Gewürze und die als Gewürzverfälschungsmittel dienenden pflanzlichen Produkte aufgeführt, in welchen die Stärke nach unserm Verfahren bestimmt worden ist. Die Gewürze sind mir zum grossen Teil durch Herrn Kantonschemiker *Arragon* in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt worden. Die meisten übrigen Proben stammen aus der Sammlung des Gesundheitsamtes. Herr *Arragon* teilte mir die Zahlen für die Gesamtkohlehydrate (ausschliesslich Zellulose) mit, welche er nach dem von ihm modifizierten *Sachse'schen* Verfahren<sup>1)</sup> durch direkte Verzuckerung mit Salzsäure ermittelt hat. Die Nebeneinanderstellung der Werte für Kohlehydrate und Stärke gibt interessante Aufschlüsse über das Verhältnis dieser beiden Werte in den einzelnen Gewürzen.

In den vielen Fällen, wo keine Stärke vorhanden ist, wurde trotzdem der ganze Arbeitsgang bis zur Ausfällung mit Jod durchgeführt, um zu sehen, ob vielleicht da oder dort Störungen einträten, welche geeignet erschienen, das Resultat zu beeinträchtigen, falls diese Materialien mit stärkehaltigen Stoffen gemischt sind. Ausser in den bereits oben erwähnten Fällen wurde auf keine Schwierigkeiten gestossen.

Alle untersuchten Gewürze mit Ausnahme von Dill, Paprika und Cayennepfeffer lagen als ganze Ware vor, insofern sie mir nicht durch Herrn *Arragon* zugesandt und bereits in seinem Laboratorium gemahlen worden waren.

Die unterirdischen Organe, Ingwer, Zittwer, Galgant, enthalten meist viel Stärke; bei Süssholz ist der Gehalt ein geringer.

Bei den Rinden zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen Ceylonzimt und chinesischem Zimt; letzterer enthält bedeutend mehr Stärke als ersterer. Die Bestimmung dieses Bestandteiles kann zur Unterscheidung der Zimtsorten dienen.

<sup>1)</sup> Vergl. Schweiz. Apothekerztg., 1915, 53, 223.

Tab. 1. Gewürze, Gehalt an Stärke und Gesamtkohlenhydraten.

| Nr.                               |   | Herkunft | %<br>Stärke | %<br>Kohle-<br>hydrate |
|-----------------------------------|---|----------|-------------|------------------------|
| <b>A. Unterirdische Organe.</b>   |   |          |             |                        |
| 1                                 | Ingwer, <i>Zingiber officinale</i> Roscoe . . .           | Bengalen | 44,8        | 58,4                   |
| 2                                 | » . . .   | Cochin   | 58,4        | —                      |
| 3                                 | » . . .   | Japan    | 51,9        | —                      |
| 4                                 | Zittwer, <i>Curcuma Zedoaria</i> Roscoe . . .             | —        | 46,0        | —                      |
| 5                                 | Galgant, <i>Galanga officinarum</i> Hance . .             | —        | 22,1        | 39,5                   |
| 6                                 | Süßholz, <i>Glycyrrhiza glabra</i> L. . . . .             | —        | 2,6         | —                      |
| <b>B. Rinden.</b>                 |   |          |             |                        |
| 7                                 | Ceylon-Zimt, <i>Cinnamomum Ceylanicum</i> . .             | Ceylon   | 6,3         | 19,7                   |
| 8                                 | » . . .   | »        | 6,8         | 19,0                   |
| 9                                 | » . . .   | »        | 9,9         | 22,8                   |
| 10                                | » . . .   | »        | 10,6        | —                      |
| 11                                | » . . . (sehr schleimiges Produkt)                        | —        | 5,2         | —                      |
| 12                                | Chinesischer Zimt, <i>Cinnamomum Cassia</i> Bl.           | China    | 19,4        | 31,5                   |
| 13                                | » . . .   | »        | 22,3        | 34,6                   |
| 14                                | » . . .   | »        | 24,5        | 33,6                   |
| 15                                | Holzzimt . . . . .  | Japan    | 6,2         | —                      |
| <b>C. Blätter und Kräuter.</b>    |   |          |             |                        |
| 16                                | Dill, <i>Anethum graveolens</i> (Pulver) . . .            | —        | 17,3        | —                      |
| 17                                | Estragon, <i>Arthemisia dracunculoides</i> sativus .      | —        | 0,7         | —                      |
| 18                                | Majoran, <i>Majorana hortensis</i> Much. . . .            | —        | 0,8         | —                      |
| 19                                | Rosmarin . . . . .  | —        | 0           | —                      |
| 20                                | Lorbeerblätter, <i>Laurus nobilis</i> L. . . . .          | —        | 0,3         | 21,6                   |
| <b>D. Blüten und Blütenteile.</b> |   |          |             |                        |
| 21                                | Gewürznelken, <i>Caryophyllus aromaticus</i> L.           | Sansibar | 0           | 14,4                   |
| 22                                | » . . .   | »        | 0           | 14,8                   |
| 23                                | » . . .   | »        | 0           | 14,9                   |
| 24                                | » . . .   | »        | 0           | 16,2                   |
| 25                                | Zimtblüten, <i>Cinnamomum Cassia</i> Bl. . . .            | China    | 0,6         | —                      |
| 26                                | Safran, <i>Crocus sativus</i> L. . . . .                  | Spanien  | 0           | —                      |
| <b>E. Früchte.</b>                |   |          |             |                        |
| 27                                | Sternanis, <i>Illicium anisatum</i> L. . . . .            | —        | 0           | 12,9                   |
| 28                                | » <i>Illicium religiosum</i> Siebold . . .                | Japan    | 0,3         | 12,4                   |
| 29                                | Vanille, <i>Vanilla planifolia</i> And. (Bourbon Vanille) | Réunion  | 0           | —                      |
| 30                                | Kardamomen, <i>Ellettaria major</i> . . . . .             | Ceylon   | 13,5        | 36,6                   |
| 31                                | » . . . . .   | Malabar  | 15,0        | 52,9                   |
| 32                                | » . . . . .   | —        | 31,8        | —                      |

Tabelle 1 (Fortsetzung).

| Nr.                 |  | Herkunft   | %<br>Stärke | %<br>Kohle-<br>hydrate |
|---------------------|--|------------|-------------|------------------------|
| 33                  | Schwarzer Pfeffer, <i>Piper nigrum</i> L. . . . .            | Batavia    | 29,9        | 41,5                   |
| 34                  | » » . . . . .  | Java       | 32,8        | 43,7                   |
| 35                  | » » . . . . .  | Tellichery | 35,4        | 47,8                   |
| 36                  | » » . . . . .  | —          | 35,9        | —                      |
| 37                  | Weisser Pfeffer, <i>Piper album</i> . . . . .                | Muntok     | 46,0        | 58,2                   |
| 38                  | » » . . . . .  | »          | 57,0        | —                      |
| 39                  | » » . . . . .  | Singapore  | 54,6        | 59,6                   |
| 40                  | » » . . . . .  | —          | 55,1        | —                      |
| 41                  | Langer Pfeffer, <i>Piper longum</i> L. . . . .               | —          | 39,7        | 47,7                   |
| 42                  | Nelkenpfeffer, <i>Piment, Pimenta officinalis</i> Berg.      | Jamaika    | 0,5         | —                      |
| 43                  | » » . . . . .  | »          | 5,6         | 20,0                   |
| 44                  | Paprika, span. Pfeffer, <i>Capsicum annuum</i> L. (Pulver) . | —          | 0           | —                      |
| 45                  | Cayennepfeffer, <i>Capsicum baccatum</i> (Pulver)            | —          | 0           | —                      |
| 46                  | Wacholderbeeren, <i>Juniperus communis</i> L. . . . .        | Schweiz    | 0           | —                      |
| 47                  | Kümmel, <i>Carum Carvi</i> L. . . . .                        | Holland    | 0,4         | 18,2                   |
| 48                  | » . . . . .  | »          | 0           | —                      |
| 49                  | Anis, <i>Pimpinella Anisum</i> L. . . . .                    | Spanien    | 0           | 22,3                   |
| 50                  | Fenchel, <i>Foeniculum officinale</i> All. . . . .           | —          | 0           | —                      |
| 51                  | Koriander, <i>Coriandrum sativum</i> L. . . . .              | —          | 0,4         | 19,3                   |
| <b>F. Samen.</b>    |  |            |             |                        |
| 52                  | Weisser Senf, <i>Sinapis Brassica alba</i> L. . . . .        | —          | 0,7         | 13,3                   |
| 53                  | » » . . . . .  | —          | 0           | 13,6                   |
| 54                  | » » . . . . .  | —          | 0           | —                      |
| 55                  | Schwarzer Senf, <i>Sinapis nigra</i> L. . . . .              | —          | 0           | 11,9                   |
| 56                  | » » . . . . .  | —          | 0           | —                      |
| 57                  | Tafelsenf (Engl. Senfpulver, mit Mehl vermisch) .            | —          | 12,1        | —                      |
| 58                  | Muskatnuss, <i>Myristica fragans</i> Houtt. . . . .          | Banda      | 21,4        | 31,0                   |
| 59                  | » . . . . .  | »          | 22,0        | 29,5                   |
| 60                  | » . . . . .  | »          | 21,5        | 28,3                   |
| 61                  | » . . . . .  | »          | 22,3        | 31,0                   |
| 62                  | » . . . . .  | Java       | 22,8        | 36,3                   |
| <i>Samenmantel.</i> |  |            |             |                        |
| 63                  | Macis, <i>Myristica fragans</i> Houtt. . . . .               | Banda      | 0           | 36,3                   |
|                     |  | »          | 0           | 38,1                   |

Tab. 2.

## Gewürzverfälschungsmittel, Gehalt an Stärke.

|   | %    |   | %    |
|---|------|---|------|
| <b>1. Stärkesorten.</b>                               |      |   |      |
| 1. Kartoffelstärke . . . . .                          | 85,1 | 26. Palmkernkuchenmehl . . . . .          | 0    |
| 2. Weizenstärke . . . . .                             | 83,8 | 27. Weizenfuttermehl . . . . .            | 19,3 |
| 3. Reisstärke . . . . .                               | 83,6 | 28. Weizenausmahleten . . . . .           | 14,1 |
| <b>2. Getreide.</b>                                   |      | 29. Haferfuttermehl . . . . .             | 40,8 |
| 4. Weizenmehl . . . . .                               | 70,7 | 30. Reisfuttermehl . . . . .              | 14,2 |
| 5. Roggenmehl . . . . .                               | 56,1 | 31. Eichelmehl . . . . .                  | 33,3 |
| 6. Gerstenmehl . . . . .                              | 69,4 | 32. Obsttrestermehl . . . . .             | 0    |
| 7. Hafer, geschält . . . . .                          | 43,5 | <b>6. Kleien und Spelzen.</b>             |      |
| 8. Hafermehl . . . . .                                | 45,6 | 33. Weizenkleie . . . . .                 | 10,8 |
| 9. Maismehl . . . . .                                 | 63,5 | 34. Maisschalen (Maiskleie) . . . . .     | 3,3  |
| 10. Reis, indischer . . . . .                         | 73,8 | 35. Reisschalen (Reisspelzen) . . . . .   | 0,6  |
| <b>3. Leguminosen.</b>                                |      | 36. Hirsespreuer (Hirsespelzen) . . . . . | 0,5  |
| 11. Erbsmehl . . . . .                                | 50,4 | <b>7. Schalen und Kerne.</b>              |      |
| 12. Wicken . . . . .                                  | 48,6 | 37. Walnusschalen . . . . .               | 0    |
| 13. Bohnenmehl . . . . .                              | 35,9 | 38. Haselnusschalen . . . . .             | 0    |
| <b>4. Blüten und Blätter.</b>                         |      | 39. Mandelschalen . . . . .               | 0    |
| 14. Saflor . . . . .                                  | 0    | 40. Eichelschalen . . . . .               | 0    |
| 15. Gras, morgens geerntet . . . . .                  | 0    | 41. Kakaoschalen . . . . .                | 0    |
| Blätter der Kanadarebe:                               |      | 42. Dattelkerne . . . . .                 | 0    |
| 16. morgens 6 h geerntet . . . . .                    | 0,4  | 43. Oliverkernmehl . . . . .              | 0    |
| 17. mittags 12 h 30 geerntet . . . . .                | 0,8  | <b>8. Stiele.</b>                         |      |
| 18. abends 6 h 30 geerntet . . . . .                  | 0,9  | 44. Nelkenstiele . . . . .                | 0    |
| 19. Zwiebelschalen . . . . .                          | 0    | 45. Pimentstiele . . . . .                | 0    |
| <b>5. Oelpressrückstände und andere Futtermittel.</b> |      | <b>9. Hölzer.</b>                         |      |
| 20. Leinkuchen . . . . .                              | 1,5  | 46. Tannenholz . . . . .                  | 0    |
| 21. Erdnussmehl . . . . .                             | 4,9  | 47. Buchenholz . . . . .                  | 0    |
| 22. Rapskuchen . . . . .                              | 0    | 48. Eichenholz . . . . .                  | 0    |
| 23. Sesamkuchen . . . . .                             | 0    | 49. Santelholz . . . . .                  | 0    |
| 24. Mandelkuchen . . . . .                            | 0    | <b>10. Wurzeln.</b>                       |      |
| 25. Cochin Coprah . . . . .                           | 0    | 50. Graswurzeln . . . . .                 | 0    |
|   |      | 51. Süssholz . . . . .                    | 2,6  |

Die Blätter und Kräuter ausser Dill enthalten keine oder sehr wenig Stärke. Es handelt sich bei den Blättern natürlich um Assimilationsstärke, deren Menge je nach der Witterung und der Tages- und Jahreszeit, in welcher geerntet wird, verschieden sein kann. In der Tab. 2, Nr. 16—18, sind Bestimmungen in Blättern der wilden Rebe angeführt, welche am 12. August zu drei verschiedenen Tageszeiten geerntet und, um jede Enzymwirkung auszuschalten, sogleich mit Alkohol aufgeköcht worden waren. An diesem wie an den vorhergehenden Tagen war prächtiges Wetter. Aus den Zahlen ist ein deutliches Ansteigen des Stärkegehaltes während des Tages sichtbar; dass dieses Ansteigen nicht regelmässig ist, mag damit zusammen-

hängen, dass junge und alte Blätter bei jedem Versuch gemischt zur Verwendung kamen und offenbar nicht in ganz derselben Proportion. Da nun mehr die Oberfläche, als das Gewicht der Blätter für den Gehalt an Assimilationsstärke massgebend ist, liegen die Verhältnisse in den drei untersuchten Proben wohl etwas zu verschieden. Diese Untersuchungen sollen nächstes Jahr wiederholt werden.

In den Blüten und Blütenteilen wurde keine Stärke gefunden ausser einer Spur in Zimtblüten.

Verschieden liegen die Verhältnisse bei den Früchten. Während Sternanis und Vanille stärkefrei sind, finden wir in Kardamomem bereits ziemlich grosse Mengen. Schwarzer, weisser und langer Pfeffer enthalten viel Stärke, die übrigen Beeren, wie auch die Spaltfrüchte der Doldenblütler sind ganz oder nahezu frei davon.

Von den Samen finden wir in Senf höchstens Spuren von Stärke, in Muskatnuss ziemlich grosse Mengen, die recht konstant zu sein scheinen. Der Samenmantel Macis enthält wohl grosse Mengen Erythrodextrin, welches bei Jodzusatz eine prachtvolle Rotfärbung gibt. Stärke ist aber nicht vorhanden.

Die Zahlen für die Gesamtkohlehydrate sind, wie zu erwarten war, stets höher als jene für Stärke. Die Unterschiede sind je nach den Gewürzen verschieden. Es gibt kein Gewürz, welches nicht beträchtliche Mengen an zuckerbildenden Stoffen enthielte. So finden wir denn auch in den stärkefreien Gewürzen 12 bis gegen 40 % Kohlehydrate.

Von den gelegentlich als Gewürzverfälschungsmittel dienenden, in der Tab. 2 angeführten Produkten enthalten selbstverständlich die Stärkesorten, die Getreide und Leguminosen am meisten Stärke. Auch bei einigen Futtermitteln ist der Gehalt ein ziemlich beträchtlicher. Die meisten Futtermittel hingegen, wie auch Mais-, Reis- und Hirsekleie, enthalten wenig oder keine Stärke. Ganz frei davon sind die Schalen und Kerne, die Stiele und die von uns untersuchten Holzproben. Im Winter enthalten aber bekanntlich manche Holzsorten doch auch ein wenig Reservestärke.

In den hier untersuchten Drogen habe ich vor kurzem<sup>1)</sup> den Pektin-gehalt bestimmt. Vergleichen wir die damals erhaltenen Zahlen mit den Stärkegehalten, so sehen wir, dass im allgemeinen mit steigendem Stärkegehalt der Pektin-gehalt abnimmt und umgekehrt, abgesehen von einzelnen Produkten, wie den Holzarten und einigen Kleien, wo Stärke und Pektin zugleich nur in geringer Menge vorhanden sind. Ich hoffe in nicht allzu langer Zeit die Zahlen für einen weiteren, im Pflanzenreiche verbreiteten, bisher aber noch nicht leicht bestimmbaren Körper anschliessen zu können.

Ausser den hier behandelten Produkten lassen sich selbstverständlich auch alle andern Pflanzenmaterialien auf Stärke untersuchen. Beispielsweise dürfte die Bestimmung in Kakao und Schokolade einen gewissen Wert haben. Auch hier habe ich mich überzeugt, dass keine störenden Stoffe zugegen sind.

<sup>1)</sup> Siehe diese Mitteilungen, 1916, 7, 42.

Zum Schluss möge die Stärkebestimmungsmethode zusammenfassend wiedergegeben werden.

Je nach dem erwarteten Stärkegehalt werden 0,3—1 g, ja nicht zu viel, des möglichst fein gemahlten Produktes (bei Wurst ca. 5 g einer zerriebenen Durchschnittsprobe) in Arbeit genommen. Bei schwer pulverisierbaren Materialien empfiehlt sich ein Beuteln durch Seidengaze. Gewürze und fettreiche Lebensmittel werden auf einem Faltenfilter 4 mal mit siedendem 85—90%igem Alkohol und 2 mal mit Aether ausgezogen und im Trockenschrank getrocknet. Das extrahierte Material wird im Achatmörser fein zerrieben und in ein 100 cm<sup>3</sup> fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht, mit etwas Wasser eben benetzt, mit 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung gleicher Gewichtsteile geglühten Chlorcalciums und Wasser versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt, indem man vorteilhaft gelegentlich mit einem Glasstabe umrührt. Alsdann fasst man das Kölbchen mit einem Reagensglashalter, kocht auf und hält die Lösung 5 Minuten lang in schwachem Sieden. Dabei schiebt man von Zeit zu Zeit die an den Wandungen hängenden Teilchen mit dem Glasstabe hinunter und zerdrückt eventuell vorhandene Knöllchen. Nach dem Abkühlen spült man den Kolbeninhalt in ein 100 cm<sup>3</sup> Masskölbchen, füllt zur Marke auf, filtriert vorerst durch einen Wattebausch und darauf durch einen Goochtiegel durch trockenen Asbest, den man mit einem Teil der Lösung aufgeschwemmt hat. Sollte das Filtrat noch nicht ganz klar sein, so zentrifugiert man es während einiger Minuten. So erhält man ein zwar opaleszierendes, in der Durchsicht aber klares Filtrat.

50—75 cm<sup>3</sup> des Filtrates werden nun mit  $\frac{n}{50}$ -Jodlösung versetzt, bis eine blau-schwarze, flockige Fällung von Jodstärke entstanden ist. Ein allzu grosser Ueberschuss an Jod ist zu vermeiden. Bei ganz geringen Gehalten, etwa bei 1% und darunter, färbt sich die Lösung nur dunkel und scheidet erst nach einigen Stunden oder bis am nächsten Tage Flocken aus. Man setzt zum Niederschlag eine Aufschwemmung von feinfaserigem, geglühtem Asbest hinzu, lässt stehen, bis sich die Fällung abgesetzt hat, am besten einige Stunden, und filtriert durch einen mit geglühtem Asbest beschickten Goochtiegel. Um das Filtrieren zu erleichtern, rührt man von Zeit zu Zeit mit einem Platin- oder Hornspatel kräftig um. Nun wäscht man 4 mal mit einer verdünnten Chlorcalciumlösung (die konzentrierte Lösung auf das 10fache verdünnt). Bei ganz geringen Stärkemengen setzt man der Waschflüssigkeit einige Tropfen Jodlösung zu. Darauf wird die Jodstärke durch allmähliche Einwirkung von zuerst verdünntem, kaltem, dann konzentrierterem, heissem Alkohol zersetzt. Zu dem Zweck füllt man den Tiegel mit 60%igem Alkohol, saugt einen Teil davon ab, um auch die Asbestschicht damit zu benetzen, rührt den Niederschlag dabei gehörig auf und lässt 5—10 Minuten einwirken. Dann saugt man ab, behandelt in gleicher Weise mit kaltem 85—90%igem Alkohol, wäscht mit 70—100 cm<sup>3</sup> siedendem Alkohol von derselben Konzentration aus, wobei der Tiegelinhalt vollständig

farblos werden soll. Zeigen sich etwa noch dunkle Partien, so lässt man eine Tiegelfüllung heißen Alkohol einige Zeit einwirken ohne abzusaugen. Zum Schluss wäscht man 2 mal mit etwas kaltem, 95 %igem Alkohol und 3 mal mit über Chlorcalcium getrocknetem Aether, bringt den Tiegel sofort in einen Wasserbadtrockenschrank und trocknet bis zur Gewichtkonstanz (2—2½ Stunden). Der Tiegel wird nun gewogen und gegläht. Der Glühverlust entspricht der vorhandenen Stärke.

Wenn im Vorigen 85—90 %iger Alkohol vorgeschrieben wurde, so geschah das, weil sich der Alkohol beim Regenerieren aus Rückständen in dieser Konzentration wiedergewinnen lässt. Man könnte natürlich ebensogut 95 %igen Alkohol verwenden.

Die vorliegende Stärkebestimmungsmethode wurde in die «Anträge betreffend Revision des Kapitels Gewürze» aufgenommen. Dort sind auch jeweilen bei der Beurteilung Zahlen für den Stärkegehalt der einzelnen Gewürze aufgeführt. Selbstverständlich genügen die bisher untersuchten Gewürzproben nicht, um die Grenzwerte genau zu fixieren. Die Zahlen haben also mehr nur orientierende Bedeutung, sie wollen nur Anhaltspunkte liefern, aber keine Grenzwerte.

## Le contrôle des eaux potables dans les armées en campagne.

Par Dr M. BORNAND, Privat-docent à l'Université de Lausanne.

Durant ces dernières années, et particulièrement dans la guerre actuelle, le contrôle des eaux potables a pris une des places les plus importantes dans les services d'hygiène des différentes armées. Médecins, chimistes bactériologues, pharmaciens, géologues ont été attribués à des unités d'armée pour examiner les différentes eaux de boisson, au point de leur potabilité, de leur origine.

Dans la guerre de Mandchourie, les *Japonais* avaient déjà reconnu la valeur d'un contrôle rapide de l'eau de boisson. «Dès l'arrivée au cantonnement, dit *Matignon*<sup>1)</sup>, l'eau est examinée au point de vue chimique seulement; le chef infirmier de chaque régiment a dans son sac une petite boîte à essais avec réactifs.»

Dans la guerre actuelle, on ne se borne pas à une simple analyse chimique, mais on procède aussi à un examen bactériologique comprenant la numérotation des germes, la recherche de *B. coli*.

Dans l'armée française<sup>2)</sup> le pharmacien major des groupes sanitaires examine si l'eau est potable en utilisant les réactifs les plus usuels qui sont sous forme de comprimés titrés.

<sup>1)</sup> Enseignements médicaux de la guerre russo-japonaise, Paris 1907, 64.

<sup>2)</sup> Revue Hyg. et Police sanit. 1916, 262.