wurden die Untersuchungsergebnisse von 54 dieser Produkte mitgeteilt. Das Prüfungsverfahren ist jetzt folgendes: Zu $\frac{1}{2}$ l hellen pasteurisierten Bieres aus einer Münchener Brauerei wird soviel von den Farbstoffen zugegeben, daß die Farbe eines gewöhnlichen Münchener Sommerbieres (entsprechend der Farbe 7. des Brand'schen Colorimeters) erhalten wird. Außerdem erhält eine $\frac{1}{2}$ l-Flasche mit sterilem destilliertem Wasser soviel Farbstoff, daß der gleiche Farbgrad wie bei dem Bier erreicht wird. Praktisch wichtig ist hauptsächlich das Verhalten des pasteurisierten Bieres nach Zusatz der Farbstoffe. Die Flaschen werden gewöhnlich bei Zimmertemperatur aufgestellt und während 14 Tage beobachtet. Bei Gegenwart größerer Mengen von Sarcina werden einige Tropfen der Farbstoffe in 5 ccm Bettgöller-Lösung eingemipft.

H. Will.

T. Torquati: Untersuchungen über die Bildung von Hordenin während der Keimung von Gerstensamen. (Arch. Farmakol. experim. 1910, 10, 62—71, 97—119; Chem. Zentralbl. 1911, I, 166.)

W. Windisch: Über den Extraktzuckergehalt zwischen Sudhaus und Gärkeller. (Wochenschr. Brauerei 1912, 29, 85—88.)

W. Rochlitzer: Biererzeugung mit entcarbonisiertem Wasser. (Wochenschr. Brauerei 1911, 28, 541—543.)

F. Emslander: Über Ausscheidung von Eiweiß im Biere. (Wochenschr. Brauerei 1912, 29, 135—136.)

E. F. Harrison: Die Bestimmung der diastatischen Kraft von Malzextrakt. (Pharm. Journ. 1910, [4], 31, 121—123; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1401.)

A. R. Ling: Die Bestimmung der diastatischen Kraft von Malzextrakt. (Pharm. Journ. 1910, [4], 31, 267, 312; Chem. Zentralbl. 1910, II, 1401.)

Spirituosen und Essig.

S. Kostytschew: Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Zuckergärung. (Vorläufige Mitteilung.) — (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1912, 45, 1289—1293.) — Verf. hat Versuche angestellt, um die Zwischenbildung von Aldehyden nachzuweisen und in der Hoffnung, die etwa gebildeten Aldehyde durch Polymerisation von der weiteren Verarbeitung zu schützen, die Alkoholgärung von Traubenzucker mit Hefanol bei Gegenwart von geringen Mengen Zinkchlorid in Gang gesetzt. Die Kohlensäureproduktion des Hefanols wurde durch Zinkchlorid außerordentlich stark gehemmt. Wenn die Zuckerlösungen dann nach 3—4 Tagen destilliert wurden, so zeigte das Destillat scharfe Aldehydreaktionen; es lieferte nach Zusatz von p-Nitrophenylhydrazon das charakteristische reine p-Nitrophenolhydrazon des Acetaldehyds. Formaldehyd trat im Destillat auch in Spuren nicht auf, ob Ameisensäure vorhanden war, ist noch nicht einwandfrei nachgewiesen. Primäre Aldehydbildung ist bei den Versuchen des Verf.'s anzunehmen.

G. Sonntag.

F. Ehrlich und P. Pistschimuka: Überführung von Aminen in Alkohole durch Hefe- und Schimmelpilze. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1912, 45, 1006—1012.) — Die Versuche zu entscheiden, ob primäre Amine vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ günstige Stickstoffnährstoffe für die Hefe bilden und ob ihr chemischer Abbau durch Hefe und ähnliche Pilze der Fuselölbildung aus Aminosäure analog verläuft, zeigten, daß die verschiedensten Heferassen primäre Amine angreifen und verwerten können. Die Assimilation ist aber ähnlich wie bei den Aminosäuren unvollkommen, indem aus den Aminen offenbar unter Wasseranlagerung mittelst eines hydratisierenden Enzyms nur Ammoniak abgespalten wird, das die Hefen weiter auf Eiweiß verarbeiten, während das Kohlenstoffgerüst der Amine vollständig erhalten bleibt und sich in Form der entsprechenden Alkohole in den vergorenen Lösungen wieder findet. Es gelang, durch Hefegärung p-Oxyphenyläthylamin in Tyrosol (p-Oxy-

phenyl-Äthylalkohol) und Isoamylamin in Isoamylalkohol überzuführen. Die Umwandlung wird sowohl von wachsender als auch von gärender Hefe vollzogen, weniger günstig wirken die gewöhnlichen Brennerei- und Brauereihefen, auch im Überschuß, als Preßhefe. Mit wilden Hefen, Kahlbafen und ähnlichen hautbildenden Heferassen läßt sich leicht eine fast quantitative Überführung der Amine in die entsprechenden Alkohole erzielen, wobei statt Kohlenhydrate Glycerin oder Äthylalkohol als Kohlenstoffmaterial benutzt werden kann. Schimmelpilze vom Typus des *Oidium lactis*, die aus Aminosäure Oxyssäuren bilden (Z. 1912, 23, 281) vermögen mit derselben Leichtigkeit wie Kahlbafen auf Aminen zu wachsen und sie in Alkohole zu verwandeln. Die leichte Überführbarkeit von Aminen in Alkohole durch Hefen ist im Hinblick auf die Fuselölbildung bemerkenswert. Es liegt die Annahme nicht sehr fern, daß auch bei der alkoholischen Gärung der Aminosäuren die Amine Zwischenprodukte bilden, da der biochemische Abbau von Aminosäuren zu Aminen eine besonders bei Fäulnisbakterien häufig anzutreffende Reaktion darstellt. *G. Sonntag.*

F. Ehrlich: Über Tryptophol (β -Indolyl-äthylalkohol), ein neues Gärprodukt der Hefe aus Aminosäuren. (Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1912, 45, 883—889.) — Das Tryptophol, β -Indolyl-äthylalkohol, entsteht ähnlich wie Tyrosol (Z. 1912, 23, 280), wenn man Hefe auf Lösungen von Tryptophan mit Zusatz von Zucker und anorganischen Nährsalzen wachsen läßt, oder wenn man Tryptophan mit viel Zucker und Preßhefe vergären läßt, nach dem zweiten Verfahren mit 80 % Ausbeute. Das Tryptophol löst sich sehr leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig, leicht in kaltem Amylalkohol, Benzol und Toluol und in heißem Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther, ziemlich schwer in kaltem, beträchtlich leichter in heißem Wasser. Aus ätherischer Lösung, der man Petroläther zusetzt, krystallisiert es in großen wasserklaren monoklinen Tafeln. Schmelzpunkt 59°. Bei stärkerem Erhitzen spaltet sich Indol ab. Charakteristisch ist die Reaktion mit Dimethylamidobenzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung und einigen Tropfen Salzsäure; es entsteht eine bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Wasserbadtemperatur sofort entstehende violettrote Färbung. Der Farbstoff geht mit bläuvioletter Farbe in Amylalkohol über. *G. Sonntag.*

W. Völtz: Die Beteiligung des Methyl- und des Äthylalkohols am tierischen Stoffwechsel und über die Ursache der Giftigkeit des Methylalkohols. (Zeitschr. Spiritus-Ind. 1912, 35, 211.) — Verf. versuchte insbesondere durch Tierversuche unter Zuhilfenahme des Respirationsapparates quantitativ festzustellen, in welchen Mengen der Methylalkohol unter verschiedenen Bedingungen zur Ausscheidung in Atmung und Harn gelangt, ferner, ob und in welchem Umfange er im Tierkörper oxydiert zu werden vermag, bezw. am Stoffumsatz beteiligt ist und schließlich, welche intermediären Oxydationsprodukte des Methylalkohols im Tierkörper auftreten und in welchen Mengen. Die Versuche ergaben, daß 1. die Ausscheidung des Methylalkohols in Harn und Atmung nach 48 Stunden noch nicht beendet war, 2. der Methylalkohol nur in sehr geringen Mengen im tierischen Organismus oxydiert wird, 3. bei regelmäßiger Einverleibung von größeren Mengen Methylalkohol es zu einer Ansammlung desselben in den Geweben kommen muß, da nur durch die Atmung und die Nieren größere Mengen herausgeschafft werden können, und da im Organismus nur eine sehr geringe Menge oxydiert wird. Die Anhäufung des Methylalkohols und das Auftreten seines Oxydationsproduktes, der Ameisensäure, müssen infolge der chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe und speziell wegen ihrer zentralen Wirkung zur Erkrankung und unter Umständen zum Tode führen. *P. W. Neumann.*

W. Völtz und W. Dietrich: Die Beteiligung des Methylalkohols und des Äthylalkohols am gesamten Stoffumsatz im tierischen Or-

ganismus. (Biochem. Zeitschr. 1912, **40**, 15—28.) — Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende: 1. In 48-stündigen Respirationsversuchen wurden nach einer Zufuhr von 2 ccm Methylalkohol pro Körperkilogramm ausgeschieden innerhalb 48 Stunden 24,3 % der Zufuhr (in der Atmung 21,5, im Harn 2,8 %); im Kadaver waren noch vorhanden 36,8 % der Zufuhr, wiedergefunden werden insgesamt 61 % der Zufuhr, somit waren also innerhalb 48 Stunden im Tierkörper oxydiert worden 39 % der Zufuhr; am Stoffumsatz beteiligte sich der Methylalkohol nur zu 3 %. Daraus läßt sich schließen, daß nach einer Zufuhr von 2 ccm Methylalkohol pro Körperkilogramm in einer Dosis die vollständige Beseitigung erst nach 3 bis 4 Tagen erfolgt sein dürfte. Hiernach muß die Aufnahme größerer Mengen Methylalkohol in einer Reihe von Tagen zu einer Anhäufung dieses Giftes im Organismus und zum Tode führen. Es gelingt übrigens durch Steigerung der Atmung und Transpiration (Muskelarbeit, Erhöhung der Temperatur), Aufnahme großer Wassermengen und durch Diuretica, die Ausscheidung des Methylalkohols sehr zu beschleunigen. 2. Unter analogen Versuchsbedingungen fanden die Verff. für den Äthylalkohol, daß innerhalb 10—15 Stunden ungefähr 2—4 % der zugeführten Menge in der Atmung und 0,4 bis 3,8 % im Harn ausgeschieden wurden. 10 Stunden nach der Zufuhr waren im Kadaver noch ungefähr 25 %, 15 Stunden nach der Zufuhr 3 bis 12 % vorhanden, sodaß also nach einem Alkoholgenuß von ungefähr 2 ccm pro Körperkilogramm der Alkohol 20 Stunden später, abzüglich der geringen in Harn und Atmung ausgeschiedenen Mengen, im Organismus völlig oxydiert sein dürfte. Pro Körperkilogramm und Stunde wurden bei den 10-stündigen Äthylalkoholversuchen 0,14 ccm Äthylalkohol, entsprechend 0,8 Kalorien, bei den 15-stündigen Versuchen 0,12 ccm Äthylalkohol, entsprechend 0,7 Kalorien, im tierischen Organismus oxydiert. Unter sämtlichen im tierischen Stoffwechsel abgebauten Nährstoffen beteiligt sich der Äthylalkohol bei den 10-stündigen Versuchen zu ungefähr 42 %, bei den 14-stündigen zu ungefähr 35 %.

Max Müller.

Nachweis von Methylalkohol in branntweinhaltigen Präparaten. (Pharm. Ztg. 1911, **56**, 859—860.) — Nach einer Einleitung über die Verwendung des Methylalkohols enthält der Artikel die bekannte Anleitung zur Untersuchung branntweinhaltiger Präparate auf Methylalkohol usw. (Rundschreiben des Reichskanzlers vom 28. April 1911; Z. 1911, Beilage, **3**, 359).

P. W. Neumann.

C. J. Reichardt: Zum Methylalkoholnachweis mittels Oxalsäure und Alizarin. (Pharm. Ztg. 1912, **57**, 134—135.) — Verf. gelangt auf Grund seiner Versuche zu folgendem Ergebnis: Bei Einwirkung von Oxalsäure im Überschuß bei Gegenwart von alkalischen Alizarinlösungen auf hochprozentigen Methylalkohol oder diesen enthaltende Ersatzpräparate werden unter auffallender Wärmeentwicklung sowohl zusammengesetzte Methylester gebildet, als auch saure Oxalate und methylhaltige Alizarinverbindungen von gelber Farbe abgeschieden. Letztere sind zum Teil an saure Oxalate gebunden und gehen durch Oxydation an der Luft wieder in solche von roter Farbe über. Methylalkohol unterscheidet sich auch beim Zusammenbringen mit Oxalsäurelösungen + Alizarin in der Wärme wesentlich von Äthylalkohol.

P. W. Neumann.

W. Sailer: Nachweis von Methylalkohol. (Pharm. Ztg. 1912, **57**, 93 und 165.) — Das vom Verf. erprobte Verfahren wird, wie folgt, ausgeführt. Man nehme zwei weithaltige oder Erlenmeyer'sche Kölbchen zu 100 ccm, bringe auf den Boden derselben je 0,5 g Natrium salicylicum und in das eine Kölbchen 1 g reinen, in das andere 1 g des zu untersuchenden Alkohols. Nach dem Auflösen tröpfe man viermal je 5 Tropfen, also insgesamt je 20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in jedes Kölbchen. Zwischen jeder erneuten Zugabe läßt man eine Pause von etwa einer

Minute eintreten, da sonst infolge zu starker Erwärmung störende Dämpfe von Äthylverbindungen usw. auftreten. Beim Vorhandensein von Methylalkohol tritt in etwa einer Minute nach der letzten Zugabe (bei größerem Gehalt schon früher) der deutliche Geruch des Salicylsäuremethylesters auf. Gibt man zu der Mischung noch eine Anschwemmung von 0,4 g Calciumoxydpulver in 2 ccm Natronlauge und läßt eine Minute stehen, so ist ein erneuter und verschärfter, mehr dem Methylphenyläther ähnlicher Geruch wahrnehmbar. — Will man zum Nachweise von Methylalkohol die Oxydationsmethode anwenden, so erzielt man sehr gute, annähernd quantitative Resultate auf colorimetrischem Wege, wenn man nach Verf. folgendermaßen verfährt: Man versetzt in einem Probierrohre 5 ccm des fraglichen Alkohols oder des Destillates einer alkoholischen Flüssigkeit mit 0,1 g krystallisierter Chromsäure und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Sodann läßt man das Gemisch einige Minuten bis zur Grünfärbung ohne Erwärmen stehen. Hierauf gibt man in einem Porzellanschälchen zu 6 Tropfen dieser Flüssigkeit 20 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und einige Körnchen Morphinum. Bei Anwesenheit von Methylalkohol tritt die Marquis'sche Reaktion auf. Die Färbung ist bei großem Gehalte an Methylalkohol dunkelviolet, bei geringerem dunkelkarmoisinrot, bei Spuren gelbbraun. An Stelle des Morphiums kann man auch einige Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Pyrogallol (0,5:10) anwenden. Bei größerem Gehalt an Methylalkohol erhält man sodann eine schokoladenbraune Färbung. Hat man auf diese Weise die Anwesenheit von Methylalkohol festgestellt, so oxydiert man weitere 5 ccm des Alkohols mit nur 0,05 g Chromsäure und 5 Tropfen Schwefelsäure und verfährt weiter wie oben. Die Färbungen innerhalb 5 Minuten auf Zusatz von Morphinum sind sodann bei ungefähr 50% Methylalkoholgehalt blauviolet mit veilchenblauen Zonen, sodann karmoisinrot, dunkelkarmoisinrot; bei ungefähr 15% Methylalkoholgehalt rotgelb, braun mit bläulichvioletten Zonen, sodann rötlichbraungelb; bei ungefähr 5% Methylalkoholgehalt grünlichgelbbraun mit schwach violetten Zonen, rötlichgelbbraun. Bei reinem Äthylalkohol ist die Färbung stets schön citronengelb, sodann orangefarben und nach längerem Stehen gelbbraun.

P. W. Neumann.

E. Aweng: Die Prüfung des Spiritus auf Methylalkohol. (Apoth.-Ztg. 1912, 27, 159.) — Als sehr empfindliche Prüfungsmethoden empfiehlt Verf. das Verfahren nach Denigès (Z. 1912, 23, 411) sowie das nach Rimini. Nach Denigès verfährt er in folgender Weise: Zu einer Lösung von 0,5 g übermangansaurem Kalium in 50 ccm Wasser und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure wird 1 ccm des zu prüfenden Spiritus gegeben; man läßt 2—3 Minuten einwirken und fügt dann 10 ccm einer 8%igen wässerigen Oxalsäurelösung hinzu. Man wartet ab, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist, wozu etwa 15 Minuten nötig sind. Diese Flüssigkeit enthält Acetaldehyd eventuell auch Formaldehyd. 6 ccm der farblosen Flüssigkeit werden mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und mit 5 ccm fuchsin-schwefliger Säure versetzt; sie färbt sich schnell violett. Sowohl Formaldehyd als Acetaldehyd färben fuchsin-schweflige Säure violett, jedoch verblaßt die durch Acetaldehyd bewirkte Färbung innerhalb zweier Stunden, während die durch Formaldehyd hervorgerufene Färbung noch nach 12 Stunden nichts von ihrer Intensität eingebüßt hat. Eine weitere Reaktion, welche Formaldehyd neben Acetaldehyd sicher anzeigt, ist die nach Rimini. Hiernach werden 10 ccm der mit Oxalsäure entfärbten Aldehydlösung nacheinander mit 2 ccm einer wässerigen 4%igen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, mit 6 Tropfen 10%iger Eisenchloridlösung und mit 5 ccm Salzsäure versetzt. Acetaldehyd ruft eine blaßgelbe Färbung, Formaldehyd eine himbeerrote Färbung hervor, welche noch deutlich ist, wenn eine Mischung von 1 Teil Methylalkohol mit 100 Teilen Äthylalkohol vorliegt. Zu einer Beanstandung des fraglichen Spiritus wäre aber nach Verf. die Darstellung von Hexamethylentetramin und Nachweis desselben mit Sublimat und mit Jodquecksilberjodkalium notwendig. Hierzu destilliert man zunächst 100 ccm

des fraglichen Spiritus bei 65—70°. Die zuerst übergehenden 5 ccm oxydiert man nach Denigès mit 250 ccm Chamäleonlösung, entfärbt mit Oxalsäure, destilliert die gebildeten Aldehyde über und fängt letztere getrennt auf, da Acetaldehyd den deutlichen Nachweis des Hexamethylentetramins stört. Beide Aldehyde lassen sich sehr leicht durch fraktionierte Destillation trennen. Acetaldehyd geht gleich zu Beginn der Destillation mit den ersten ccm über, während Formaldehyd nur langsam überdestilliert. Die Trennung läßt sich mit der Reaktion von Jean leicht kontrollieren. Gibt man nämlich zu 5 ccm des aldehydhaltigen Destillates 10 Tropfen der Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, 4 Tropfen Nitroprussidnatrium (2 $\frac{1}{2}$ %) und 1 ccm Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von Acetaldehyd dunkelrot, bei Gegenwart von Formaldehyd dunkelblau. Die ersten Anteile des Destillates färben sich rot; sobald das Destillat nach Jean sich blau färbt, sammelt man das Destillat und destilliert so lange, bis dasselbe mit fuchsin-schweflicher Säure keine violette Färbung mehr gibt. Das Destillat wird mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand nach Aufnahme mit wenig Wasser auf Hexamethylentetramin in bekannter Weise geprüft.

P. W. Neumann.

A. Hellriegel: Über den Nachweis des Methylalkohols in käuflichen Spirituspräparaten. (Pharm. Ztg. 1912, 57, 7.) — Der Nachweis acetonefreien Holzgeistes geschieht nach dem Verf. leicht durch Gewinnung des Oxalsäuredimethylesters. Man bestimmt zuerst den Siedepunkt des zu untersuchenden Präparates als Vorprobe. Da Methylalkohol bei 65° und Äthylalkohol bei 78° siedet, so kann man, wenngleich durch Extraktivstoffe, ätherische Öle usw. eine Siedepunktverschiebung eintreten kann, doch ziemlich sichere Schlüsse machen, wenn nicht eine Mischung von Holzgeist und Weingeist vorliegt. In diesem Falle muß man fraktioniert destillieren, also die Fraktion 64—67°, dann 67—75° und 78—79° getrennt auffangen, dann in einen trockenen Fraktionierkolben die Fraktion 64—67° bringen und bei 67° abdestillieren. Zu dem verbleibenden Rest gibt man die zweite Fraktion 67—75° und vereinigt den unter 67° übergehenden Teil mit dem ersten Destillat. Bei 67° wechselt man die Vorlage, destilliert bis 75° und setzt die Fraktion 75—78° zu und verfährt wie vorher. Wenn diese Fraktionierung mehrmals wiederholt wird, wird die erste und letzte Fraktion immer größer, die mittlere immer kleiner werden. Eine vollständige Trennung wird nicht gelingen, da die Siedepunkte zu nahe liegen. Das Destillat versetzt man mit etwa seinem halben Gewicht gebrannten Kalk und erhitzt etwa drei Stunden am Rückflußkühler, um den größten Teil des Wassers zurückzuhalten. Hierauf destilliert man in einen trockenen Kolben und bestimmt den Siedepunkt dieses Destillates. Sodann löst man bei 100° getrocknete reine Oxalsäure in diesem Destillat, hält diese Lösung etwa 1 Stunde im Sieden und läßt dann erkalten. Hierbei scheidet sich der Oxalsäuredimethylester in Krystallen ab. Letztere saugt man ab und bestimmt den Schmelzpunkt, der bei 54° liegt. Der Diäthylester ist flüssig.

P. W. Neumann.

Adolfo Bono: Zur Ermittlung des Methylalkohols in Äthylalkohol und in alkoholischen Getränken. (Chem.-Ztg. 1912, 36, 1171.) — Die Arbeitsweise des Verf.'s, welche den qualitativen Nachweis des Methylalkohols bezweckt, ist folgende: In einen etwa 200 ccm fassenden Destillationskolben läßt man durch ein Trichterrohr 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit und 50 ccm Wasser einfließen und destilliert durch ein zweimal gebogenes Rohr in einen zweiten Kolben, welcher 50 ccm einer kaltgesättigten Kaliumbichromatlösung mit einem Gehalt von 60 ccm Schwefelsäure im Liter enthält. Das Rohr endet in der Bichromatlösung, welche den Äthylalkohol zunächst vermutlich zu Aldehyd oxydiert, während der Methylalkohol zum größeren Teile als ein Zwischenoxydationsprodukt (vielleicht als Acetal) zurückgehalten wird. Nach Passieren des zweiten Kolbens werden die

Dämpfe in einem vertikal abwärts gerichteten Kugelkühler kondensiert und als Destillat in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Da in den ersten 25 ccm des Destillates wohl Acetaldehyd, kaum aber Formaldehyd nachweisbar ist, so wird dieser Teil verworfen. Erst die weiteren 10 ccm dienen für die folgende Reaktion: 2 ccm Destillat versetzt man mit 10 Tropfen einer wässrigen $\frac{1}{2}$ 0/0-igen Phenylhydrazinchlorhydratlösung, 1 Tropfen einer $\frac{1}{2}$ 0/0-igen Nitoprussidnatriumlösung und 10 Tropfen einer 10 0/0-igen Natronlauge; Blaufärbung, die alsbald in Grünlich und dann in Gelbrot übergeht, zeigt die Anwesenheit von Formaldehyd im Destillate und von Methylalkohol in dem Untersuchungsobjekt an. 2—1 0/0 sind auf diese Art noch nachweisbar. Von hochprozentigem Äthylalkohol dienen nur 10 ccm für die Untersuchung, die sogleich mit Wasser auf 75 ccm verdünnt werden.

E. Dinslage.

H. Güth: Prüfung von Trinkbranntweinen, Tinkturen, Parfümerien und Äther (Ester) auf Verfälschung mit Methylalkohol. (Pharm. Zentralh. 1912, **53**, 57—59.) — Die Arbeit enthält der Hauptsache nach eine Wiedergabe der Anleitung, betreffend Nachweis der Verfälschung der zur Ausfuhr gegen Steuervergütung bestimmten Branntweinerzeugnisse durch Methylalkohol (Z. 1911, Beilage **3**, 361). Zum Schlusse führt Verf. noch einige andere Verfahren an, welche hier wiedergegeben seien. Nach Kahn (Pharm. Zentralh. 1905, **46**, 736) erwärmt man zur Prüfung auf Methylalkohol 1 ccm des betreffenden Alkohols mit 5—10 ccm Wasser und oxydiert durch mehrmaliges Eintauchen einer zum Glühen erhitzten oxydierten Kupferspirale zu Formaldehyd. Dann gibt man 5 ccm Milch und einige Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und schichtet die Mischung in einem Reagensglas über einige ccm konzentrierte Schwefelsäure. Man läßt 3 Minuten stehen und beginnt dann langsam zu bewegen. Bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht an der Berührungsstelle ein violetter Ring. In ähnlicher Weise verfahren Mulliken-Skudder (Zeitschr. analyt. Chem. 1903, **42**, 656) und Prescott (Americ. Journ. of Pharm. 1905, **77**, 106). Ersterer gibt nach der Oxydation Resorcin hinzu. Beim Übersichten über Schwefelsäure entsteht ein rosaroter Ring. Prescott gibt nach der Oxydation und dem Erhitzen bis zum Verschwinden des Acetaldehydgeruches 5 Tropfen 1 0/0-ige Phloroglucinlösung (in 20 0/0-iger Natronlauge) zu, wobei eine 2 bis 3 Minuten anhaltende tiefrote Färbung sich zeigt. Miller (Apoth.-Ztg. 1905, **20**, 319) oxydiert den Methylalkohol mittels Kaliumdichromats und Schwefelsäure zu Ameisensäure und weist im Destillat die Ameisensäure durch die reduzierende Wirkung auf Silbernitratlösung nach. Reynold (Pharm. Journ. **5**, 272) destilliert eine kleine Menge des Alkohols, gibt 3 Tropfen sehr verdünnte Quecksilberchloridlösung und überschüssige Kalilauge hinzu und schüttelt unter Erwärmen um. Bei Anwesenheit von Methylalkohol löst sich der Quecksilberoxydniederschlag auf. Beim Ansäuern mit Essigsäure entsteht ein flockiger gelblichweißer Niederschlag.

P. W. Neumann.

E. Voisenet: Nachweis des Methylalkohols in alkoholischen Flüssigkeiten besonders in der Jodtinktur. (Journ. Pharm. Chim. 1912, [7], **5**, 240—245.) — Zum Nachweise des Methylalkohols in Jodtinktur, der in entsprechender Weise auch auf andere Objekte anwendbar ist, entfärbt Verf. 2 ccm der Tinktur mit Natriumthiosulfatlösung, macht schwach alkalisch, verdünnt mit Wasser, destilliert mit kleinem Flämmchen recht langsam 5 ccm, oxydiert hiervon 2 ccm mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure und destilliert abermals mit derselben Vorsicht. Die ersten Anteile des Destillates, die vornehmlich Acetaldehyd enthalten, werden verworfen, dagegen dient die zweite Fraktion, die bei Gegenwart von Methylalkohol die Hauptmenge des daraus entstandenen Methylals enthält, für den Nachweis. Dieser wird derart geführt, daß man zum Destillat eine aus frischem Hühnereiweiß bereitete wässrige Lösung sowie nitritthaltige Salzsäure hinzufügt; wird beim Erwärmen der

Mischung im Wasserbade auf 50° Violettfärbung beobachtet, so ist Methylalkohol im Untersuchungsobjekt nachgewiesen.

E. Dinslage.

C. Simmonds: Mitteilung über die Bestimmung kleiner Mengen von Methylalkohol. (Analyst 1912, **37**, 16—18) — Das Verfahren beruht auf dem colorimetrischen Nachweis von Methylalkohol von Denigès (*Z.* 1912, **23**, 411). Die alkoholische Lösung wird dazu in geeigneter Weise gereinigt, dann mit so viel Wasser oder Äthylalkohol versetzt, bis sein Gesamt-Alkoholgehalt 10 Volumprozent beträgt. Zu 5 ccm dieser Flüssigkeit gibt man in einem weiten Reagensglase 2,5 ccm Permanganatlösung (2,0 g Kaliumpermanganat in 100 ccm) und 0,2 ccm konc. Schwefelsäure. Nach 3 Minuten langer Einwirkung setzt man 0,5 ccm Oxalsäure (9,6 g in 100 ccm) zu und schüttelt, worauf die Lösung klar und fast farblos wird. Man läßt jetzt 1 ccm konc. Schwefelsäure zulaufen, mischt kräftig und behandelt dann die Flüssigkeit mit 5 ccm Schiff's Reagens (fuchsin-schwefliger Säure). Innerhalb weniger Minuten entwickelt sich eine violette Farbe, die mit Vergleichsfärbungen verglichen wird. Sind nur Spuren von Methylalkohol zugegen, so dauert es 20—30 Minuten bis zum Auftreten der Violettfärbung. Mit einem genügend empfindlichen Schiff'schen Reagens lassen sich noch 0,0003 g Methylalkohol in den 5 ccm nachweisen. Selbstverständlich darf die Alkohollösung vor der Oxydation keinen Formaldehyd enthalten; auch Glycerin darf nicht zugegen sein.

C. A. Neufeld.

W. Koenig: Die quantitative Bestimmung des Methylalkohols in seinen Gemischen mit Äthylalkohol, insbesondere in Trinkbranntweinen. (Chem.-Ztg. 1912, **36**, 1025—1027.) — Bereits Th. E. Thorpe und J. Holmes (Journ. Chem. Soc. London 1904, **85**, 1—6; Chem. Zentralbl. 1904, I, 756; Zeitschr. analyt. Chem. 1905, **44**, 49) bestimmen den Methylalkohol quantitativ durch Wägung des daraus durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gebildeten Kohlendioxyds. Denselben Weg schlägt Verf. ein. Zur Ausführung der Analyse dient der von J. König (Die Chemie der menschl. Genußmittel, 4. Aufl., Bd. 3, I. S. 480; *Z.* 1901, **4**, 193) zur Bestimmung der Kohlensäure bzw. des organischen Kohlenstoffs angegebene Apparat. Nachdem die Substanz, die nicht mehr als 3 g Gesamt-Alkohol und nicht mehr als etwa 1 g Methylalkohol enthalten soll, durch den Tropftrichter in den Entwicklungskolben von etwa 1 l Inhalt unter Nachspülen mit Wasser eingefüllt ist, läßt man eine ausgekochte und auf etwa 50° abgekühlte Lösung von 30 g Kaliumbichromat, 500 ccm Wasser und 50 ccm Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) nachfließen. Das Abkühlen der Lösung hat den Zweck, ein Übergehen des aus dem Äthylalkohol primär gebildeten Aldehyds in die angeschlossenen Absorptionsgefäße zu verhindern. Nach Mischung des Kolbeninhalts läßt man wenigstens 4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und kocht dann eine Stunde lang. Die entweichenden Dämpfe gelangen zunächst durch einen vertikal über dem Entwicklungskolben befindlichen Kühler in ein mit Schwefelsäure beschicktes Peligot'sches Rohr, sodann in ein Chlorcalciumrohr, dessen Füllung wegen der verschiedentlich beobachteten alkalischen Reaktion des Chlorcalciums zuvor vorübergehend mit Kohlendioxyd behandelt worden war. Weiterhin schließen sich zwei gewogene Natronkalkrohre an, während den Schluß ein teils mit Natronkalk, teils mit Chlorcalcium gefülltes Rohr bildet, das den Zutritt von Kohlendioxyd und Wasser aus der Luft verhindern soll. Bei vorstehendem Oxydationsverfahren liefert Äthylalkohol Essigsäure, Methylalkohol Kohlendioxyd, dessen Menge sich aus der Gewichtszunahme der beiden Absorptionsrohre ergibt; Kohlendioxyd $\times 0,728 =$ Methylalkohol. Da bei dieser Arbeitsweise 100 Teile reiner Äthylalkohol im Durchschnitt 0,50 Teile Methylalkohol vortäuschen, so empfiehlt sich, insbesondere bei hohem Äthylalkoholgehalt, diesen Fehler durch eine Korrektur zu kompensieren. Inwieweit Aceton, Allylalkohol und sonstige in Frage kommende Stoffe, die als Oxydationsprodukt gleichfalls Kohlendioxyd liefern, störend wirken, soll weiterer Prüfung vorbehalten bleiben.

E. Dinslage.

Léon Ronnet: Bestimmung von Aldehyden in alkoholischen Flüssigkeiten, Herstellung der Standardlösung. (Annal. des Falsific. 1910, **3**, 205—206.) — Die Bestimmung von Aldehyden in Alkoholen oder Branntwein geschieht fast ausschließlich auf colorimetrischem Wege. Die geeignetste Methode ist die von Gayon und Schiff mit einer alkoholischen Rosanilinsulfatlösung. Voraussetzung ist, daß die Typlösung von Äthylaldehyd aus garantiert reinem Material hergestellt ist. Roques geht hierzu von Aldehydammoniak aus, welches einige Male mit Äther ausgezogen und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Entsprechend den Formeln: Aldehydammoniak $C_2H_4ONH_3 = 61$ und Äthylaldehyd $C_2H_4O = 44$ entsprechen 1 g Aldehyd 1,386 g Aldehydammoniak. Leider entspricht diese Annahme nicht der Tatsache. Denn im trockenen Vakuum findet Wasserabspaltung unter Ringschließung zu Hexahydrotrimethylcyanidin statt. Verf. schlägt daher vor, Aldehydammoniak frisch herzustellen, mit Äther zu waschen und nur über Schwefelsäure ohne Vakuum 24 Stunden stehen zu lassen und dann abzuwägen. Noch besser ist es, jeweils Aldehyd durch vorsichtiges Destillieren von Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure frisch herzustellen.

C. Grimme.

A. Chaston Chapman: Normen für Malzessig. (Analyst 1912, **37**, 123—127.) — Nach den amtlichen Anforderungen der Vereinigten Staaten von Nordamerika (U. S. Dep. of Agriculture, Circular No. 19) ist Malzessig ein durch alkoholische und darauffolgende Essig-Gärung, ohne Destillation, aus Gerstenmalz oder Cerealienmalz hergestelltes Erzeugnis. Es soll die Polarisationsstufe rechts drehen und in 100 ccm (bei 20° C) nicht weniger als 4 g Essigsäure, 2 g Gesamtrückstand und 0,2 g Asche enthalten. Der wasserlösliche Teil der Asche von 100 ccm muß mindestens 9 mg Phosphorsäure (P_2O_5) enthalten und darf nicht weniger als 4 ccm $1/10$ -N. Säure zur Neutralisation der Alkalität brauchen. Nun wurde ein diesen Anforderungen gemäß, ohne Zusätze in England hergestellter Malzessig in Amerika beanstandet, weil er links drehte. Der Verf. ging dieser Sache nach und fand, daß öfter vollständig vergorene und aus einwandfreiem Material hergestellte Malzessige Linksdrehung zeigen. Wie die Untersuchungen des Verf.'s ergeben, hat diese ihren Grund in einem Gehalte an Eiweißstoffen und deren Hydrolyseprodukten, die linksdrehend oder optisch inaktiv sind. Der Verf. hält also die Forderung der Rechtsdrehung, wie sie die U. S. Standards aufstellen, für unberechtigt. Dasselbe gilt für den verlangten Mindestgehalt der Malzessige an Phosphorsäure. Der Verf. weist nach, daß der Gehalt an Phosphorsäure in einem Malzessig bedeutenden Schwankungen unterliegen kann, je nachdem zur Maische hartes oder weiches Wasser angewendet wird. Zwei Malzproben gaben in 1 Gallone mit destilliertem Wasser 46,5 und 44,7 Grains P_2O_5 , mit sehr hartem Wasser dagegen nur 30,4 und 26,8 Grains. Der Verf. fordert daher eine Abänderung der amerikanischen Normen für Malzessig.

C. A. Neufeld.

J. Meyerfeld: Über einen neuen im Holzeisig vorkommenden Körper. (Chem.-Ztg. 1912, **36**, 549—552.) — Verf. ist es gelungen, aus dem Holzeisig einen sechsten cyclischen Körper abzuscheiden, das Methylcyclopentenolon, den ersten ungesättigten Ketonalkohol der Pentamethylen-Reihe. Der Körper ist in ganz reinem Zustande farblos und schmilzt bei 106° C. Er läßt sich leicht sublimieren und siedet bei 210° unter geringer Zersetzung; im luftverdünnten Raum läßt er sich unzersetzt destillieren. Er besitzt einen eigentümlichen, angenehmen Geruch und einen süßen, etwas brennenden Geschmack, der sowohl an Lakritzen wie an frische Walnüsse erinnert. Er hat ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und ist leicht löslich in heißem Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer löslich in Äther, Petroläther und kaltem Wasser. Die wässrige Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette

Färbung, welche auf Zusatz von essigsauerm Natrium in Dunkelrot übergeht. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht bei gelindem Erwärmen ein Silberspiegel. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert. Mit Phenylhydrazin läßt sich leicht ein Osazon gewinnen. Der Körper hat die Formel $C_6H_8O_2$.

P. W. Neumann.

P. Rinckleben: Fortschritte auf dem Gebiete der Gärungsindustriellen. (Spiritus-, Preßhefe-, Essigindustrie) während der Jahre 1909 und 1910. (Chem.-Ztg. 1911, 35, 993—994 u. 1006—1008.)

Gebrauchsgegenstände.

Farben.

A. Gautier, Pouchet, Thoinot, Mosny und Béhal: Die Anwendung von Farbstoffen in der Lebensmittelfabrikation. (Annal. des Falsific. 1910, 3, 81—87.) — Bericht an die Académie de Médecine. Die Verff. kommen zu nachstehenden Schlußfolgerungen: Es ist zu verbieten, Lebensmittel, wie Brot, Fleisch, Milch, Öl, Butter, Weine, Obstweine, Bier usw. mit Teerfarbstoffen zu färben. Erlaubt sein soll der Gebrauch von Caramel, Orseille, Cochinille und Zichorien zum Färben von Branntweinen, Essig und Obstweinen. Für Zuckerwerk, Backwerk und Liköre sollen einzelne Teerfarbstoffe erlaubt sein, welche nur unter Angabe der chemischen Zusammensetzung verkauft werden dürfen. Sie sollen, wenn eben möglich, nur in Form ihres Natriumsalzes angewandt werden. Die freizugebenden Farbstoffe sind: a) Rosa: 1. Eosin. 2. Erythrosin. 3. Bengalrot. — b) Rot: 4. Bordeaux B. 5. Krystallponceau. 6. Bordeaux S. 7. Neucoccin. 8. Festrot. 9. Ponceau R. R. 10. Ecarlat R. 11. Säurefuchsin. — c) Orange: 12. Orange J. — d) Gelb: 13. Naphtholgelb S. 14. Chrysoin. 15. Auramin O. — e) Grün: 16. Malachitgrün. 17. Säuregrün J. — f) Blau: 18. Wasserblau 6 B. 19. Patentblau. — g) Violett: 20. Pariser Violett. 21. Säureviolett 6 B. — Sirupe dürfen nicht mit Teerfarbstoffen gefärbt werden, desgleichen Wurstwaren und Konfekt, das für den täglichen Gebrauch bestimmt ist. Gegen das Färben von Eierschalen, Bläuen und Gelbfärben von Zucker und äußerliches Färben von Käse ist nichts einzuwenden.

C. Grimme.

Allyre Chassevant: Farbstoffe, deren Gebrauch für die Herstellung von Nahrungsmitteln erlaubt werden kann. (Annal. des Falsific. 1910, 3, 217—226.) — Die Ausführungen des Verf.'s decken sich inhaltlich vollständig mit dem Berichte von Gautier, Pouchet, Thoinot, Mosny und Béhal (Vergl. das vorstehende Referat). Nachzutragen ist, daß zur Färbung von Teigen Naphtholgelb S (dinitronaphtholsulfosaures Natrium) in einer Menge von 1 g auf 100 kg verwendet werden darf. Die so behandelten Teigwaren müssen jedoch als gefärbt deklariert werden.

C. Grimme.

Armin Röhrig: Kosmetische Mittel. (Bericht der Chemischen Untersuchungsanstalt Leipzig 1911, 44.) — Haarfarbe Kascha, getrennte Fläschchen mit ammoniakalischer Silber- bzw. Pyrogallolösung. — Haarfärbemittel Melanocome, Schiebekarton mit 2 Flaschen, in 4 Nuancen hellbraun bis schwarz verkäuflich; Flasche 1 enthält eine schwach parfümierte hellbraune Lösung von saurer Reaktion. Der Ätherextrakt hinterläßt Krystalle mit einem Schmelzpunkt über $245^{\circ}C$, die die spezifischen Reaktionen des p-Phenylendiamins nicht zeigen; es ist ein phenolähnlicher organischer Körper unbekannter Herkunft, Flasche 2 enthält ammoniakalische Silberlösung. — Zwerner's Haarfarbe beruht wie Kascha auf der Wechselwirkung von ammoniakalischer Silberlösung mit Pyrogallol. — Janke's Haarwiederhersteller, eine hellgelbe Flüssigkeit, in der Ammoniak, Silber, Salpetersäure, Glycerin und Alkohol nach-