

chlorid, Kupfersulfat, und für den etwaigen Nachweis in Milch kommen in Frage Salpetersäure und salpetrige Säure. Salpetersäure ruft jedoch die Reaktion unter den vorgeschlagenen Bedingungen nicht hervor, während beim Kochen der Mischung eine schmutzig violette Färbung eintritt. Wohl aber wird die Reaktion wie auch E. Voisenet<sup>1)</sup> zeigt, schnell hervorgerufen durch Spuren salpetriger Säure und zwar genügt auch hier meist die durch das Mischen der Milch mit der konzentrierten Salzsäure verursachte Temperaturerhöhung. Als untere Grenze der Empfindlichkeit wurde für die Reaktion ein Gehalt von 0,5 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  in 100 ccm Milch festgestellt. Bei einem Gehalt von 0,25 mg in 100 ccm war keine Färbung mehr zu beobachten. Nimmt man nun den Fall an, daß ein zur Wässerung von Milch dienendes Brunnenwasser den erheblichen Gehalt von 20 mg  $\text{N}_2\text{O}_3$  im Liter habe, so würde es einer Mindestwässerung von etwa 20% bedürfen, um den Eintritt der Reaktion durch salpetrige Säure hervorzurufen.

Aus dem Gesagten erhellt, daß in nichtgewässelter Milch der Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd auf die geschilderte einfache Weise schnell zu führen ist. Ist die Milch erheblich gewässert, so hat man sich bei einem positiven Ausfall der Reaktion auf andere Weise von der Abwesenheit von salpetriger Säure zu überzeugen.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris 1905, [3] 33, 1198; Chem. Zentralbl. 1906, I, 90.

## Referate.

### Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nahrungsmittel.

**H. S. Grindley und H. S. Woods:** Die Chemie des Fleisches. — Verfahren zur Bestimmung von Kreatin und Kreatinin in Fleisch und Fleischpräparaten. (Journ. of biolog. Chem. 1907, 2, No. 4. Sonderabdruck) — Im Anschluß an die früheren Arbeiten (Z. 1904, 8, 741; 1906, 11, 280; 1906, 12, 352 und 556) haben die Verff. versucht, die Mengen der verschiedenen wasserlöslichen Teile des Fleisches zu bestimmen, in erster Linie des Kreatins und Kreatinins. Sie benutzen hierzu mit Erfolg das kolorimetrische Verfahren von Folin (Zeitschr. physiol. Chem. 1904, 12, 223) zur Bestimmung dieser Körper im Urin. Bei den Versuchen, die Mengen des Kreatinins aus wässrigen Extrakten von frischem Fleisch zu ermitteln, wurde keine Spur von Kreatinin erhalten. Die alkalischen Pikratlösungen färbten sich beim Stehen allmählich rot, ein Beweis dafür, daß die vorhandene natürliche Säure beim Eindampfen der Lösung das Kreatin in Kreatinin umwandelt. Zur Bestimmung des Kreatins verfahren die Verff. folgendermaßen: 500 ccm des in früher (Z. 1906, 11, 280) beschriebener Weise bereiteten wässrigen Fleischauszuges werden auf 50 ccm eingedampft; die koagulierten Eiweißstoffe werden abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Zum Filtrat gibt man dann 25 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Salzsäure und dampft es auf 10—15 ccm ein, setzt 50 ccm Wasser und noch einmal 10 ccm Salzsäure hinzu und dampft abermals auf 10—15 ccm ein. Es ist nämlich von Wichtigkeit, alles Kreatin in Kreatinin überzuführen. Nach der Abkühlung bringt man die Lösung in ein 100 ccm-Maßkölbchen und füllt bis zur Marke auf. Von dieser Lösung bringt man einen, 200 ccm des ursprünglichen wässrigen Auszuges entsprechenden, aliquoten Teil in einen 500 ccm-Kolben, setzt 15 ccm einer gesättigten (1,2 %igen) Pikrinsäurelösung und 5 ccm 10 %-ige Natronlauge hinzu, schüttelt tüchtig und läßt 5 Minuten lang stehen. Dann füllt man die Lösung zu 500 ccm auf, mischt gut und vergleicht sie in einem Duboscq'schen Kolorimeter mit 8,0 mm einer  $\frac{1}{2}$  N.-Kaliumbichromatlösung. Der Genauigkeit halber mache man mehrere

Vergleiche. Nach Folin erhält man durch Division der abgelesenen Anzahl Millimeter in 81 die Anzahl Milligramme vorhandenen Kreatins. Falls die den 200 ccm ursprünglichen Extraktes entsprechende Menge der Lösung kein befriedigendes Resultat gibt, nehme man entsprechend mehr. Dieses Verfahren hat sich zur Bestimmung von Kreatinin und Kreatin in gekochtem und ungekochtem Fleisch, wie auch in Fleischbrühen gut bewährt. Es ist klar, daß ein derartiges Verfahren für die Beurteilung des Handelswertes der käuflichen Fleischextrakte und ähnlicher Präparate wichtig ist. Die Verff. haben es auch zur Untersuchung einer Anzahl solcher Erzeugnisse des Handels angewandt. Es stellte sich dabei heraus, daß alle diese Produkte Kreatin und Kreatinin in sehr verschiedenen Mengen enthalten. In den 13 untersuchten Fleischextrakten schwankte der Gehalt an Kreatinin zwischen 0,83 und 5,27 % und der an Kreatin zwischen 0,55 und 4,79 %; die Summe beider bewegte sich zwischen 1,38 und 6,56 %. Woher diese Verschiedenheiten kommen, ist zur Zeit noch nicht aufgeklärt; wahrscheinlich sind sie auf die Art des zur Herstellung der Präparate verwendeten Materials zurückzuführen. Untersuchungen hierüber sind im Gange. C. A. Newfeld.

**A. L. Winton und E. Monroe Bailey:** Die Bildung flüchtiger Schwefelverbindungen im Fleisch und ihr Einfluß auf die Erkennung zugesetzter Sulfite. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, **29**, 1499—1503.) — Bei der Bestimmung der schwefligen Säure im Fleisch durch Destillation des letzteren nach Zusatz von Phosphorsäure im Kohlensäurestrom und Einleiten der Dämpfe in Bromwasser usw. erhält man bekanntlich nicht die ganze den zugesetzten Sulfiten entsprechende Menge, weil ein Teil der schwefligen Säure beim Lagern des Fleisches an der Luft schon zu Schwefelsäure oxydiert worden ist. Andererseits aber findet man bei Fleisch, welches keinen Sulfitzusatz erhalten hat, eine gewisse Menge schwefliger Säure, wenn es sich mehr oder weniger in Zersetzung befindet. Da hierdurch bei der amtlichen Untersuchung von Fleisch, namentlich wenn dieses sich bei warmem Wetter längere Zeit auf dem Transporte befand, schwerwiegende Irrtümer veranlaßt werden können, so muß bei der Beurteilung hierauf Rücksicht genommen werden, und es sind nur solche Mengen von schwefliger Säure als zugesetzt zu beanstanden, welche die bei der Zersetzung entstandenen natürlichen Mengen erheblich übersteigen. Die letzteren haben die Verff. in mehreren Fleischsorten nach der bekannten Methode bestimmt; sie fanden in je 50 g Fleisch, in frischem Zustande und nach 14 tägigem Lagern, mg SO<sub>2</sub>:

	Ochsenfleisch	Hammelfleisch	Kalbfleisch	Schweinefleisch
Frisch . . .	0	0	0,1	0
Nach 14 Tagen	1,4	2,1	4,0	2,4

Über die Art der gebildeten Schwefelverbindungen wurden keine näheren Untersuchungen angestellt; wahrscheinlich bestehen sie hauptsächlich aus Schwefelwasserstoff, Äthylsulfid, Methyl- und Äthylmerkaptanen; aus den Sulfiden wird dann als Zwischenprodukt bei der Oxydation zu Schwefelsäure schweflige Säure gebildet. Um den vorhandenen Schwefelwasserstoff und die Merkaptane bei der Destillation aufzufangen und ersteren für sich zu bestimmen, ohne daß schweflige Säure zurückgehalten wird, schalten die Verff. zwischen dem Kolben und der Vorlage eine Waschflasche mit verdünnter (1 %) Kupfersulfatlösung ein; so wird die schweflige Säure als Baryumsulfat, der Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer bestimmt. Aus den mitgeteilten Resultaten geht hervor, daß während der ersten 4 Tage nur unbedeutende Mengen von schwefliger Säure gebildet werden, nur in einem Falle war es mehr als 0,5 mg in 50 g Fleisch; die zugleich gebildete Menge Schwefelwasserstoff war unbestimmbar. Nach dem 4. Tage wurden etwas größere Mengen Schwefel als schweflige Säure gefunden, in keinem Falle aber über 1,9 mg (bei Kalbfleisch); bei Ochsenfleisch war die größte Menge 1,0 mg (am 19. Tage), bei Schweinefleisch 0,8 mg (am 9. Tage). Diese Resultate sind für die Beurteilung von Hackfleisch wichtig, zu dessen Konservierung gewöhnlich Sulfite

verwendet werden. Die festgestellten Mengen Schwefelwasserstoff waren größer, besonders beim Kalbfleisch, wo sie am 9. Tage 3,4 mg betrugen. Die größte Gesamtmenge an flüchtigen Schwefelverbindungen wurde ebenfalls beim Kalbfleisch gefunden, nämlich 4,6 mg am 9. Tage. Sämtliche Werte beziehen sich auf 50 g Fleisch.

C. A. Newfeld.

**C. N. Peltriset:** Mikrographische Untersuchungen von Fleischpulver. (Bull. Sciences Pharmacol. 1907, 14, 19—33.) — Nach einer Übersicht über die Geschichte der Verwendung von Fleischpulver bei der Ernährung und der seither bekannten Verfahren zur Herstellung desselben sowie der vorkommenden Verfälschungen bringt Verf. an der Hand farbiger Tafeln eine Beschreibung der mikroskopischen Elemente des Fleischpulvers, seiner normalen und fremden Bestandteile und schlägt folgendes Verfahren zur mikroskopischen Prüfung vor. Um das Vorhandensein anderer anatomischer Elemente als die quergestreifte Muskelfaser reinen Rindfleisches festzustellen, wird das Pulver  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 0,5 %iger Chromsäurelösung behandelt. Dann wird zentrifugiert, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und mit Alaunkarmīn gefärbt. Das gefärbte Pulver wird gut gemischt und kleine Mengen mit Glycerin auf den Objektträger gebracht. Liegt reines Rindfleisch vor, so sieht man nur cylindrische oder in viereckige Stücke zerbrochene Fragmente, isoliert oder zu 2, 3 oder 4 Stücken vereinigt und hellgelb gefärbt. Einige Stückchen von Sehnen sind violett bis rotviolett. Das Vorhandensein fremder Elemente gibt sich durch reichliche Mengen violetter Bruchstücke zu erkennen. An Stelle von Alaunkarmīn kann man auch Ranvier's Pikrokarmīn benutzen; alle fremden anatomischen Elemente nehmen alsdann eine lebhaft rote Farbe an, die sich mehr oder weniger deutlich von der gelben Farbe der gestreiften Muskeln abhebt. War hierbei eine Behandlung mit Chromsäure nicht vorausgegangen, so erscheinen die Fragmente der glatten Darmmuskelfasern in viel schwächerer Hellorangefärbung als die der anderen Elemente. Besser ist jedoch die Behandlung mit Phenolpurpurin (0,1 g Purpurin, 5,0 g Phenol, 50 ccm 60 %iger Alkohol) anzuwenden, indem man das Fleischpulver einige Minuten damit in Berührung läßt: die glatten Muskelfasern nehmen eine johannisbeerrote Färbung an, die deutlich gegen die hellbraune Farbe der anderen Elemente absticht. — Um zugleich in dreifacher Färbung die drei Arten anatomischer Elemente unterscheiden zu können, benutzt man folgende Lösung: 0,1 g Purpurin, 5,0 g Phenol, 30 ccm 60 %igen Alkohol, 5 Tropfen 0,1 %ige alkoholische Lösung von Lichtgrün Grübler. Die Bruchstücke der quergestreiften Muskeln werden hierbei gelbbraun, die Bindegewebelemente mehr oder weniger dunkelgrün und die glatten Muskelfasern johannisbeerrot. — Pferdefleisch läßt sich durch wässrige Jodlösung erkennen: jedes Muskelfragment erhält eine braunrote Färbung infolge des Glykogengehaltes. Bei ausgekochtem Pferdefleisch ist die Reaktion ziemlich schwach, aber nach einiger Übung und bei Anwendung stark verdünnter Jodlösung zu erkennen. Die Behandlung von Pferdefleischpulver mit Chromsäure und Alaunkarmīn gibt eine schwache Violett-färbung der quergestreiften Muskeln, die mit zur Erkennung herangezogen werden kann. — Zusatz von Mehl wird durch Blaufärbung der Stärke mit Jodwasser erkannt.

G. Sonntag.

**W. Bouhou:** Fleisch-Konservierungsmittel. (Bericht der Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Altenburg 1904—1906, 2—3, 23 u. 33.) — Ein Konservensalz enthielt neben geringen Mengen Salpeter 5,52 % Salicylsäure und 92,43 % Kochsalz; das damit versetzte Hackfleisch wurde nach 24 Stunden prachtvoll dunkelrot. — Lipsiasalz bestand aus Natriumphosphat, -benzoat und -chlorid neben Saccharose. — Andere Konservensalze enthielten Natriumsulfit oder Benzoesäure. — Protector bestand aus Natriumphosphat.

C. Mai.

**H. Coutière:** Die eßbaren Crustaceen der französischen Küsten. (Bull. Sciences Pharmacol. 1907, 14, 625—645.)

## Patente.

„Sicco“ Med. chem. Institut Friedrich Gustav Sauer, G. m. b. H. in Berlin: Verfahren zur Herstellung klarer, haltbarer, rot bleibender Hämoglobinpräparate. D.R.P. 178902 vom 17. Oktober 1905. (Patentbl. 1907, 28, 506.) — Bei der Herstellung von Hämoglobinpräparaten verfährt man gewöhnlich in der Weise, daß man das Hämoglobin durch Äther, Chloroform, Spiritus oder dergl. klärt, das Klärungsmittel dann entfernt und die zurückbleibende klare Hämoglobinlösung schließlich zum Zweck der Haltbarmachung mit Glycerin versetzt. Durch diese vielfachen Manipulationen erleidet aber das Hämoglobin teilweise Umsetzungen; z. B. verändert sich die Farbe von Rot in Rotbraun unter Bildung von Oxyhämoglobin und Methämoglobin. Dieser Übelstand wird nun nach vorliegender Erfindung dadurch vermieden, daß man das durch Zentrifugieren gewonnene reine, dickflüssige und trübe Hämoglobin mit reinem hochprozentigem Glycerin kalt behandelt. Es entsteht hierbei ein anfangs sehr dicker und trüber Brei, der sich jedoch in kurzer Zeit verflüssigt und klärt. Das erhaltene, blanke und rotweinfarbene Produkt schmeckt rein, ist dauernd haltbar, und kann zwecks Gewinnung von Extrakten unter Beibehaltung der angeführten Eigenschaften eingedampft werden.

Dr. Ernst Ziegler in Charlottenburg: Verfahren zur Herstellung eines lecithinhaltigen Präparats bzw. zur Gewinnung von freiem Lecithin. D.R.P. 179591 vom 17. September 1904. (Patentbl. 1907, 28, 548.) — Zwecks Herstellung eines lecithinhaltigen Präparats bzw. zur Gewinnung von freiem Lecithin werden Getreidekeime, nach dem Entfernen der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit, mit Aceton, Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Äther entölt und mit 90–95%igem Äthyl- oder Methylalkohol extrahiert, worauf man entweder den alkoholischen Auszug durch Eindampfen zweckmäßig im Vakuum, möglichst von Alkohol befreit, sodaß man eine im wesentlichen aus Lecithin, Zucker und Eiweiß bestehende Masse erhält, oder zwecks Isolierung des freien Lecithins diese Masse in 60–80%igem Alkohol löst und das Lecithin aus dieser Lösung durch Zusatz von Mineralsalzen ausfällt und gegebenenfalls in bekannter Weise weiter reinigt. A. Oelker.

## Konservierungsmittel.

Bernard H. Smith: Ameisensäure als Konservierungsmittel. (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, 29, 1236–1241.) — Der Verf. hat Untersuchungen über die antiseptische Wirksamkeit der Ameisensäure angestellt und zugleich die zu ihrem Nachweis üblichen Verfahren kritisch geprüft. Als Versuchsmaterial dienten gedünstete Tomaten, weil diese unkonserviert besonders leicht zum Verderben neigen. Die Versuche wurden teils bei verschiedenen Temperaturen mit einer bestimmten Schimmelart in geschlossenen Gefäßen, teils bei freiem Luftzutritt angestellt. Wie aus den mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht, zeigte bei allen Versuchen die Ameisensäure geringere antiseptische Wirkung als Benzoe- oder Salicylsäure. Zur Verhütung von Gärungen in Handelswaren wird gewöhnlich ein Zusatz von 0,1% benzoesaurem Natron als ausreichend erachtet; zur Erzielung des gleichen Resultates ist die 3–5-fache Menge Ameisensäure erforderlich. — Die beste Methode zur Abscheidung der Ameisensäure aus Nahrungsmitteln ist die Destillation mit Wasserdampf nach Ansäuerung mit Phosphorsäure; letztere muß natürlich frei von flüchtigen Säuren sein. Bei konzentrierten zuckerhaltigen Lösungen muß man darauf achten, daß das Volumen der destillierenden Substanz nicht zu gering wird, weil sonst die Gefahr der Bildung von Ameisensäure durch Zersetzung besteht. Da die Ameisensäure nur langsam übergeht, muß man die Destillation so lange fortsetzen, bis das Destillat das 3–5-fache Volumen der ursprünglichen Probe erreicht hat. Das Destillat enthält natürlich auch noch andere vorhandene flüchtige Säuren oder reduzierende Substanzen wie Aldehyde und schweflige Säure; man muß daher durch Vorproben vorher deren Abwesenheit feststellen. — Der Verf. bespricht die verschiedenen bekannten qualitativen Proben für den Nachweis von Ameisensäure. Bei Anwesenheit geringer Mengen erhält man mit Quecksilberchlorid gute Resultate; es hat auch den Vorteil, nicht mit Aldehyden zu reagieren. Der Verf. hält für den qualitativen Nachweis die Probe mit Eisenchlorid für die beste, sie hat allerdings den Nachteil,