Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 21.

1. November 1901.

4. Jahrgang.

Fluorhaltige Moste und Weine.

Von

Dr. Karl Windisch.

Mittheilung aus der önochemischen Versuchsstation zu Geisenheim a. Rh.

Am 10. November 1900 wurde der Versuchsstation ein Rothweinmost übersandt mit dem Ersuchen, festzustellen, warum der Most fast gar nicht gähre. Der Einsender hatte durch Vermittelung einer Rotterdamer Firma eingestampfte spanische Rothweintrauben gekauft. Dieselben kamen im September 1900, der sehr heiss war, auf dem Seewege nach Deutschland und waren mehrere Wochen unterwegs. Der Empfänger wunderte sich nicht wenig darüber, dass die Fässer, in denen die Maische ankam, dicht verschlossen waren. Als sie geöffnet wurden, zeigte es sich, dass im Innern der Fässer nur ein ganz schwacher Ueberdruck herrschte. Unter normalen Verhältnissen hätte die Rothweinmaische vollständig vergohren, die Fässer aber hätten, falls sie verschlossen waren, zersprengt sein müssen. Der durch diese auffallenden Erscheinungen bereits stutzig gewordene Käufer der Maische brachte diese in Gährständen; es stellte sich aber eine flotte Gährung nicht ein, vielmehr blieb die Maische vollkommen ruhig. Als im Oktober die Lufttemperatur kühler wurde, wurde der Gährraum geheizt, aber trotzdem trat eine stürmische Gährung nicht ein. Da der Eigenthümer der Maische sich dieses Verhalten nicht erklären konnte, schickte er eine Probe des Mostes an die hiesige Versuchsstation zur Untersuchung.

Der Rothweinmost war vollkommen klar, besass eine prachtvolle rothe Farbe und roch angenehm weinig; der Geschmack war noch sehr süss und liess auf einen ziemlich beträchtlichen Zuckergehalt schliessen. Es war uns von vornherein klar, dass der Most einen stark gährungswidrigen Bestandtheil enthalten musste. Wenn man von absichtlichen Zusätzen absah, konnte hier nur Essigsäure in Frage kommen. Es ist bekannt, dass die Essigsäure, wenn sie in einem gährenden Moste in grösseren Mengen entsteht, so stark gährungswidrig wirkt, dass die Gährung nicht weiter geht, selbst wenn noch grössere Mengen Zucker vorhanden sind, die ohne Anwesenheit der Essigsäure glatt zu Ende gären würden. Da es sich hier um südländische Rothweinmaische handelte, die sehr leicht essigstichig wird, war der Gedanke naheliegend, dass die Gährungshemmung durch Essigsäure bewirkt sei. Geschmack und Geruch des Mostes sprachen allerdings keineswegs für einen hohen Essigsäuregehalt. Trotzdem wurden die flüchtigen Säuren bestimmt; der Most enthielt aber nur 0,026 g in 100 ccm.

Weiter war an schweflige Säure zu denken. Man weiss, dass es ein ganz bekanntes Verfahren ist, den Most stumm zu schwefeln, d. h. ihn so stark mit schwefliger Säure zu behandeln, dass er nicht in Gährung geräth. Da es sich im vorliegenden Falle um Rothweinmaische handelte, war es allerdings nicht wahrscheinlich, dass die Maische stumm geschwefelt worden sei, da die schweflige Säure den Rothweinfarbstoff bleicht und daher bei Rothweinen gar keine oder nur höchst sparsame Verwendung findet. Auch die Farbe, der Geruch und der Geschmack des Mostes schlossen schweflige Säure als Konservierungsmittel vollständig aus. Die Bestimmung ergab dementsprechend, dass der Most nur Spuren von schwefliger Säure enthielt.

Alsdann wurde der Most auf die übrigen gebräuchlichen Konservierungsmittel (Salicylsäure, Benzoësäure, Borsäure) geprüft. Salicylsäure und Benzoësäure waren gar nicht vorhanden, Borsäure nur in Spuren, wie man sie in den meisten Mosten und Weinen findet. Schliesslich wurde der Most auch auf Fluorverbindungen geprüft, die ja in neuerer Zeit öfters als Konservierungsmittel angewendet werden und in einem Zweige der Gährungsgewerbe, der Spiritusfabrikation, eine bedeutende Rolle gespielt haben bzw. noch spielen. Die Prüfung auf Fluor war von Erfolg gekrönt, es trat eine starke Glasätzung ein.

Im Uebrigen ergab die Untersuchung des Rothweinmostes folgendes: Specifisches Gewicht 1,0333 bei 15° C., Alkohol 5,28 g, Extrakt (indirekt aus dem specifischen Gewichte des ursprünglichen Mostes und des alkoholischen Destillates berechnet) 11,04 g, reducirender Zucker 8,20 g in 100 ccm.

Wenige Tage später ging der Versuchsstation von anderer Seite, ganz unabhängig von der ersten Sendung, ein zweiter Rothweinmost zu, der sich genau so wie der vorher behandelte verhielt. Der Einsender theilte mit, dass er die Trauben aus Spanien bezogen habe und dass die Maische durch kein Mittel, auch nicht durch Zusatz von reingezüchteter Weinhefe, in Gährung zu bringen sei. Er hatte die Maische an eine „Anstalt für Hefereinzucht und Weinuntersuchung“ zur Untersuchung geschickt, die ihm Folgendes mittheilte: „Nach negativem Ergebniss der Untersuchung auf Borsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure konnte ich feststellen, dass die Gährung durch Chlor aufgehalten wird, das, nach dem ebenfalls chlorhaltigen Traubenwaschwasser zu schliessen, wahrscheinlich durch Behandlung gegypster Trauben mit Chlorbaryum in den Most gelangt ist. Es ist anzunehmen, dass die wahrscheinliche Anwendung von Chlorbaryum durch Aufguss auf die in den Fässern befindlichen Trauben erfolgt ist und ist demnach die abgelaufene Brühe vornehmlich stark chlorhaltig.“ Ein Chemiker, der die Maische hierauf zur Untersuchung bekam, fand darin weder abnorme Mengen von Chlor, noch die gebräuchlichsten Konservierungsmittel; er stellte ebenfalls das Gährungsunvermögen der Maische fest, liess aber die Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten dahingestellt sein.

Der Rothweinmost war vollkommen klar, hatte eine prachtvolle Farbe und schmeckte sehr süss. Er hatte das specifische Gewicht 1,0550 und enthielt 4,92 g

Alkohol, 16,53 g Extrakt und 14,13 g reducirenden Zucker in 100 ccm. Die Prüfung dieses Mostes auf Fluor ergab ebenfalls einen beträchtlichen Gehalt an Fluorverbindungen. Die Prüfung auf sonstige Konservierungsmittel fiel negativ aus. Gleichzeitig mit dem zweiten Rothweinmoste wurde der Versuchsstation auch eine Probe der betreffenden Trauben eingesandt; sowohl in den Traubenbeeren, als auch in den Kähmen konnte Fluor nachgewiesen werden, wenn auch beträchtlich weniger als in dem Most.

Anfangs Februar d. J. ging der Versuchsstation — wieder von anderer Seite — ein Rothwein zu, der in der Gährung stecken geblieben war. Derselbe hatte das specifische Gewicht 1,0082 bei 15° C. und enthielt 7,64 g Alkohol, 5,48 g Extrakt und 3,27 g reducirenden Zucker in 100 ccm. Die Prüfung des Rothweines auf Fluorverbindungen ergab die Anwesenheit solcher, aber in wesentlich geringerer Menge als in den beiden Mosten. Auf eine diesbezügliche Anfrage bestätigte der Einsender des Rothweines, dass dieser aus einer Mischung von spanischen und deutschen Trauben hergestellt worden sei, und zwar seien mehr deutsche als spanische Trauben verwendet worden.

In allen drei Fällen waren es hiernach spanische Trauben, die sich als mit Fluorverbindungen versetzt erwiesen. Der Zweck, der mit diesem Zusatze verfolgt wird, ergab sich aus einer Mittheilung des Einsenders des zweiten Mostes. Danach muss der spanische Verkäufer Garantie für die gute Ankunft der Trauben bei dem Käufer leisten; weiter aber wird das Gewicht der Trauben erst bei der Ankunft an dem Wohnorte des Käufers festgestellt und nur dieses Gewicht kommt zur Berechnung, nicht aber das ursprüngliche Gewicht der Trauben. Der spanische Verkäufer der Trauben hat demnach ein doppeltes Interesse daran, die Trauben mit einem kräftigen gährungswidrigen Stoff zu versetzen; denn einmal ist er dann sicher, dass die Trauben gut, d. h. nicht essigstichig, verschimmelt u. s. w., kurz nicht in verdorbenem Zustande bei dem Käufer eintreffen, und dann erhält er dadurch, dass er die Gährung unterdrückt, den Trauben fast ihr ursprüngliches Gewicht, während sie anderenfalls in Folge der bei der Gährung vor sich gehenden Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, welche letztere entweicht, eine bedeutende Gewichtsabnahme erleiden würden. Einer der Einsender hat, wie er uns mittheilte, in Erfahrung gebracht, dass nicht nur im Jahre 1900, sondern auch schon in früheren Jahren den spanischen Trauben seitens der Exporteure ein weisses Pulver zugesetzt worden sei, um die Gährung während des Versandes hintanzuhalten; im Jahre 1900 sei aber wegen der damals herrschenden hohen Temperatur den Trauben erheblich mehr von diesem Pulver zugesetzt worden als früher.

Sind in den vorliegenden Fällen Fluorverbindungen dazu verwendet worden, die Gährung des Mostes zu verhindern, so ist auch damit zu rechnen, dass solche Substanzen dem fertigen Weine zum Zwecke der Konservirung zugesetzt werden, ähnlich wie sie auch schon zur Konservirung des Bieres angewendet und von Seiten der Flusssäurefabrikanten empfohlen worden sind. Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich die Fluorverbindungen besonders gut als Konservierungs-

mittel für die Gährungsgewerbe eignen, da sie die Entwicklung der Bakterien vollständig hemmen, während die Hefe sich an dieselben gewöhnen kann; diesem Umstande verdankt bekanntlich das „Flusssäure-Verfahren“ seine Einführung in das Brännereigewerbe. Zwischen der Verwendung von Fluorverbindungen im Brännereigewerbe einerseits und bei der Bier- und Weinbereitung andererseits besteht aber ein wesentlicher Unterschied: Bei der Branntweinfabrikation bleiben die Fluorverbindungen in der Schlempe zurück und gehen bei der Destillation nicht in den Branntwein über, während sie, bei der Bier- und Weinbereitung angewendet, sich in den für den Verzehr fertigen Erzeugnissen vorfinden.

Was die thatsächliche Verwendung der Fluorverbindungen in der Wein- und Bierbereitung anbetrifft, so hat C. Amthor¹⁾ solche in einigen süßen Ungarweinen gefunden; hier wurden sie zugesetzt, um die Gährung zu unterdrücken und alkoholarme, süsse, klar bleibende Weine zu gewinnen. W. Windisch²⁾ untersuchte ein Konservierungsmittel von Alfred Vacano in Wien, das in Mengen von $\frac{1}{2}$ bis 2 g auf das Hektoliter dem Biere zur Konservierung zugesetzt werden sollte; dasselbe enthielt 76,57% Kieselfluorammonium und 23,43 g Fluorammonium. A. Schmid³⁾ stellte fest, dass ein „Desinfektionssalz“, das ebenfalls zur Konservierung des Bieres dienen sollte, aus der Doppelverbindung Fluorwasserstoff-Fluorammonium bestand. Auch Teyxeira⁴⁾ berichtet über Fluorsalze als Weinkonservierungsmittel und kürzlich untersuchte R. Meissner⁵⁾ ein „Antiflorin“ genanntes Weinkonservierungsmittel, das 94% einer wasserlöslichen Fluorverbindung enthielt.

Die Erörterung des Für und Wider der Verwendung der Fluorverbindungen in der Weinbereitung ist dadurch gegenstandslos geworden, dass in den Ausführungsbestimmungen zu dem neuen Weingesetze der Zusatz von Fluorverbindungen zu Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken verboten worden ist. Dieses Verbot ist in erster Linie aus gesundheitlichen Gründen erlassen worden, da man von dem Genusse fluorhaltiger Weine Schädigungen der menschlichen Gesundheit befürchtete. Aber auch vom Standpunkte des Gewerbes der Weinbereitung kann das Verbot der Fluorverbindungen nur gut geheissen werden. Nothwendig sind sie nicht, denn es ist bis jetzt auch ohne sie gegangen. Wohl aber würde sich gewiss Mancher auf die konservirende Wirkung dieser Stoffe verlassen und es an der sonst erforderlichen Sorgfalt in der Behandlung der Weine fehlen lassen. Ein Niedergang der Technik der Weinbereitung würde die Folge sein.

Angeichts der Thatsache, dass vom 1. Oktober d. J. ab der Zusatz von Fluorverbindungen zum Weine ausdrücklich verboten ist, gewinnen die Ver-

¹⁾ Pharm. Centralh. 1896, **37**, 111.

²⁾ Wochenschr. Brauerei 1896, **13**, 450.

³⁾ Zeitschr. Nahr.-Unters., Hyg. u. Waarenkunde 1895, **9**, 242.

⁴⁾ Boll. chim. farm. 1896, Dezember-Heft; Pharm. Ztg. 1897, **42**, 55.

⁵⁾ Weinbau und Weinhandel 1901, **19**, 383.

fahren zum Nachweise und zur Bestimmung des Fluors im Weine eine erhöhte Bedeutung. Es seien dieselben daher hier kurz aufgeführt.

1. Nachweis des Fluors im Weine.

In der Regel bedient man sich zum Nachweise des Fluors der Eigenschaft der Flusssäure, Glas zu ätzen. Man bringt das Fluorsalz in einen Platintiegel, giebt konzentrierte Schwefelsäure hinzu und bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, dessen gewölbte Seite mit einer dünnen Wachsschicht überzogen ist, in die man eine Schrift oder Zeichnung eingeritzt hat. Man erwärmt den Tiegel schwach und kühlt das Uhrglas durch Auflegen einiger Stückchen Eis. Die aus dem Fluorsalze freigemachte Flusssäure ätzt das Glas an den durch das Einritzen freigelegten Stellen. Die Aetzung tritt nach der Entfernung der Wachsschicht zu Tage; ist sie nur sehr schwach, so tritt sie deutlich hervor, wenn man die Glasoberfläche anhaucht.

Zum Nachweise von Fluor in Wein, Bier u. s. w. muss zunächst die organische Substanz zerstört werden. Dies kann durch Veraschen geschehen; C. Amthor¹⁾ und G. Paris²⁾ verwenden z. B. die auf gewöhnliche Weise erhaltene Weinasche zum Nachweise des Fluors. Der Zusatz eines Kalksalzes, z. B. von Chlorcalcium, zur Ueberführung der Fluorverbindungen in Fluorcalcium, ist nicht erforderlich; die im Weine vorhandenen Basen genügen zur Bindung des grössten Theiles des Fluors.

Andere fällen die Fluorverbindungen in dem Wein oder Bier aus. G. Nivière und A. Hubert³⁾ machen 100 ccm Wein mit Ammoniumkarbonat alkalisch, kochen die Mischung, fügen 2—3 ccm einer 10%-igen Chlorcalciumlösung hinzu, kochen wieder, filtriren und veraschen den Niederschlag mit dem Filter. Ebenso verfährt J. Brand⁴⁾, nur verascht er den Niederschlag ohne das Filter. R. Hefelmann⁵⁾ versetzt 500 ccm entkohlensäurtes Bier mit 1 ccm einer Mischung gleicher Theile 10%-iger Chlorcalcium- und Chlorbaryumlösung, alsdann mit 0,5 ccm 50%-iger Essigsäure und 50 ccm Alkohol von 90 Vol.-%. Zum Absetzen des Fluorcalciums und Kieselfluorbaryums lässt man die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtrirt alsdann. W. Windisch⁶⁾ fällt die Fluorverbindungen im Biere durch Zusatz von Aetzkalk aus.

Anstatt mit der fluorhaltigen Asche die Aetzprobe auszuführen, vermischen G. Nivière und A. Hubert³⁾ die Asche mit $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes gefällter Kieselsäure, erhitzen das Gemenge in einem Probirröhrchen mit einer Mischung gleicher Theile konzentrierter und rauchender Schwefelsäure und leiten die entstehenden Dämpfe durch eine Kugelhöhre, die einen Tropfen Wasser enthält.

¹⁾ Pharm. Centralh. 1896, **37**, 111.

²⁾ Chem.-Ztg. 1899, **23**, 685; diese Zeitschrift 1900, **19**, 711.

³⁾ Monit. scientif. 1895, [3], **4**, 324.

⁴⁾ Zeitschr. ges. Brauwesen 1895, **18**, 317.

⁵⁾ Pharm. Centralh. 1895, **36**, 249.

⁶⁾ Wochenschr. Brauerei 1896, **13**, 449.

Ist die Asche fluorhaltig, so entsteht Siliciumtetrafluorid, das sich mit Wasser in Kieselsäure, die sich gallertig abscheidet, und Kieselfluorwasserstoffsäure umsetzt. Das Verfahren ist ziemlich umständlich und erfordert erhebliche Vorsicht.

G. Paris¹⁾ mischt die Weinasche in einem Platintiegel mit etwas gefällter Kieselsäure und $\frac{1}{2}$ bis 1 cm konzentrierter Schwefelsäure und schliesst den Tiegel mit seinem Deckel, an dessen konvexe, nach dem Inneren des Tiegels gerichtete, untere Seite man einen Tropfen Wasser bringt, während man die obere konkave Seite des Tiegeldeckels mit kaltem Wasser füllt. Man erwärmt den Tiegel 5 Minuten über einer kleinen Flamme, bringt nach dem Abkühlen den an dem Tiegeldeckel hängenden Wassertropfen auf ein Deckgläschen, auf dem eine dünne Schicht Kanadabalsam gleichmässig ausgebreitet ist und fügt 2 oder 3 Krystalle von reinem Kochsalz hinzu. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde prüft man das Präparat unter dem Mikroskop (Vergrösserung 1:100 linear). Bei Gegenwart von Fluor im Weine treten hexagonale Prismen von Natriumhydrofluorsilikat auf.

Von den Verfahren zum Nachweise von Fluor in Wein und Bier kann das Aetzverfahren in erster Linie empfohlen werden. Handelt es sich um zuckerfreie, extraktarme Flüssigkeiten, z. B. gewöhnlichen, ausgegohrenen Wein, so kann man sie veraschen bzw. eine zu anderen Zwecken hergestellte Asche verwenden. Ein Zusatz von Chlorcalcium ist, wie bereits erwähnt, nicht erforderlich; wenn man indessen den Wein erst eigens zum Nachweise des Fluors veraschen muss, so ist es empfehlenswerth, dem Weine einige Tropfen Chlorcalcium-Lösung zuzusetzen. In zuckerreichen Flüssigkeiten, z. B. Most, Süsswein, Bier, fällt man das Fluor zweckmässig mit Ammoniumkarbonat und Chlorcalcium oder mit Aetzkalk unter Kochen. Der flockige Niederschlag lässt sich (bei Wein) leicht filtriren und nach dem Trocknen leicht vom Filter lösen (er blättert ganz von selbst ab); er braucht nur wenig ausgewaschen zu werden. Den abgelösten Niederschlag verascht man, was sehr leicht und rasch gelingt; das Filter mit zu veraschen, ist bedenklich, da in dem Filtrirpapier häufig Fluor enthalten ist. Das Füllen der Fluorverbindungen hat vor dem direkten Veraschen den Vorzug, dass man sehr grosse Mengen Wein in Arbeit nehmen kann, deren Veraschen sehr langwierig wäre. Nach dem beschriebenen Verfahren gelingt es, noch sehr kleine Mengen Fluor in Wein und Bier (weniger als 1 mg im Liter) nachzuweisen.

2. Quantitative Bestimmung des Fluors im Weine.

So einfach, leicht und sicher der qualitative Nachweis des Fluors ist, so schwierig und umständlich ist seine quantitative Bestimmung. Dies gilt schon für die Bestimmung des Fluors in Mineralien, wofür eine ganze Anzahl Ver-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1899, **23**, 685; diese Zeitschrift 1900, **3**, 711.

fahren in Vorschlag gebracht worden sind¹⁾; darauf kann hier indessen nicht näher eingegangen werden. Bei der Bestimmung des Fluors in Wein und Bier, sowie in Pflanzentheilen kommt noch die Schwierigkeit hinzu, die organische Substanz ohne Fluorverluste zu zerstören. Beim Versetzen des Weines mit Aetzkalk oder mit Ammoniumkarbonat und Chlorcalcium entgeht ein Theil des Fluors der Fällung; ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass in dem Filtrate von dem Kalkniederschlage noch Fluor enthalten ist, das man nach dem Eindampfen und Veraschen des Filtrates durch die Aetzprobe nachweisen kann. Von anderer Seite ist die gleiche Beobachtung gemacht worden.

Auch die direkte Veraschung ist mit Fluorverlusten verknüpft. G. Tammann²⁾ mischte gewogene Mengen Kieselfluorkalium mit Zucker bzw. Eiweiss und veraschte die Mischungen mit wechselnden Mengen Natriumkarbonat oder Barythydrat. Der Verlust an Kieselfluorkalium betrug 7,5 bis 68,2%; er war um so kleiner, je grösser der Natriumkarbonat- bzw. Barythydratzusatz war, aber auch sehr grosse Zusätze (8 bzw. 15 g auf 50 g Zucker) vermochten nicht, die Fluorverluste ganz zu verhindern. Die gleichen Beobachtungen machte auch H. Wislicenus³⁾ der jüngst⁴⁾ ein Verfahren und einen Apparat zum Veraschen organischer Stoffe behufs quantitativer Bestimmung des Fluors beschrieb.

Die Frage der quantitativen Bestimmung der Fluorverbindungen hat eine recht weitgehende Bedeutung. Abgesehen von dem Zusatze von Fluorverbindungen als Konservierungsmittel zu Nahrungsmitteln spielen dieselben z. B. auch bei Vegetationschädigungen durch die Ausdünstungen gewisser Fabriken eine bedeutende und verhängnissvolle Rolle. In allen diesen Fällen wäre es von grösster Bedeutung und Wichtigkeit, ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Fluors zu besitzen. Bekanntlich sind Fluorverbindungen im Mineralreiche und auch im Thierreiche (Knochen, Schmelz der Zähne) weit verbreitet, wenn sie auch in der Regel nur in kleinen Mengen vorkommen. Nicht unmöglich ist es hiernach, dass auch im Pflanzenreiche kleinste Mengen Fluor allgemein verbreitet sind, dass sie sich z. B. in Pflanzentheilen und auch in Wein und Bier spurenweise vorfinden. Eine ähnliche Erfahrung haben wir bereits gemacht: Die Borsäure erwies sich als ein normaler Bestandtheil der Weine und vieler Pflanzen, während man früher, ehe dies bekannt war, aus der Gegenwart von Borsäure, auch in Spuren, stets auf einen künstlichen Zusatz dieses Konservierungsmittels schloss. Ich habe nun zwar verschiedene Weine und bei Gelegenheit einer Untersuchung über Vegetationschädigungen durch die Ausdünstungen einer chemischen Fabrik auch verschiedene Pflanzentheile (Holz von Bäumen) ohne Erfolg auf Fluorverbindungen geprüft. Dies beweist aber noch keineswegs, dass nicht doch kleine Mengen Fluor in allen oder vielen Pflanzentheilen und -pro-

¹⁾ Vergl. die umfangreiche Abhandlung von G. Tammann in Zeitschr. analyt. Chem. 1885, **24**, 328–343.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1885, **24**, 341.

³⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1901, **14**, 705.

⁴⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1901, **40**, 441.

dukten enthalten sind; denn das angewendete Verfahren muss als recht roh bezeichnet werden, zumal da nachgewiesen ist, dass beim Veraschen fluorhaltiger organischer Stoffe nach dem gewöhnlichen Verfahren stets Verluste an Fluor auftreten. Sollte durch eine Verfeinerung des Verfahrens des Nachweises von Fluor in organischen Stoffen festgestellt werden, dass das Fluor thatsächlich im Pflanzenreiche allgemein verbreitet ist, so kann auf einen künstlichen Zusatz von Fluorverbindungen nur auf Grund einer quantitativen Fluorbestimmung geschlossen werden. Hieraus erhellt die Wichtigkeit eines genauen Verfahrens der quantitativen Fluorbestimmung.

Von einer weiteren Verfolgung dieser Sache habe ich vorläufig Abstand genommen, da hierauf bezügliche Untersuchungen seit längerer Zeit in dem chemischen Laboratorium der Königlichen Forstakademie zu Tharandt unter der Leitung von H. Wislicenus im Gange sind und eine Veröffentlichung der Ergebnisse demnächst zu erwarten steht¹⁾.

Ueber die angebliche Giftigkeit der Farbstoffe „Mandarin“ und „Metanilgelb“.

Von

Professor Dr. Johannes Frentzel.

Mittheilung aus dem thierphysiologischen Institute der
landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin.

Unter den Farbstoffen, welche bei der Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, z. B. Konditoreiwaaren, vielfach benutzt werden, befinden sich auch zwei Farbstoffe, das „Mandarin“ (Sulfanilsäure-azo- β -Naphthol) und das „Metanilgelb“ (Metanilsäure-azo-diphenylamin), welche in dem 1889 bei A. Hirschwald-Berlin erschienenen Buche von Dr. Th. Weyl über „Die Theerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit u. s. w.“ als „giftig“ bezeichnet werden.

Die Versuche, welche Weyl zu diesem Urtheil geführt haben, werden auf Seite 110 ff. und Seite 119 ff. dieses Buches besprochen.

Beim „Mandarin“ handelt es sich um einen Versuch am Hunde und einen Versuch am Kaninchen, bei welchen der Farbstoff in den Magen eingeführt wurde.

Der Hund von 10,5 kg Gewicht erhielt am 4. Juli 5 g Farbstoff mittelst der Sonde; hierauf erfolgte Erbrechen und Diarrhoe (in Weyl's Protokoll mit einem Fragezeichen versehen!). Der Harn wurde roth; bis zum 12. Juli wurden die Veränderungen des Harns beobachtet; dann erhielt das Thier am 13. Juli wieder 7 g Farbstoff mittelst der Sonde. Auch nach dieser Gabe war der Harn wieder gefärbt;

¹⁾ Vergl. Zeitschr. angew. Chem. 1901, 14, 705.