Endlich wurden 25 ccm Lösung mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure 3 Stunden lang unter Verschuß auf dem Wasserbade erhitzt und darauf neutralisiert. Aus 50 ccm Fehling'scher Lösung wurden durch Reduktion erhalten 0,1262 g Kupfer = 0,0661 g Glykose = 0,2644 g in 1 g Dextrin = 1,5123 % des Honigs.

Das „Honigdextrin“ enthält demnach:

Direkt reduzierende Bestandteile	= 6,30 %
Nach $\frac{1}{2}$ -stündiger Inversion reduzierende Bestandteile =	9,28 „
Nach 3-stündiger Inversion „ „	= 26,44 „

Auf aschenfreie Substanz berechnet, ergeben sich danach im „Honigdextrin“ 34,3 % eines Fehling'sche Lösung reduzierenden Körpers.

Zur Feststellung des Verhaltens der vergorenen Honiglösung gegen polarisiertes Licht wurden nochmals 100 g Tannenhonig unter den oben angegebenen Bedingungen der Vergärung unterworfen, die filtrierte und stark eingedampfte Flüssigkeit auf 100 ccm gebracht und zur Herstellung einer Lösung 1 + 2 20 g mit 40 g Wasser gemischt. Die mit Blutkohle geklärte und filtrierte Lösung polarisierte im Soleil-Dubosq'schen Apparat im 200 mm-Rohr + 50,0°. Die Rechtsdrehung, die im ursprünglichen Honig unter den gleichen Verhältnissen + 21° betrug, hatte sich demnach nach der Entfernung des Invertzuckers durch die Vergärung mehr als verdoppelt. Es bestätigt sich somit, daß die Rechtsdrehung der Tannenhonige durch die darin enthaltenen schwer vergärbaren dextrinartigen Körper hervorgerufen wird.

Schlußfolgerungen.

Das sogenannte „Honigdextrin“ der Tannenhonige besteht aus verschiedenen, schwer vergärbaren Körpern; es ist deshalb durch Vergärung des Honigs mit Hefe zu erhalten.

Ein Teil dieser Körper ist in 87 %-igem Alkohol unlöslich und aus verdünntem Alkohol als Baryumverbindung fällbar.

Das Reduktionsvermögen des „Honigdextrins“ gegen Fehling'sche Lösung ist sehr gering. Durch Inversion werden aber etwa 30 % in reduzierendes Kohlenhydrat verwandelt.

Die Ebene des polarisierten Lichtes wird durch das „Honigdextrin“ stark nach rechts abgelenkt.

Kürzere Mitteilungen aus der Praxis.

Von

A. Nestler.

Mitteilungen aus der k. k. Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel in Prag (Deutsche Universität).

I. Raphiden im Sabadilla-Samen.

Im Dezember des verflossenen Jahres sandte ein Geschäftsmann der Stadt B. in Böhmen ein braunes Pulver ein, mit der Bitte, „zu konstatieren, ob es aus echten,

reinen, gestoßenen Gewürznelken bestehe; als solche sei es gekauft und einem Backwerk beigemischt worden; nach dem Genuß desselben stellte sich Erbrechen ein, etc.“ Das fragliche Pulver hatte eine braune, dem Gewürznelkenpulver ähnliche Farbe, jedoch keinen Geruch und schmeckte scharf und bitter, salzig kühlend.

Die mikroskopische Untersuchung lieferte sofort das Ergebnis, daß das Pulver keine Fragmente der Gewürznelke enthielt, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit aus gepulvertem Läusesamen (Semen Sabadillae) bestand, dessen charakteristische Gewebeteile der Samenschale und des Sameneiweißes leicht erkennbar sind. Auffallend waren jedoch öfters in dem fraglichen Pulver sichtbare einzelne Raphiden und mit Raphiden gefüllte Zellen. In der Literatur über die Anatomie des Sabadilla-Samens wird meines Wissens das Vorkommen von Nadeln des oxalsauerer Kalkes nicht erwähnt. — Eine genaue Untersuchung intakter Samen zeigte jedoch, daß tatsächlich hier Raphiden und mitunter in nicht zu übersehender Menge vorkommen. Ein Längsschnitt durch den Samen läßt in dem braunen parenchymatischen Gewebe, welches auf die Epidermis der Samenschale folgt, Zellen erkennen, welche mit Nadeln von oxalsauerem Kalk erfüllt sind. Diese Raphidenzellen kommen hier nur vereinzelt vor und können leicht übersehen werden; in größerer Menge und daher sehr leicht nachweisbar sind sie in dem braunen Parenchym der schnabelartigen Erweiterung des Samens. Die Zellen mit Krystallnadeln sind etwas größer, als die übrigen Parenchymzellen, die Nadeln selbst durchschnittlich $50\ \mu$ lang.

Der Verkauf jenes angeblichen Gewürznelken-Pulvers wurde selbstverständlich sofort untersagt und Anzeige erstattet.

II. Über Viridinsäure.

Im Jahre 1899 sandte ein Kaufmann einen Rohkaffee zur Untersuchung ein, der ihm äußerst verdächtig vorkam. Diese Ware war ursprünglich durch eine nicht näher bezeichnete Substanz verunreinigt. Um diese zu beseitigen, wusch jener Kaufmann die Kaffeebohnen mit einer verdünnten Sodalösung und breitete sie dann zum Trocknen an der Luft aus. Die Folge davon war, daß die Bohnen eine schwarze, grauschwarze oder grüne Farbe erhielten, eine Erscheinung, welche irrtümlich die Ansicht von einer groben Verfälschung entstehen ließ. Ein Querschnitt durch eine solche Bohne zeigte, daß das Innere der Zellen, nicht die Zellmembran, bis tief in das Innere des Samens hinein grün gefärbt war.

Dieser grüne Farbstoff ist bekanntlich auf die Bildung von Viridinsäure, einem Oxydationsprodukt der Kaffeegerbsäure bei Gegenwart von Alkalien zurückzuführen¹⁾, also eine ganz unschädliche Substanz, deren Entstehung in dem genannten Falle sofort verständlich ist.

Obwohl die Bedingungen, unter denen jene grüne Farbe entsteht, bekannt sind, so will ich doch einige diesbezügliche Versuche anführen:

Fügt man zu einem Schnitt durch die rohe Kaffeebohne einen Tropfen einer 25 %igen wässrigen Lösung von kohlen-sauerem Natrium hinzu, so wird derselbe sofort gelblichgrün, sehr bald gelbbraun, dann braun. Bei einer 10 %igen Lösung: sofort gelblichgrün, bald grün; dieselbe Färbung zeigt sich bei 5 %, 1 % und 0,5 %iger Sodalösung.

¹⁾ Real-Encyklopädie der gesamten Pharmacie 5, 550 und 10, 316.

Zusatz von 5 0/0-iger Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium verursacht sofort keine Farbenänderung; erst nach einigen Minuten tritt eine gelblich-grüne, später eine grüne Färbung ein.

Ammoniak¹⁾: sofort gelb, nach einigen Minuten grünlich, bald stärker grün, nach $\frac{1}{4}$ Stunde bereits intensiv grün.

5 0/0-ige Kalilauge: rötlichgelb, bald rötlichbraun; 1 0/0-ige Kalilauge, gelblichgrün, später grün.

3 g rohe Kaffeebohnen wurden zerschnitten und in 100 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, hierauf filtriert und das Filtrat mit Wasser auf 100 ccm ergänzt. Von diesem Extrakt wurden für die folgenden Versuche je 5 ccm in Schalen gegossen und 3 Tropfen des betreffenden Reagenses hinzugefügt; die Schalen blieben offen bei Zimmertemperatur stehen.

1. Ammoniak: sofort grün mit gelblichem Stich, bald rein grün, dann dunkelgrün.
2. Soda, 25 0/0-ig: anfangs gelblichgrün, später bräunlichgelb, nach mehreren Stunden kaffeebraun. 5 0/0-, 1 0/0-, 0,5 0/0-ig: in einigen Minuten schön grün.
3. Käufliches Sodawasser: in $\frac{1}{4}$ Stunde schwach gelblichgrün; in 5 Stunden schön grün.
4. Kalilauge, 5 0/0-ig: sofort gelb, später braun; 1 0/0-, 0,5 0/0-ig: anfangs gelblichgrün, später grün; 0,05 0/0-ig: sofort schwach gelblichgrün, die Farbe verschwindet rasch; Zusatz von 6 Tropfen: gelblichgrün, bald schön grün.

Eiweiß wird bei einem Zusatz von jenem Rohkaffee-Extrakt sofort gelblichgrün, später schön smaragdgrün.

Daß auf dieselbe Weise, wie Kaffee, auch Mate verwendet werden kann, ist bekannt; doch geht hier nach meinen Erfahrungen die grüne Farbe bald in eine bräunlichgrüne über.

Schließlich möchte ich noch auf eine Reaktion hinweisen, die meines Wissens bisher nicht beobachtet worden ist, nämlich: Fügt man zu einem Schnitt durch die Rohbohne einen Tropfen konzentrierter Salzsäure hinzu, so tritt anfangs keine Farbenänderung ein; nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden erscheint, mikroskopisch betrachtet, der Zellinhalt blau gefärbt, später dunkelblau; fügt man zu diesem Präparat Glycerin hinzu, so geht jene Färbung zunächst in Bläulichgrün, dann in Graugrün und endlich in Grau über.

III. Macisverfälschungen.

Im Laufe von 4 Jahren habe ich 104 Macisproben untersucht und 37 Proben d. i. 35,5 0/0 als verfälscht nachgewiesen. Unter diesen verfälschten Proben waren 17, bei welchen ein mehr oder weniger starker Zusatz von Bombay-Macis zu Banda-Macis nachgewiesen wurde; 4 Proben enthielten Banda-Macis und Kukuruzmehl; 4 Proben Bombay-Macis und Kukuruzmehl; 6 Proben bestanden nur aus Kukuruzmehl, gepulverter Semmel (Paniermehl oder dergl.), Sandelholz und Curcuma, durch welche Mischung die Farbe der echten Macis täuschend nachgeahmt wird; 1 Probe war Bombay-Macis mit gepulverter Semmel; 1 Probe war gepulverte Semmel mit Curcuma; 2 Proben bestanden nur aus gepulverter Semmel, Curcuma und rotem Sandelholz; 1 Probe

¹⁾ Vergl. auch H. Molisch, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel 1891, 9.

enthielt Bombay-Macis, Kukuruzmehl und Curcuma. Eine seltene Verfälschung bestand darin, daß zu Banda-Macis eine gepulverte, wahrscheinlich sehr schlechte Zimmtrinde beigemischt wurde.

IV. Safranverfälschungen. Eigentümliche Krystalle auf den Safrannarben.

Die im Laufe der letzten 4 Jahre zahlreiche nachgewiesenen Verfälschungen des Safrans bieten nichts Bemerkenswertes; sie bestanden meist in einem Zusatz von Saflor und Zungenblüten der Ringelblume. Als „präparierter Safran“ wurde öfters gepulverter Safran vermisch mit Saflor in den Handel gebracht; als „Safranpräparat“ eine Mischung von gepulvertem Saflor und Eisenocker; Zusatz von Schwerspat bis zu 12,93 %; eine Probe enthielt 12,89 % Schwerspat und 27,05 % Kalisalpeter und Borax¹⁾.

Bemerkenswert erscheint mir der Nachweis von *eigentümlichen Krystallen* an den Narben vieler Safranproben. Ein solcher Safran unterscheidet sich von einem normalen Safran, makroskopisch untersucht, entweder gar nicht oder man sieht, mit der Lupe betrachtend, an der Oberfläche der Narben kleine gelbliche Flecken, seltener einen schwachen, grauen Überzug. Geruch, Farbstoff und Färbevermögen sind *vollständig normal*; die einzelnen Narben haften nicht aneinander. Der Gehalt eines solchen Safrans an Asche betrug 2,65 %, der an Sand 0,12 %.

Legt man eine solche Narbe in einen Tropfen Olivenöl und schabt mit einem Skalpell vorsichtig die Oberfläche ab, so sieht man mit Hilfe des Mikroskopes sehr zahlreiche gelbliche und farblose Krystalle, tafelförmige, schiefhombische Prismen und pyramidenförmige Gestalten; letztere gleichen auffallend denen des Milchzuckers. Diese Krystalle sind in Alkohol (96 %-ig) und Äther unlöslich; sie lösen sich in kaltem Wasser allmählich, leichter in warmem Wasser. Schüttelt man eine größere Anzahl von Narben in einem Reagensglase gehörig mit Alkohol (96 %-ig), so erhält man nach einiger Zeit einen gelben Bodensatz, welcher neben einigen Pollenkörnern sehr zahlreiche Krystalle in Klumpen oder Einzelformen zeigt. Die größeren pyramidenförmigen Krystalle, deren Polkante bis 30 μ und darüber lang ist, erscheinen stets farblos, die kleineren gelb gefärbt; diese gelbe Farbe rührt aber, wie die Reaktion mittels konzentrierter Schwefelsäure zeigt, von dem Safran her. — Am Boden des Glases, in welchem sich ein solcher Safran befindet, sieht man ein gelbliches Pulver, welches vorherrschend aus jenen Krystallen besteht. — Ihre mikrochemischen Reaktionen weisen auf eine Zuckerart hin.

Es erhebt sich nun die Frage: Sind diese Krystalle auf irgend eine Verfälschung zurückzuführen oder stellen sie eine natürliche Effloreszenz des Zuckers in den Safrannarben dar, welche nach J. König 14 bis 15,3 % Zucker enthalten?

Ich bin der Ansicht, daß hier wahrscheinlich keine Verfälschung vorliegt und daß diese Beobachtungen mit denen übereinstimmen, welche bereits A. Vogl²⁾ erwähnt hat: „An altem, an der Oberfläche graulich verfärbten (österreichischem) Safran sieht man bei schwacher Vergrößerung in reflektiertem Lichte einen ununterbrochenen, weißlichen flockigen Anflug; bei stärkerer Vergrößerung erweisen sich die weißlichen Stellen zum Teil als Aggregate von glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen“. Vogl sagt nichts über die Entstehung dieser Krystalle; aber aus jener Bemerkung geht

¹⁾ Diese Bestimmung wurde vom Adjunkten R. Krzizan ausgeführt.

²⁾ A. Vogl, Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, 1899, 355.

doch hervor, daß er dieselben als einen natürlichen Bestandteil des Safrans ansieht. — Jedenfalls sind weitere Untersuchungen notwendig, bevor ein endgültiges Urteil gefällt werden kann.

Da jene Krystalle in Wasser löslich, also nur dann sichtbar sind, wenn die Narbe unter Öl untersucht wird, so ist es möglich, daß sie viel häufiger vorkommen, als man anzunehmen geneigt wäre.

V.

In gleicher Weise, wie die bereits erwähnten Gewürze, zeigten auch **Paprika**, **Piment**, **Nelken**, **Pfeffer** und **Zimmt** keine besonderen Arten von Verfälschungen; es kamen allerdings sehr oft die alten Verfälschungsmittel, namentlich Kukuruzmehl, Palmkernmehl und Schwerspat in Anwendung. So wurden bei schwarzem Pfeffer nachgewiesen: a) Kukuruzmehl; b) Kukuruzmehl und Palmkernmehl; c) pulverisierte Semmel (Paniermehl oder dergl.) und Pfefferschalen; d) Palmkernmehl und Reiskleie; e) Kukuruzmehl, Palmkernmehl, Pfefferschalen und Sand; f) gemahlene Ausreuter. — In einem Falle wurde ein schwarzer gemahlener Pfeffer mit einem bedeutenden Gehalt an Kochsalz vorgefunden. Bei der mikroskopischen Untersuchung dieses Pulvers in Olivenöl fielen sofort sehr zahlreiche krystallinische Stücke auf; ein wässriger Extrakt derselben, in einer Schale zum Verdunsten gebracht, zeigte zahlreiche Kochsalzwürfel. Der Aschengehalt betrug (nach Inspektor Dr. P. Fortner) 20,06 %, der Sandgehalt 1,11 %.

Referate.

Konservierungsmittel.

Kionka: Zur Frage nach der Giftigkeit der Präservesalze. (Deutsche med. Wochenschr. 1902, 28, 598.) — Verf. stellt gegenüber verschiedenen falschen Angaben der Tages- und Fachpresse über seine Versuche (**Z.** 1903, 6, 428) zum Beweise der Giftwirkung der Schwefligsauren Salze fest, daß 1. von dem Direktor des Breslauer städtischen Untersuchungsamtes untersuchte Salze verwendet worden sind; 2. die pathologischen Befunde nicht nur an Tieren gewonnen sind, welche unter Anwendung der Methode der Ausspülung mit physiologischer Kochsalzlösung getötet wurden, sondern daß von den 6 Hunden 4 durch einfaches Verbluten getötet sind; die an den ausgespülten Tieren erhobenen Befunde beweisend für das Vorhandensein intravitale Gefäßverlegungen sind und bei allen Tieren noch Blutungen ins Gewebe und entzündliche oder degenerative Prozesse beobachtet wurden; 3. die gegenteiligen Ergebnisse der von zwei Nichtmedizinern (Lebbin und Kallmann) anscheinend nicht mit der nötigen Sachkenntnis und Vorsicht ausgeführten Versuche nicht als beweisend angesehen werden dürfen; 4. die geringfügigen Veränderungen, welche Liebreich bei seinen Hunden, welche nur Fleisch ohne Sulfitzusatz als Nahrung erhalten hatten, gefunden hat, nichts mit den vom Verf. als Giftwirkung des Natriumsulfits erhobenen schweren pathologischen Befunden zu tun haben. *G. Sonntag.*

Arthur Schulz: Berechtigung des Bundesratsbeschlusses vom 18. Februar 1902 bezüglich des Verbotes der Schwefligen Säure und ihrer Salze. (Deutsche med. Wochenschr. 1902, 28, 685.) — Nach einer Zusammen-