Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure und Erwärmen auf gleiche Temperatur wie beim Hauptversuch (z. B. auf genau 60° C) titriert und die gefundene Anzahl ccm von denen des Oxalatüberschusses in Abrechnung gebracht.

Zum Schluß seien kurz die Vorteile beim Arbeiten nach dem neuen Verfahren zusammengefaßt:

An Substanz werden nur 100 ccm Wasser verbraucht; diese werden weder zunächst eingedampft noch stark verdünnt, sodaß auch bei geringen Calciumgehalten sich genaue Werte ergeben. Die Ausführungsweise ist sehr einfach; die Reagenzien sind leicht herzustellen. Als Maßflüssigkeit von genau bekanntem Wirkungswert ist nur 0,1 N.-Kaliumpermanganatlösung erforderlich. Das lästige Auffüllen zur Marke in Maßkölbchen fällt weg. Zur Oxalatfällung ist ein Erhitzen nicht notwendig, ebenso wenig ein längeres Stehenlassen und Absitzen des Niederschlages. Das Verfahren umfaßt Gehalte an Calciumoxyd im Liter von 0—1500 mg, also alle in Betracht kommenden Proben ohne irgendwelche Abänderung; es ist besonders bequem für Parallelbestimmungen in großer Anzahl.

Die Ergebnisse stehen den gewichtsanalytischen an Genauigkeit nicht nach.

Über einige besondere Ergebnisse bei Untersuchungen von Trockenpräparaten aus Milch und Hühnereiern.

Von

Prof. Dr. W. Rullmann in München.

[Eingegangen am 10. Juli 1917.]

Es sollen zuerst Untersuchungen von **Magermilchpräparaten** besprochen werden, bei welchen unter Beachtung entsprechender Maßregeln Verreibungen von 8,5 Teilen Trockensubstanz auf 91,5 Teile sterilen Wassers in Arbeit genommen wurden. — Bei drei gleichzeitig erhaltenen Proben von Magermilch ergab sich gleichmäßig eine hohe Keimzahl, es zeigte sich aber beim mehrtägigen Belassen im Eisschrank äußerlich bei keiner derselben Zersetzung. Probe I und II verbrauchten 8 ccm, Probe III dagegen nur 6 ccm $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge. Nach 24-stündigem Belassen im Brutschrank bei 37°, nachdem vorher Material für die Reduktase- und Katalaseprobe abgesondert war, waren I und II in gewöhnlicher Weise geronnen, während III gleichmäßig flüssig erschien und die Biuretreaktion gab. Bei der angestellten Schardinger'schen Reaktion auf Reduktase, bei welcher ich seit Jahren immer zur Abhaltung von Luftsauerstoff einen Zentimeter hoch Paraffinöl überschichtete, zeichnete sich Probe III ferner dadurch aus, daß eine früher nie beobachtete kräftige violette Färbung des Paraffinöls bei 24-stündigem und noch längerem Belassen im Thermostaten eintrat, welche Färbung auch heute noch, nach Monaten, weiter besteht. Auf diese Färbung werde ich bei einer späteren Arbeit zurückkommen; es kann jetzt schon gesagt werden, daß die geringsten Mengen von überschüssigem Alkali diese Farbenbildung beeinflussen, und sei auf den Verbrauch von $\frac{1}{4}$ N.-Natronlauge beim Titrieren der 3 Proben hingewiesen. Infolge der eigenartigen Farbstoffbildung in dieser Paraffinölschicht bei Probe III unternahm ich eine mikroskopische Prüfung dieser Kultur und fand in reichster Menge einen Hefenpilz.

Bei längere Zeit fortgesetzter Beobachtung dieser Probe, welche bei 37° stehen blieb, gewann dieselbe fast die Eigenschaft einer Reinkultur von Hefe und zeigte diesen Sproßpilz in den verschiedensten Stufen der Entwicklung. Aussaaten auf Schalen mit Bierwürzeagar brachten vereinzelt liegende, glänzende grau-weiße, ziemlich erhabene Kolonien. Einsaaten hiervon in 3 % iger Traubenzuckerlösung entwickelten erst nach dem 4. Tage bei 37° eine langsame Gärtätigkeit, welche sich noch bis zum 20. Tage steigerte. — Die durch Zufall bemerkte Hitzebeständigkeit dieser isolierten Hefe ist derartig, daß bei mehrmaligem Sterilisationsversuch erst nach der dritten Wiederholung vollkommene Keimfreiheit zu erzielen war. Da die diese Hefe in so großer Menge enthaltende Probe III nach mehrtägigem Belassen im Eisschranke und nach 24 Stunden im Wärmeschrank bei 22° einen bitteren Geschmack zeigte, so sei angeführt, daß Wolff¹⁾ in seiner Arbeit „Ursachen und Wesen bitterer Milch“ sagt, „an 6. Stelle waren dann Organismen zu nennen, die höher stehen als die Bakterien, als solche kommen in Betracht peptonisierende Hefe-, Torula-, Monilia-, Oidium-, Cladosporium- und Schimmelarten“; auf letztere wird noch in diesen Zeilen besondere Rücksicht genommen werden. Demnach darf bei dem häufigen Vorkommen der Hefen und besonders bei den landwirtschaftlichen Betrieben das in unserem Falle erwiesene Auftreten nicht in Erstaunen versetzen, jedoch ist nochmals zu betonen, daß von den Trockenpräparaten nur in Probe III Hefe und zwar in großer Menge nachgewiesen wurde, sodaß daran zu denken ist, daß dieses Vorkommen rein zufällig war. Da durch die positive Biuretreaktion von Probe III die Peptonisierung nachgewiesen wurde, so sei an dieser Stelle ganz besonders auf die neue Arbeit von Pieszczeck²⁾ verwiesen, welcher hier zutreffende Beobachtungen bringt, die sich auf Hitzebeständigkeit und den unter Umständen gesundheitsschädlichen Einfluß peptonisierter Milch beziehen. Dieser Forscher sagt auf S. 292, „daß als ein Hauptfaktor die häufig vorkommenden peptonisierenden Bakterien der Milch angesehen werden.“ Schon Hüppe hat darauf aufmerksam gemacht, und Flügge und Hirt bestätigen die Angaben vollauf. Die Sporen der peptonisierenden Bakterien, wozu wohl in unserem Falle auch die Askosporen der Hefe zu rechnen sind, finden sich allgemein, z. B. im Kuhkot, im Heustaub, in Erde, Stall- und Straßenstaub verbreitet und gelangen mit diesem Material sehr leicht in die Milch. Es liegt in der Art der Fütterung, daß die Milch im Winter und Frühling wenige, dagegen im Frühsommer bis Oktober eine große Menge von Sporen enthält. Eine der wichtigsten Eigenschaften der peptonisierenden Bakterien ist die Resistenz ihrer Sporen gegen Hitze, und Pieszczeck betont, daß sie durch ein zwei Stunden währendes Erhitzen in Wasser oder Dampf von 100° nicht abgetötet werden, was sich ja auch bei der hier erwähnten Hefe zeigte, die ein mehrmaliges Sterilisieren ausbielt. König³⁾ führt sogar an, „daß manche Sporen in der Milch ein 5—6-stündiges Kochen aushalten. Meist zeigen schon kleine Proben der Milch, wenn man sie nach dem Kochen bei 35° hält, nach einigen Tagen Peptonisierungserscheinungen“, welche Beobachtung sich auch in unserem vorliegenden Falle bestätigte. Die Veränderungen der Milch beruhen auf einer Peptonisierung des Caseins unter Auftreten eines bitteren, kratzigen Ge-

¹⁾ Milchwirtsch. Zentralbl. 1909, 5, 70 f.

²⁾ Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medizin 1917, 288 ff.

³⁾ König, Chemie der menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. IV. Aufl. 1904, 2, 638.

schmackes, welcher nach längerer Einwirkung der Bakterien bei Zimmertemperatur die Milch ungenießbar macht. — In den folgenden Zeilen wird bei Angaben über Trockeneipräparate das gleiche Verhalten erwähnt werden. — Das Verhängnisvolle dabei ist, daß eine derartige Milch, in welcher ungezählte Mengen von Mikroorganismen wuchern, dem Laienauge anfänglich unverändert erscheint und somit auch häufig aus Unkenntnis zur Säuglingsernährung verwendet wird. Durch Flügge's Untersuchungen wissen wir, „daß in gewöhnlicher käuflicher Milch mehrere peptonisierende Bakterienarten vorkommen, deren Reinkulturen bei verschiedenen Versuchstieren schwere Vergiftungen und zum Tode führende Erkrankungen hervorrufen und mit dieser Kenntnis muß bei peptonisierter Milch immer gerechnet werden.“

Diesen Mitteilungen über Magermilchpräparate seien noch einige bei Untersuchung von **Ganzei-Trockenpräparaten** (also Eigelb und Eiweiß) gemachte Erfahrungen angefügt.

Um über den Bakterien- und Katalasegehalt von Hühnereiern maßgebende Richtlinien zu erhalten, untersuchte ich seinerzeit solche verschiedenster Herkunft und verschiedensten Alters und legte die gewonnenen Ergebnisse in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ nieder. Als einer der Schlußsätze ergab sich, daß die untersuchten 21 Hühnereier mit einer einzigen Ausnahme (faules Ei) keimfrei waren und daß die Katalase in den keimfreien Eiern ein originärer Bestandteil ist. Ferner, daß das Alter unverdorbener Eier bezw. deren Frischezustand keinen Einfluß auf die Menge der ermittelten Katalase hat. Ferner ergaben sich bei Eiern unbekannten Alters die gleichen Mengen hiervon, wie bei ganz frisch, noch warm entnommenen. Nach den damaligen Ergebnissen schwanken die ermittelten Katalasemengen zwischen 0,5 ccm bis 7,6 ccm in 10 ccm Eisubstanz. — Nun ist es unvermeidbar, daß bei dem, wenn auch vorsichtigst geleiteten Trockenprozesse Keime eindringen, welche unter Umständen das Trockenpräparat ungünstig beeinflussen können. So fand ich kürzlich bei drei Präparaten, welche in Pulverform trocken genossen alle von ausgezeichnetem und einwandfreiem Geschmacke waren, eines, welches bei genauerer Untersuchung große Unterschiede von den beiden anderen zeigte. Während zwei Präparate von Ganzei in ihren Verreibungen von 24:76 sterilen Wassers nur geringfügige und belanglose Keimmengen enthielten, war bei der dritten Probe auf der aus 0,1 ccm verflüssigtem Ganzei hergestellten Gelatineschale eine dicke Schimmeldecke gewachsen, welche die darunter liegenden anderen Keime nicht mehr genau erkennen ließ. Probe Nr. 1 und 2 ergaben ferner einen normalen Katalasegehalt von 1,2 und 0,8 ccm in 10 ccm Eisubstanz, bei Probe Nr. 3 dagegen war die Entwicklung so stürmisch und blieb auch bei einer Verdünnung von 1:2 so unregelmäßig, daß keine genaueren Bestimmungen im Eijkman-Gärröhrchen möglich waren. Es verlief auch die Storch'sche Peroxydasereaktion bei Probe Nr. 1 und 2 vollkommen normal, während bei Nr. 3 unter Entwicklung starker Gasmengen eine sofortige Entfärbung der überschichteten Paraphenylendiaminchlorhydratlösung eintrat. Während die Färbung von Nr. 1 und 2 innerhalb 24 Stunden noch zunahm, blieb bei Nr. 3 die ursprüngliche gelbe Farbe unverändert bestehen. Der bedeutendste Unterschied aber zeigte sich im Geschmacke der Verreibungen; nach Herstellung derselben blieben sie 6 Tage im Eisschrank, wobei sich der Geschmack, ebenso wie bei den trockenen Proben ganz ausgezeichnet erhielt, bei

¹⁾ Zentralbl. f. Bakteriologie II. Abt. 1916, 45, Heft 6—12.

Nr. 3 aber sich ein leicht salziger Nebengeschmack zeigte. Eine wesentliche Änderung in dieser Hinsicht trat aber beim kurzen Belassen im Wärmeschrank bei 22° ein, Probe Nr. 1 und 2 waren wenig beeinflusst, wenn auch hier ein ganz leicht bitterer Geschmack vorhanden war, Probe Nr. 3 dagegen schmeckte bereits nach 24 Stunden unangenehm bitter, und nach 48 Stunden war der Geschmack sehr stark bitter, so daß diese Probe als vollkommen ungenießbar zu bezeichnen war. — In diesem Falle hat sich also erneut die Erzeugung von Bitterstoffen, wie sie in der Milch mehrfach, so auch von Wolff¹⁾, beobachtet wurde, jetzt auch in Eiern durch Schimmelpilze gezeigt, deren Anwesenheit wohl auch die stürmische Katalasereaktion und die Farbstoffreduktion bei der Peroxydasereaktion zuzuschreiben ist.

Eigenartige Süßstofftabletten.

Von

Dr. J. Prescher.

Mitteilung aus dem Staatlichen chemischen Untersuchungsamte für die
Auslandsfleischbeschau in Cleve (Vorsteher: Dr. M. Fritzsche).

[Eingegangen am 16. August 1917.]

Vor kurzem wurden mir gerichtlich eine Anzahl Schachteln Zuckerersatztabletten zur Untersuchung übergeben, mit dem Auftrage, festzustellen, ob es sich um Zubereitungen im Sinne des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 handele. Von den beiden Arten führte die eine die Bezeichnung Edelweiß, Zuckerersatz, 400-mal süßer als Zucker; die andere trug die Aufschrift Tabletten Nr. 5, feinst, bester, billigster und gesundester Zuckerersatz. Es handelte sich um ausländische Präparate, die als Schmuggelware der Beschlagnahme unterlagen.

I. Die Edelweiß-Tabletten von schmutzig weißer Farbe enthielten 56% Natriumbicarbonat, ferner Milchezucker, Chlornatrium, Feuchtigkeit und verunreinigende Stoffe (Eisen). Süßstoff im Sinne des Süßstoffgesetzes war weder geschmacklich, noch chemisch in den durch Lösen der Tabletten in Wasser und Versetzen mit verdünnter Salzsäure ausgeschiedenen Stoffen (Verunreinigungen), worin allenfalls vorhandenes Saccharin hätte enthalten sein müssen, nach Behandlung mit Salzsäure durch Neßler's Reagens nachweisbar. Eine Umbildung der für Saccharin charakteristischen Imidgruppe²⁾ in Ammonium war somit nicht eingetreten, ebenso war die Abwesenheit von Aldehyden und Ammoniumverbindungen bewiesen. Das von den Bestimmungen des Süßstoffgesetzes nicht berührte para-Benzoesäuresulfamid, $C_6H_4(CO \cdot NH_2)SO_2(OH)$, zu dessen Feststellung der Nachweis der Sulfogruppe des aus der sauren Lösung mit Äther-Petroläther ausgezogenen Süßstoffes durch Schmelzen des Verdunstungsrückstandes mit Soda und Salpeter oder chlorsaurem Kali und Fällen der dabei gebildeten Schwefelsäure mit Bariumchlorid hätte dienen müssen, war nicht vorhanden.

II. Die Tabletten Nr. 5, die gleichfalls Bicarbonat zum Bestandteil hatten, unterschieden sich von den Edelweiß-Tabletten durch eine reiner weiße Farbe und dadurch, daß man bei der vorsichtigen Kostprobe schwach an Süßstoff erinnert wurde.

¹⁾ Milchw. Zentrabl. 1909, 5, 70.

²⁾ Vergl. Klostermann und Scholta, Nachweis von Saccharin. — Diese Zeitschrift 1916, 31, 68.