den Pentosanen spricht er allerdings konsequent nicht). Damit kann ich nun auch nicht einverstanden sein, denn, soviel mir bekannt, sind vergleichende quantitative Bestimmungen der Beimengungen der Cellulose in der Rohfaser nach Lebbin in meiner Weise noch nicht ausgeführt worden, während solche Bestimmungen in Verbindung mit der Elementaranalyse für die Beurtheilung neu vorgeschlagener Verfahren unbedingt nöthig sind. Wie aus meinen Ergebnissen ersichtlich ist, waren diese Bestimmungen besonders am Platze bei der Beurtheilung des Lebbin'schen Verfahrens, denn sie zeigten in durchaus überzeugender Weise, dass die höheren Ziffern für den Rohfasergehalt bei diesem Verfahren zum grossen Theil auf Beimengungen von Pentosanen, Nukleïn und Asche beruhen und dass die Differenz zwischen den nach Lebbin und nach Henneberg gefundenen Ziffern zum grössten Theil nicht als bei letzterer Behandlung gelöste Cellulose zu betrachten ist, wie Dr. Lebbin wohl annimmt. Ich finde die Anforderungen, die Dr. Lebbin an ein brauchbares Verfahren zur Rohfaserbestimmung stellt, nicht genügend, denn derselbe lässt die Pentosane und Ligninsubstanzen ganz unberücksichtigt, und habe ich diese Anforderungen nicht als meine, sondern direkt als Dr. Lebbin's Worte angeführt, nur um zu zeigen, dass nicht einmal diese ganz durch das Verfahren mit Wasserstoffsuperoxyd erfüllt sind, was Dr. Lebbin allerdings behauptet.

Jetzt will ich noch auf die Schwierigkeit der Beschaffung des Wasserstoffsuperoxyds von 20 % zu sprechen kommen, die auch von Dr. Lebbin in Abrede gestellt wird. „Dieses 20 %-ige Wasserstoffsuperoxyd ist das gewöhnliche des Handels“, sagt Dr. Lebbin. Hier aber dürfte wohl ein Irrthum vorliegen, denn das gewöhnliche Wasserstoffsuperoxyd des Handels enthält nur 3 %; 20 %-iges aber war in Russland nicht zu haben, und erhielt ich auch von mehreren Droguisten Deutschlands, ja selbst von Fabriken wie Kahlbaum und Schering, abschlägige Antworten. Schliesslich bekam ich von der Firma Gehe & Co. in Dresden 10 %-iges Wasserstoffsuperoxyd, das ich dann selbst noch concentrirt habe. Daher bedauere ich, dass Dr. Lebbin weder in seiner Arbeit noch jetzt in den Bemerkungen die Bezugsquelle angiebt, denn damit würde er vielleicht manchem Analytiker noch einen Dienst erweisen, der es vorzieht, nach seiner Methode die Rohfaser zu bestimmen. Ich aber kann auf Grund meiner Untersuchungen das Lebbin'sche Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser nach wie vor nicht empfehlen.

Referate.

Forense Chemie.

R. Kobert: Ueber das chemische Verhalten der Arzneimittel und Gifte im Organismus des Menschen und der Thiere. — Apoth.-Ztg. 1900, 15, 82—83.

Verf. berichtet einige Ausführungen von S. Fränkel (Pharm. Post 1899, 32, 659), bezüglich seiner Anschauungen betreffs eines Zusammenhanges der chemischen Konstitution bezw. Umwandlung der Arzneimittel und Gifte und deren Wirkung auf

den Organismus. Von den Einzelheiten dieser Erörterungen, auf die hier verwiesen sei, ist die hervorragende Bedeutung der Leber bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu erwähnen, die Verf. ihr auf Grund seiner Erfahrungen, die von anderer Seite bestätigt wurden, zuschreibt. Entleert man z. B. das Blutgefäßssystem eines mit Strychnin in gerade tödtlicher Dosis vergifteten Thieres wenige Minuten vor dem Verenden, so findet man in Harn und Blut zusammen 50—75 % des Giftes unverändert vor. Der Rest findet sich zum Theil im Gehirn und Rückenmark und zum Theil in der Leber; ganz geringe Mengen werden auch von Milz und Nieren zurückgehalten. Die Leber fängt das Strychnin, wie auch sehr viele andere Gifte ab, um den Organismus vor einer plötzlichen Ueberschwemmung damit zu bewahren. Beim Auskochen mit angesäuertem Alkohol erhält man aus ihr unverändertes Strychnin; in der gleichen Weise lässt sich aus Gehirn und Rückenmark unverändertes Strychnin wiedergewinnen. Für Atropin liegen die Verhältnisse ähnlich. Von Morphin wird ein Theil im Organismus gepaart, doch lässt sich aus dem gepaarten Morphin leicht wieder reines Morphin abspalten. Oxalsäure lässt sich aus den Organen des vergifteten Thieres meist quantitativ als solche wiedergewinnen.

C. Mai.

E. Ludwig: Erfahrungen aus der gerichtlich-chemischen Praxis. — Oesterreich. Chem.-Ztg. 1899, 2, 634—636.

Die Frage, ob bei der Untersuchung von exhumirten, lange begraben gewesenen Leichentheilen nach Vergiftung mit einem Metallgift dessen Nachweis gelingen kann, ist im Allgemeinen zu bejahen. Bei der Exhumirung von Leichen zum Zwecke gerichtlich-chemischer Untersuchung ist das volle Augenmerk auf alle Umstände zu richten, wodurch das Ergebniss der Untersuchung bezw. dessen Deutung beeinträchtigt werden kann. Der Gerichtschemiker, der die Untersuchung vornehmen soll, sollte bei der Exhumirung zugegen sein; er wird auf viele Dinge aufmerksam machen, die Anderen entgehen. Vor Allem ist es nöthig, die neben den Leichenresten im Sarge befindlichen Gegenstände und deren chemische Beschaffenheit in Betracht zu ziehen. Die Leichen werden oft mit Kleidungsstücken u. dergl. aus gefärbten Geweben versehen; in den Särgen finden sich häufig Kreuze und andere Metallgegenstände, künstliche Blumen u. s. w., aus denen giftige Metallverbindungen nach dem Tode in die verwesenden Leichen übergehen können. Würde die Herkunft solcher Metallverbindungen nicht richtig erkannt, so könnte ihr Nachweis in den betr. Leichentheilen zu verhängnissvollen falschen Schlüssen führen, wofür Verf. ein drastisches Beispiel anführt. In Friedhoferde sind wiederholt kleine Mengen von Metallgiften, insbesondere Arsen, nachgewiesen worden, und der Uebergang solcher Gifte aus der Erde in die darin begrabenen Leichen ist nicht ausgeschlossen. Daher wird man, wenn der Arsengehalt einer Friedhoferde in Betracht kommt, sich nicht mit dessen Nachweis allein begnügen dürfen; es ist vielmehr zu untersuchen, ob aus solcher Erde durch Wasser, kohlen-säure- oder ammoniakhaltiges Wasser Arsen aufgenommen wird. Die arsenhaltigen Friedhoferden, die Verf. untersuchte, gaben an diese Lösungsmittel keine Spur Arsen ab.

Bezüglich der organischen Gifte hat es sich erwiesen, dass manche davon in verwesenden Leichen sich ziemlich lange erhalten. E. Zillner konnte in Leichentheilen eines Mannes, der mit Cyankalium vergiftet war, vier Monate nach dem Tode beträchtliche Mengen von Blausäure nach der gebräuchlichen Methode abscheiden. Hancke hat Strychnin in vergifteten Thieren nach einem Jahre und nach noch längerer Zeit nachweisen können. In der Leiche eines mit Belladonna-Wurzel vergifteten

Mannes, die neun Monate nach der Beerdigung exhumirt wurde, konnten Verf. und J. Mauthner Atropin erkennen. Ungünstiger gestaltet sich der Nachweis von Phosphor, besonders dann, wenn der Tod erst mehrere Tage nach der Vergiftung eintrat, weil der Phosphor aus dem Organismus völlig ausgeschieden oder bis zu Phosphorsäure oxydirt sein kann. Bisweilen findet sich noch in dem Inhalt der untersten Darmpartien unveränderter Phosphor. Die Prüfung auf phosphorige Säure hat nur selten ein positives Ergebniss, da die verwendeten Phosphormengen in der Regel gering sind und die kleine Menge der daraus entstandenen phosphorigen Säure wegen ihrer leichten Löslichkeit sich im Organismus weit vertheilt. Die Thatsache, dass der Phosphor von Zündholzköpfen, die bei Phosphorvergiftungen hauptsächlich in Betracht kommen, häufig Arsen enthält, lässt sich unter Umständen verwerthen, da die geringsten Arsenspuren in der Leber zurückgehalten werden, während Phosphor und daraus entstandene phosphorige Säure schon längst vom Körper ausgeschieden sind.

Bezüglich der Ptomäne ist Verf. der Ansicht, dass diese dem Gerichtschemiker wohl recht oft Schwierigkeiten bieten können, dass letztere aber doch nicht der Art sind, dass durch sie der Nachweis von Pflanzengiften in Leichentheilen unmöglich gemacht würde. Mit Ausnahme des Muskariins vielleicht ist bis jetzt aus Leichentheilen in den verschiedenen Graden der Zersetzung noch kein durch letztere entstandener Körper nachgewiesen worden, der in allen physikalischen Eigenschaften, chemischen Reaktionen und physiologischen Wirkungen mit einem der bekannten Alkaloide übereinstimmt.

C. Mai.

R. Abel und P. Buttenberg: Ueber die Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. — Zeitschr. Hyg. 1899, 32, 449—490.

Ein Pilz, der zum biologischen Arsennachweis dienen soll, muss ein schnelles Wachsthum besitzen und auf allen Nährböden gedeihen, er darf neben dem charakteristischen Knoblauchgeruch keine anderen Riechstoffe erzeugen und muss befähigt sein, einerseits in Gegenwart grosser Arsenmengen zu gedeihen, andererseits aber selbst geringe Arsenmengen anzuzeigen, ausserdem muss er seine spezifische Wirkung gegen das elementare Arsen, wie gegen alle Arsenverbindungen entfalten. Diesen Anforderungen entspricht am besten das schon von Gosio (Diese Zeitschrift 1898, 1, 688 und 1899, 2, 506) empfohlene *Penicillium brevicaulis*, dessen Kulturen sich mindestens ein Jahr lebensfähig erhalten. Ausserdem kommen noch in Betracht ein *Aspergillus glaucus*, *virescens* und *niger*, sowie eine Art des *Mucor mucedo*. Ferner nach Gosio noch *Aspergillus virens*, *Mucor racemosus*, *Sterigmatocystis ochracea* und *Cephalothecium rosaceum*.

Die Verf. geben folgendes Verfahren für den Arsennachweis an: Das zu prüfende Material wird fein gepulvert, zerschnitten oder als Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben gebracht und mit mässig fein zerkrümeltem, von der Kruste befreitem einige Tage altem Graubrot aus etwa 75 % grobem Weizenmehl und 25 % Roggenmehl versetzt und zwar derart, dass bei festen Körpern etwa die doppelte Brotmenge und bei Flüssigkeiten soviel davon hinzukommt, dass noch einige Gramm Brot trocken bleiben. Bei Substanzen, bei denen eine schädliche Wirkung auf das Pilzwachsthum anzunehmen ist, müssen besonders reichliche Brotmengen zugesetzt werden; feste Substanzen sind mit Wasser anzufeuchten. Nach Verschluss mit einem Wattebausch wird der Kolben 10—30 Minuten bei 1—1½ Atmosphären Druck, oder entsprechend längere Zeit im Dampftopf sterilisirt. Nach dem Abkühlen wird eine mit sporen-

reicher Pilzkultur bewachsene Kartoffelscheibe in sterilem Wasser zerdrückt, die Aufschwemmung über das Brot gegossen, der Kolben mit Watte und Gummikappe verschlossen und neben einem Kontrollversuch mit reinem Brot bei 37° in den Brutschrank gesetzt, oder im Zimmer bei zerstreutem Tageslicht stehen gelassen. Nach 24—72 Stunden ist der Pilz üppig entwickelt und bei Gegenwart von Arsen Knoblauchgeruch bemerkbar, und zwar gelingt der Nachweis von 0,00001, häufig sogar noch von 0,000001 g As_2O_3 . Auripigment, Realgar, Schweinfurter und Scheele'sches Grün, sowie metallisches Arsen hindern selbst in unbegrenzten Mengen das Pilzwachsthum nicht. Mit Antimon-, Wismuth- und Phosphorverbindungen u. s. w. erzeugt *Penicillium brevicaulis* keinen Knoblauchgeruch. Starke Säuren müssen vor Anstellung des Versuches mit Calciumkarbonat, das im Ueberschuss sein darf, neutralisirt werden; ebenso Laugen u. s. w. durch Säuren, und zwar am besten organische. Bei Gegenwart von antiseptisch wirkenden Körpern, wie z. B. Phenolen u. dergl., ist das Verfahren nicht gut brauchbar, besonders eignet es sich dagegen zur Untersuchung von Häuten, Papier, Gespinnsten, Haaren, Wolle, Schrotkörnern, Wandtafelkreide, Farben, Nahrungs- und Genussmitteln, Mineralwässern u. s. w. sowie auch von Leichentheilen. In Fäulniss übergegangener Magensaft lässt sich ebenso gut untersuchen wie frischer, da durch das Sterilisiren der Fäulnissgeruch beseitigt wird. Die Säure bei Magensäften ist gleichfalls abzustumpfen.

Die Natur der durch das *Penicillium brevicaulis* entwickelten Arsengase ist noch nicht festgestellt. Zum kleineren Theil bestehen sie wohl aus Arsenwasserstoff, während der grössere Theil der Gruppe der Arsine angehören dürfte.

Die Vortheile der biologischen Methode des Arsennachweises, nämlich ihre fast universelle Anwendbarkeit, ihre bequeme Ausführbarkeit, die Haltbarkeit des lebenden Reagenses, die Empfindlichkeit der Reaktion, die Möglichkeit an Kulturen, die nur 0,0001 g arsenige Säure enthalten, noch wochenlang die Geruchsbildung demonstrieren zu können, sowie die Möglichkeit, gleichzeitig eine grosse Anzahl von Proben untersuchen zu können, machen ihre Benutzung für die verschiedensten Zwecke empfehlenswerth. Ein Nachtheil des Verfahrens ist lediglich der Umstand, dass der Arsennachweis dabei nicht auch quantitativ geführt werden kann. C. Mai.

A. Gautier: Nachweis und Bestimmung sehr geringer Mengen von Arsen in Organen. — *Compt. rend.* 1899, **129**, 936—938.

Da bei der Zerstörung organischer Substanzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Verflüchtigung geringer Arsenmengen nicht ausgeschlossen erscheint, schlägt Verf. folgendes Zerstörungsverfahren vor: 100 g der organischen Substanz werden mit 30—60 g Salpetersäure und 1 g Schwefelsäure in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis sich die anfangs flüssige Masse zu verdicken beginnt. Man nimmt dann die Schale vom Feuer, setzt 8—10 g Schwefelsäure zu, erhitzt wieder ziemlich stark, entfernt abermals vom Feuer, setzt Salpetersäure in kleinen Mengen zu und fährt mit dem Erhitzen bis fast zum Siedepunkt der Schwefelsäure solange fort, bis der Schaleninhalt eine bei dieser Temperatur fast unverkohlbare braune Flüssigkeit bildet. Dann wird der Rest der Salpetersäure verjagt, noch etwas Schwefelsäure zugesetzt, die braune Flüssigkeit in 600—700 ccm Wasser gespült, filtrirt und nach Zusatz von 1—2 ccm einer Lösung von schwefliger Säure mehrere Stunden lang in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stunden wird das mit Schwefel zusammen ausgefällte Schwefelarsen abfiltrirt und das Filter nach dem Auswaschen 30—40 Mi-

nuten mit verdünntem Ammoniak bei 40–50° digerirt. Das ammoniakalische Filtrat wird zur Trockene verdampft, der Rückstand bis zur Entfärbung mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, letztere verjagt und die Flüssigkeit nach Verdünnung mit Wasser im Marsh'schen Apparat geprüft. *C. Mai.*

Rupp: Bemerkungen zu dem Scheerer'schen Phosphornachweis. — Südd. Apoth.-Ztg. 1900, **40**, 81–82.

Verf. hat festgestellt, dass der von Hager (Pharm. Centr. 1879, **20**, 353) zuerst und neuerdings wieder empfohlene Zusatz von Bleiessig zur Bindung von Schwefelwasserstoff bei Ausführung des Phosphornachweises nach Scheerer (Ann. Chem. u. Pharm. 1859, **112**, 216) mittels eines mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifens die Empfindlichkeit der Reaktion ausserordentlich herabdrückt. Einige unter Wasser liegende Phosphorzündhölzer brachten z. B. auf einem darüberhängenden Silbernitratpapier innerhalb drei Stunden eine intensive Braunfärbung hervor, während bei einem analogen Versuche mit Bleiessigzusatz erst nach achtzehnstündiger Einwirkung eine Bräunung des Papierstreifens eintrat. Es erklärt sich dies dadurch, dass es weniger die Dämpfe freien Phosphors sind, die die Schwärzung des Silberpapiers bewirken, als vielmehr die niederen Oxydationsstufen des Phosphors, die bei dem Bleiessigzusatz als unlösliche Bleisalze niedergeschlagen werden und so dem Nachweis entgehen.

Als geeignetes Ersatzmittel für Bleiessig erwies sich eine schwefelsauere Lösung von 1 bis 3 g Kadmiumsulfat, die, einer Versuchsmasse zugesetzt, jede Schwefelwasserstoffentwicklung aufhob, ohne die Phosphorreaktion im geringsten zu stören. Mit gleich gutem Erfolge kann auch eine wässrige Anreicherung von arseniger Säure benutzt werden. Bei Ausführung der Reaktion muss die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse in einem geräumigen Kolben auf das Silberpapier einwirken, sodass eine reichliche Menge von Luftsauerstoff zur Verfügung steht. *C. Mai.*

L. Reed: Bestimmung von Phosphor. — Schweiz. Woch. Chem. Pharm. 1899, **37**, 467–468.

Das Verfahren, das sich nur zur Bestimmung grösserer Phosphormengen eignet, beruht auf der Entfärbung einer Brom-Schwefelkohlenstofflösung durch Phosphor, sobald von letzterem soviel vorhanden ist, um Phosphortribromid zu bilden. Man löst z. B. einerseits 5 bis 10 g Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff, andererseits eine bestimmte Menge Phosphor in 20 ccm Schwefelkohlenstoff. Aus Mehl, Zucker und Wasser bereitet man eine Paste, von der man 1 g mit 5 ccm absolutem Alkohol und der Schwefelkohlenstoff-Phosphorlösung in einer verschlossenen Flasche versetzt und so lange tropfenweise von der Bromlösung aus einer Bürette zulaufen lässt, bis die gelbe Farbe der Mischung einige Minuten bestehen bleibt. Man erfährt auf diese Weise den Titer der Bromlösung, die dann zur Bestimmung unbekannter Phosphormengen in Pasten u. dergl. benutzt werden kann. *C. Mai.*

H. Beckurts: Zum Nachweise von Blausäure und giftigen Cyaniden bei Anwesenheit von Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse. — Apoth.-Ztg. 1900, **15**, 109–110.

Zum Nachweise von Blausäure und löslichen Cyaniden neben Ferro- und Ferri-cyaniden bedient man sich in der Regel des Verfahrens von Jacquemin durch Destillation im Kohlensäurestrom unter Zusatz von Natriumbikarbonat. G. Gigli hat kürzlich (Chem. Ztg. 1898, **22**, 775) behauptet, dass das Verfahren nicht anwendbar sei,

da auch aus Ferrocyaniden dabei Cyanwasserstoff freigemacht würde. Verf. hat in Gemeinschaft mit W. Lehrmann diese Angaben näher untersucht und gefunden, dass aus einer 1%-igen wässerigen Ferrocyanidkaliumlösung, die mit 1 g Natriumbikarbonat versetzt war, beim Sieden im Kohlensäurestrom kein Cyanwasserstoff ins Destillat übergeht; bei einer 2%-igen Lösung konnten dagegen Spuren Blausäure im Destillat nachgewiesen werden, und bei einer 5%-igen Lösung enthielt das Destillat wesentliche Mengen davon. Die Abspaltbarkeit von Cyanwasserstoff aus Ferrocyanidkalium durch Kohlensäure ist demnach von der Stärke der Lösung abhängig; sie ist aber auch abhängig von der Temperatur, indem unter 60° auch bei 5%-igen Ferrocyanidkaliumlösungen nach mehr als zweistündiger Destillation im Destillat keine Blausäure nachweisbar war. Das Verfahren von Jacquemin ist demnach sehr wohl verwendbar, nur darf die Temperatur 60° bei der Destillation nicht übersteigen. *C. Mai.*

H. M. Gordin: Eine einfache alkalimetrische Methode, salzbildende Alkaloide unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator zu bestimmen. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 2871–2876.

Beim Ausfällen einer Alkaloidlösung in Gegenwart freier Säure mit einem neutralen Fällungsmittel, wie Jodjodkalium oder Kaliumquecksilberjodid geht eine der Alkaloidmenge äquivalente Menge Säure mit in den Niederschlag, dessen Zusammensetzung bei vielen Alkaloiden nur bezüglich des Jod- bzw. Quecksilberjodidgehaltes schwankt, während die Säuremenge stets die gleiche ist. Löst man z. B. ein Alkaloid in einer bestimmten Menge überschüssiger Normalsalzsäure, fällt es durch eins der genannten Fällungsmittel aus und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, so enthält jeder aliquote Theil des Filtrates einen solchen aliquoten Theil der gesamten freien Säure, als nach Abzug der zur Neutralisation des Alkaloides nöthigen Menge von der Gesamtmenge der angewandten Säure übrig bleibt und die mit voller Schärfe unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitrirt werden kann. Wenn auch die Fällung der Alkaloide durch die genannten Reagentien keine absolute ist, so ist sie doch für alle praktischen Fälle genügend. Um zu entscheiden, welches von beiden Reagentien ein zu bestimmendes Alkaloid am vollständigsten ausfällt, stellt man sich eine sehr verdünnte angesäuerte Lösung des betreffenden Alkaloides dar, theilt sie in zwei Theile, versetzt den einen Theil mit überschüssiger Jodjodkaliumlösung, den zweiten mit Kaliumquecksilberjodidlösung, filtrirt und prüft die Filtrate mit dem entgegengesetzten Fällungsmittel als zur Fällung benutzt wurde. Bei gleicher Empfindlichkeit ist das Kaliumquecksilberjodid vorzuziehen, da sich die damit erzeugten Niederschläge rascher absetzen. Als Titerflüssigkeiten dienen $\frac{1}{20}$ N.-Salzsäure und Kalilauge. Eine annähernd $\frac{1}{20}$ N.-Salzsäure wird gegen verdünnte Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein so eingestellt, dass beide einander äquivalent sind. Nun wägt man ca. 0,2 g reinen, bei 120° entwässerten Morphins in eine Messflasche von 100 ccm, setzt 30 ccm der Salzsäure zu und versetzt die Lösung allmählich in kleinen Mengen, unter Schütteln nach jedesmaligem Zusatz mit soviel Jodjodkaliumlösung (10 g Jod, 15 g Jodkalium im Liter), bis letztere keine Vermehrung des Niederschlages mehr hervorruft und die darüber stehende Flüssigkeit dunkelroth erscheint. Dann wird auf 100 ccm verdünnt und die Flasche mit aufgesetztem Stopfen solange geschüttelt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar und roth ist. Man filtrirt dann, entfärbt 50 ccm des Filtrates mit einigen Tropfen 10%-iger Thiosulfatlösung und titrirt nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit der einge-

stellten Kalilauge. Daraus ergibt sich, wieviel Morphin durch 1 ccm der Säure neutralisirt wird, und durch Vergleichen des Molekulargewichtes des Morphins mit denjenigen der Alkaloïde, die man bestimmen will, können die Mengen dieser Alkaloïde, die 1 ccm Säure entsprechen, berechnet werden. Zur Bestimmung eines dieser Alkaloïde löst man es in 30 ccm der Säure, verfährt wie oben, und findet dadurch die Anzahl ccm der Säure, die das Alkaloïd verbraucht hat. Durch Multiplikation mit dem wie oben ermittelten Faktor ergibt sich dann die Menge des zu bestimmenden Alkaloïdes.

Wendet man zur Fällung Kaliumquecksilberjodidlösung an, so ist das Verfahren genau das gleiche, nur braucht man die abfiltrirten 50 ccm nicht mit Thiosulfat zu entfärben.

Es wurden folgende Werthe festgestellt durch direkte Einstellung: 1 ccm Säure = 0,0137 Morphin (wasserfrei). Daraus ergeben sich folgende Faktoren: 1 ccm Säure = 0,0184 Hydrastin, 0,0160 Strychnin, 0,0102 Koffein (krystallisirt), 0,0139 Atropin, 0,0146 Kokain.

Bei Bestimmung von Koffein sind 50 ccm Säure anzuwenden, sonst immer 30. Berberin und Kolchicin lassen sich nach dieser Methode nicht bestimmen.

Das Kolchicin lässt sich am besten durch Verseifen mit überschüssiger, eingestellter Kalilauge und Zurücktitriren mit Säure leicht und genau bestimmen. *C. Mai.*

P. van der Wielen: Theoretische Bemerkungen zur Anleitung der quantitativen Bestimmung von Alkaloïden. — *Nederl. Tijdschr. Pharm. Chem. en Toxicol.* 1899, **11**, 199—209 und 234—346.

Die Alkaloïde finden sich in den Pflanzen nicht in freiem Zustande, sondern meist als unlösliche Salze organischer Säuren; sie müssen zum Ausziehen daher entweder durch Alkalien freigemacht oder in lösliche Salze übergeführt werden. Da sie häufig in der Zelle selbst abgelagert sind, müssen die Zellen durch möglichst feines Pulvern der auszuziehenden Pflanzentheile soviel wie möglich zerstört werden. Die alkalischen Massen werden am zweckmässigsten mit Alkohol ausgezogen und zwar in der Wärme, unter der Voraussetzung, dass es sich um Alkaloïde handelt, die durch die Wärme nicht zersetzt werden. Die festen unlöslichen Bestandtheile sind nicht ohne Einfluss auf die Ergebnisse der Alkaloïdbestimmungen; ebenso können Fehler entstehen bei der Anwendung von Reinigungsmethoden, die mit Fällungen verbunden sind, da die Niederschläge stets Alkaloïde zurückhalten. Letztere sind hierbei am besten durch Ausschütteln mit Aether aus den einen Niederschlag enthaltenden Flüssigkeiten zu entfernen. Ueberschuss von Alkali zu den auszuschüttelnden Lösungen begünstigt den Uebergang der Alkaloïde in die Ausschüttelungsflüssigkeit, indem dadurch ihre elektrolytische Dissociation vermindert und ihre Löslichkeit in Aether u. s. w. erhöht wird. Je geringer der Alkaloïdgehalt einer wässrigen Lösung ist, um so unvollständiger ist die Ausschüttelung, und umgekehrt. Zum Titriren der Alkaloïde sollten $\frac{1}{10}$ N.-Lösungen verwendet werden und hängen die Ergebnisse im Wesentlichen von der Benutzung eines richtigen Indikators ab. *C. Mai.*

K. Heuberger: Zur Aufklärung der Aloë-Reaktionen. — *Schweiz. Woch. Chem. Pharm.* 1899, **37**, 506—512.

Da in der Litteratur eine ganze Reihe von Reaktionen zum Nachweis von Aloë angeführt sind, versuchte Verf. festzustellen: 1. Mit welchen Sorten diese Reaktionen eintreten. 2. Welche Körper die Reaktion bedingen. 3. Ob überhaupt eine Reaktion

auf alle Aloësorten anwendbar ist. Es wurden vergleichenden Untersuchungen unterworfen die Reaktionen von Borntraeger (Zeitschr. anal. Chem. 1880, **29**, 165), Klunge (Schweiz. Woch. Chem. Pharm. 1882, **20**, 497 und 1883, **21**, 2), Stoeder (Nederl. Tijdschr. Farm. Chem. en Toxicol. 1899, **11**, 33), Histed (Arch. Pharm. 1872, **210**, 15), Schonteten (Helfenb. Ann. 1886—95, 8), H. Meyer (Arch. exp. Path. u. Pharm. 1891, **28**, 188), Kremel (Helfenb. Ann. 1886—95, 8) und Léger (Compt. rend. 1899, **128**, 1401). Verf. kommt dabei zu dem Schlusse, dass es eine allen Aloësorten zukommende Reaktion nicht giebt. Es beruht dies darauf, dass das Nataloïn eine von den übrigen Aloënen abweichende Zusammensetzung hat, z. B. weder Oxymethylanthrachinon abspaltet, noch Chrysaminsäure liefert. Am besten erlauben die Klunge'schen Halogenid- und Cyanreaktionen eine Unterscheidung der Aloësorten. Auch die Borntraeger'sche Reaktion lässt, besonders bei Anwendung von Aether, die im Handel befindlichen Aloësorten unterscheiden. Vgl. dazu Tschirch (Arch. Pharm. 1898, **236**, 203 und Pharm. Ztg. 1899, **44**, 683). *C. Mai.*

E. Schaer: Ueber die Natur der Klunge'schen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen. — Arch. Pharm. 1900, **238**, 42—48.

Verf. hat festgestellt, dass dieselben löslichen Salze, die bei der Guajak-Kupferreaktion die gleiche Blaufärbung veranlassen wie Cyanwasserstoff und Cyanide, auch in einer kupfersalzhaltigen Aloënlösung die charakteristische amethystfarbene bis kirschrothe Färbung hervorrufen; es sind dies die Ferrocyanide, Sulfocyanide und Nitroprusside, die, auch nur in kleinen Mengen zu der kupferhaltigen Aloënlösung zugesetzt, dieselbe Färbung entstehen lassen, wie die Haloïdsalze, Cyanwasserstoff oder mit Essigsäure versetzte Cyankaliumlösung. Ein Unterschied besteht darin, dass Guajaklösungen durch starke Kupferlösung für sich allein schon gebläut werden, während letztere eine Aloë- oder Aloënlösung nicht für sich allein roth zu färben vermag; es entsteht dabei vielmehr nur eine gelbe ins Grünliche ziehende Färbung, sodass anzunehmen ist, dass die Kupfersalze der Aloënlösung gegenüber bei Gegenwart von Cyanverbindungen eine andere bezw. oxydirende Wirkung äussern als ohne die letzteren. Dass aber in gleicher Weise, wie bei den verschiedenen Guajak-Kupferreaktionen auch bei den Klunge'schen Aloëreaktionen mit Kupfersulfat und Haloïdsalz oder Cyanwasserstoff die auftretende intensive Färbung als ein Oxydationsvorgang, durch Sauerstoffanlagerung an das Aloëin entstehend, zu betrachten ist, darf angenommen werden. Die gleichen Färbungen der Aloënlösungen lassen sich auch durch Wasserstoffsuperoxyd erzeugen, wenn gleichzeitig ozonübertragende Substanzen, wie Platinmohr, Blutfarbstoff oder gewisse pflanzliche Enzyme zugegen sind. *C. Mai.*

Russwurm: Ueber den Nachweis von Aloë in Salben. — Pharm. Centr. 1900, **41**, 31—32.

Die heisse wässrige Ausschüttelung einer aloëhaltigen fetten Salbe ergab die Reaktionen von Klunge und Cripps-Dymond sehr deutlich, während die Borntraeger'sche Reaktion völlig ausblieb; wurde dagegen die mit Wasser ausgeschüttelte Salbe mit warmem Alkohol behandelt, so zeigte der Rückstand des alkoholischen Auszuges auch die Borntraeger'sche Reaktion. Es geht daraus hervor, dass das Fett in diesem Falle die Stelle von Aether oder Benzin vertritt, die ebenfalls einer wässrigen Aloëlösung den die Borntraeger'sche Reaktion gebenden Farbstoff entziehen, bezw. an Wasser nicht abgeben. *C. Mai.*

P. F. Trowbridge: Ueber das Verhalten des Jodoforms und Chloroforms gegen Strychnin. — Arch. Pharm. 1899, **237**, 622—625.

Verf. beschreibt Verbindungen des Strychnins mit Jodoform und Chloroform; von denen letztere durch Erhitzen einer Lösung von Strychnin in Chloroform auf 120 bis 150° entsteht. E. Schmidt bemerkt hierzu, dass das Chloroform nicht ohne Weiteres als ein indifferentes Lösungsmittel für Alkaloide zu betrachten ist, da er oft die Beobachtung gemacht habe, dass die durch Ausschütteln mit Chloroform aus alkalischer Lösung erhaltenen Basen nach vollständigem Abdestilliren des Lösungsmittels mehr oder weniger chlorid- und zum Theil auch chloroformhaltig waren. *C. Mai.*

L. Lewin: Ueber eine Reaktion des Akroleins und einiger anderer Aldehyde. — Ber. Deutsch. chem. Ges. 1899, **32**, 3388—3389.

Mischt man Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht auf Zusatz von Akrolein in Substanz oder Lösung eine enzianblaue Färbung. In einer Verdünnung von 1:100 ist die Färbung intensiv, bei 1:1000 rein blau, 1:2000 deutlich erkennbar, 1:2500 anfangs grünlich, dann allmählich grünlich-blau, bei 1:3000 ist die Reaktionsgrenze erreicht, die Farbe ist hierbei nur grünlich. Auch sehr verdünnter Akroleindampf in der atmosphärischen Luft liefert die Reaktion, wenn man einen mit dem Reagens versehenen Tiegeldeckel in dem betreffenden Raume liegen lässt. Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge erst rosaviolett, dann rostfarbig; durch Eisessig blaugrün, durch Mineralsäuren rostbraun, auf Zusatz von Wasser kehrt aber die blaue Farbe wieder, Wasserstoffsuperoxyd wandelt die blaue Farbe in eine schmutzibraune um.

Die Reaktion kommt ausser dem Akrolein noch einigen anderen Aldehyden zu. Acetaldehyd zeigt die grösste Reaktionsfähigkeit; die Reaktionsgrenze ist erst bei 1:12000 erreicht; bei Paraldehyd und Propionaldehyd liegt diese bei 1:1000. Zimmtaldehyd in alkoholischer Lösung giebt eine grüne Färbung, die allmählich in schmutziges Blau übergeht; die Empfindlichkeit ist hierbei gering. Die Reaktion tritt nicht ein bei Formaldehyd, Trichloraldehyd, Isobutylaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Phenylacetaldehyd, Oenanthol und Furfurol. *C. Mai.*

P. Hoffmann: Reaktionen von Antipyrin und Tolpyrin einerseits und von Amidoantipyrin sowie Pyramidon andererseits. — Arch. internat. de Pharmacodyn. et Therap. 1899, 171.

Antipyrin und die genannten drei Abkömmlinge verhalten sich gegen die meisten Alkaloïdreagentien ganz gleich, während sich Antipyrin und Tolpyrin von Amidoantipyrin und Pyramidon durch gewisse Reaktionen unterscheiden lassen. Eisenchlorid färbt z. B. Antipyrin und Tolpyrin rothbraun (1:2000), Amidoantipyrin violett (1:20000), Pyramidon bei auffallendem Licht blau, bei durchfallendem Licht violett. Silbernitrat giebt mit Antipyrin und Tolpyrin keine Reaktion, mit Amidoantipyrin röthlich, dann rothviolett; Pyramidon erst blau, dann violett, schliesslich Silberabscheidung. Salpetrige Säure mit Antipyrin hellgrün und beim Erwärmen mit Salpetersäure tiefroth; bei Tolpyrin tiefgrün, beim Erwärmen mit Salpetersäure prachtvoll kirschroth, lange bestehen bleibend; bei Amidoantipyrin prachtvolle Rothfärbung, rasch vergehend; bei Pyramidon Blaufärbung mit einem Stich ins Violette, beim Kochen mit viel rauchender Salpetersäure keine Rothfärbung. Wagner's Reagens bei Antipyrin und Tolpyrin braunrother Niederschlag (1:2000), in der Hitze verschwindend; bei Amidoantipyrin gelbbraune Trübung (1:2000), dann beim Erwärmen

rothviolette Lösung; bei Pyramidon Violettfärbung, concentrirte Lösungen werden tiefblau gefärbt für auffallendes Licht, violett für durchfallendes Licht, Ueberschuss des Reagenses erzeugt Trübung oder Fällung, beim Erhitzen verschwindend. Bromwasser erzeugt bei Antipyrin und Tolpyrin weisse Fällung; bei Amidoantipyrin weissgelbe Fällung (1:2000), bei 1:100 geht die anfängliche Fällung in prachtvolles Violetthroth über, das ein Spektrum wie reducirtes Hämoglobin zeigt, Ammoniakzusatz bringt die Färbung zum Verschwinden, Schwefelsäure ruft sie wieder hervor, zuviel Brom zerstört die Färbung; bei Pyramidon entsteht in concentrirter Lösung tintenschwarze Färbung, sonst grau. Blutlösung 2%, mit der vierfachen Menge käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, giebt mit Antipyrin und Tolpyrin Braunfärbung durch Bildung von Methämoglobin; Amidoantipyrin giebt mit Wasserstoffsuperoxyd schwache Röthung, die bei Zusatz von Blut in Dunkelroth mit einem Stich in Blau übergeht; Pyramidon giebt mit der Wasserstoffsuperoxyd-Blutlösung noch bei sehr grosser Verdünnung Violettfärbung.

Amidoantipyrin und Pyramidon können also von einander durch Säure und Bromwasser, wie auch durch Wasserstoffsuperoxyd-Blutlösung unterschieden werden. Andererseits ist nach Angaben von Kobert ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit Pyramidon ein Reagens auf Hämoglobin.

C. Mai.

H. U. Kobert: Ueber das mikrokryystallographische Verhalten des Wirbelthierblutes. — Zeitschr. angew. Mikrosk. 1899, 5, 157—172, 185—200, 213—228 und 277—284.

Von den Ausführungen des Verf.'s, die durch 2 Tafeln mit Abbildungen erläutert werden und auf deren interessante Einzelheiten hier nur verwiesen sei, ist Folgendes hervorzuheben:

Man unterscheidet in der Thierreihe zwei principiell verschiedene Arten von Blut, Kupferblut und Eisenblut; ersteres wird an der Luft blau, letzteres roth. Die Blutkörperchen des Wirbelthierblutes sind nach Hoppe-Seyler eine Verbindung von Stroma und Hämoglobin, die im sauerstoffhaltigen Blute Arterin, im sauerstoffarmen (venösen) Phlebin genannt wurden. Letztere sind nicht krystallisirbare Substanzen, die sehr leicht in Stroma, Lecithin und Oxyhämoglobin bezw. Hämoglobin zerfallen. Ebenso wie mit Sauerstoff, vermag sich das Phlebin mit Kohlenoxyd zu einer krystallisirenden Substanz zu vereinigen.

Hämoglobin und Oxyhämoglobin können in reinen Krystallen nur nach vorheriger Entfernung des Stroma erhalten werden; die Darstellung des Hämoglobins unterscheidet sich von der des Oxyhämoglobins nur dadurch, dass man bei ersterer den Sauerstoff der Luft nicht Zutreten lässt und den im Blute von vornherein enthaltenen entfernt. Auch die Krystallformen von beiden unterscheiden sich nicht von einander. Hämoglobin ist in Wasser viel leichter löslich als das Oxyhämoglobin; der Farbe nach sind die feuchten Hämoglobinkrystalle viel dunkeler roth, als die feuchten Oxyhämoglobinkrystalle und haben gleichzeitig einen Stich ins Bläuliche oder Purpurne. Beim Trocknen zersetzt sich das Oxyhämoglobin stets, wobei allerdings die Krystallform erhalten bleiben kann; es wird dann in Wasser unlöslich und nur mehr von Alkali aufgenommen. Hämoglobin und Oxyhämoglobin kommen frei im lebenden Organismus in grösserer Menge nur bei der sogen. Hämoglobinurie und unter der Einwirkung von blutkörperchenlösenden Giften vor. Es ist sehr fraglich, ob das Oxyhämoglobin im lebenden Organismus jemals Krystallform annimmt.

Kohlenoxydhämoglobin unterscheidet sich krystallographisch nicht vom Hämoglobin und Oxyhämoglobin; in seinem Wesen hat es viel Aehnlichkeit mit dem Kohlenoxydphlebin.

Methämoglobin ist eine feste Verbindung des Hämoglobins mit Sauerstoff, während Oxyhämoglobin eine lockere Verbindung dieser ist. Die neutrale oder saure wässrige Lösung ist braun mit einem sehr charakteristischen Absorptionsstreifen in Roth; die alkalische Lösung ist schön roth, ohne Absorptionsstreifen. Die Verbindungen Schwefelmethämoglobin, Cyanmethämoglobin und Photomethämoglobin krystallisiren nicht. Vom gerichtlich-chemischen Standpunkte aus ist es von hervorragender Wichtigkeit, dass das Methämoglobin, selbst wenn es im Augenblicke des Todes in bedeutender Menge vorhanden war, durch die in der Leiche schon beim Beginne der Fäulniss eintretenden Reduktionsvorgänge wieder in Hämoglobin umgewandelt wird und sich also dem Nachweis völlig entzieht.

Parahämoglobin entsteht durch Behandeln von Oxyhämoglobin mit absolutem Alkohol, wobei letzteres ohne Veränderung seiner sonstigen Eigenschaften und Zusammensetzung in Wasser unlöslich wird.

Hämatin und Hämin; ersteres ist die wichtigste Substanz für den gerichtlich-mikroskopischen Blutnachweis. Es kann aus Arterin, Phlebin, Kohlenoxydphlebin, Oxyhämoglobin, Hämoglobin, Methämoglobin, Schwefelmethämoglobin, Cyanmethämoglobin und Kohlenoxydhämoglobin durch Abspaltung von Eiweiss sich bilden. Diese Bildung kann bei Vergiftungen mit Aetzalkalien und starken Säuren schon im Leben vor sich gehen. Häufiger erfolgt sie aber erst beim Eintrocknen von Blut an der Luft oder beim Kochen oder sonstigen Zersetzen von Blut. Im Gegensatz zu obigen überaus leicht zersetzlichen Substanzen ist das Hämatin sehr beständig. Gerade das Eintrocknen, das für Arterin, Phlebin, Oxyhämoglobin und Hämoglobin mit Sicherheit zersetzend wirkt, schützt das Hämatin vor dem Zerfall; während es bei der Fäulniss bei Gegenwart von Wasser unter Eisenabspaltung zerlegt wird, bleibt es in trockenen Blutflecken viele Jahre lang unverändert, auch hält es Temperaturen von 150—170° längere Zeit ohne Zersetzung aus, während die oben genannten Substanzen schon bei 60° zerlegt werden. Frische Flecken aus normalem Blut gehen für gewöhnlich immer erst eine Umwandlung in Methämoglobin und dann erst in Hämatin ein; das Methämoglobin kann sich in den Flecken über 10 Jahre halten.

Zum Nachweise des Hämatins kann man sich der spektroskopischen oder der Schoenbein'schen Guajakmethode bedienen; beide werden indessen durch den krystallographischen Nachweis an Schärfe überragt. Lässt sich der zu prüfende Fleck abkratzen, so kann er direkt verwendet werden, anderenfalls wird er ausgezogen; nach Struve geschieht dies durch Betupfen mit Kalilauge und nachheriges Ausziehen mit Wasser, Filtriren und Zusatz von Tannin und soviel Essigsäure, dass eine sich gut absetzende Fällung entsteht, die alles Hämatin enthält. Klein lässt den Fleck mit kohlensäurehaltigem Wasser ausziehen; Schaer und Mauch mit concentrirter Chloralhydratlösung. Falls mehrere Flecken vorhanden sind und auch die spektroskopische Methode angewandt werden soll, empfiehlt es sich, einen Fleck mit Cyankaliumlösung auszuziehen, wobei eine schön rothe Lösung entsteht, die nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium sehr deutlich das zweistreifige Hämochromogenspektrum zeigt. Die Krystallbildung zum mikroskopischen Blutnachweis kann nun in dem so erhaltenen Material auf zwei Weisen erhalten werden, entweder durch Bildung von echten Salzen des Hämatins oder durch Bildung von sogenannten Häminsubstanzen; letztere ist die wichtigere.

Hämatinsalze entstehen, wenn man Hämatin, ein hämatinhaltiges Gemisch, oder Methämoglobin, Hämoglobin, Arterin u. s. w. etwa 10 Sekunden lang mit einer Lösung gewisser Säuren in wasserfreiem Glycerin kocht, z. B. 10 %-ige Glycerinlösungen von Wein-, Oxal-, Bor-, Salicyl-, Ameisensäure, oder ein Gemisch von 2 Tropfen reiner Schwefelsäure mit 10 ccm Glycerin. Nach dem Kochen findet man zahlreiche, sehr kleine, daher meist nur mit Oel-Immersion erkennbare Kryställchen, die wegen ihrer Kleinheit indessen für den Blutnachweis nicht von praktischer Bedeutung sind; man benutzt hierzu vielmehr die Halogenverbindungen des Hämins, des Anhydrids, des Hämatins; dieses ist in freier Form nicht bekannt, sondern nur als Chlor-, Brom- und Jodhämin, in den sogen. Teichmann'schen Häminkrystallen. Diese entstehen leicht durch Eintrocknen der nach oben erhaltenen Blutfleckenauszüge auf dem Objektträger mit wenig Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff, Betupfen des Rückstandes mit Eisessig und Aufkochen nach Auflegen des Deckglases. Bei Verwendung von Chlorwasserstoff ist die Farbe der erhaltenen Krystalle hellgraubraun, bei Bromwasserstoff röthlich-braun, bei Jodwasserstoff schwärzlich. Mit Fluorwasserstoff entstehen keine Krystalle. Sie sind als Ester des Hämatins mit diesen Säuren aufzufassen. Die Hämatine verschiedener Thierblutarten verhalten sich dabei ganz gleich; es ist auf diese Weise nicht einmal das Blut der wirbellosen von dem der Wirbelthiere krystallographisch zu unterscheiden. Auch Blut, das aus mit Formaldehyd konservierten Organen erhalten wurde, giebt die Teichmann'schen Krystalle.

C. Mai.

C. Ipsen: Ueber eine Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut. — Vierteljschr. gerichtl. Medicin 1899, 18, 46—65.

Verf. fand, dass ähnlich wie Tannin und Pyrogallol, die schon früher zum Nachweis von Kohlenoxyd im Blut benutzt wurden, auch Traubenzucker — jedenfalls durch Reduktion — wirkt. Zur Ausführung der Probe werden 4 bis 10 ccm eines zum Vergleich dienenden normalen und ebensoviel des zu prüfenden Blutes in je einem Reagensglase mit einem Tropfen Kalilauge schwach alkalisch gemacht und mit einer Messerspitze feingepulverten, reinen Traubenzuckers versetzt. Nach Verschluss der Reagensgläser mit Watte und Paraffin werden die Proben kräftig durchgeschüttelt. Kohlenoxydblut zeigt nach Verlauf von 4—5 Stunden lichtkirschrothe Färbung, während normales Blut dunkle, schwarzrothe Farbe annimmt. Im Laufe des ersten Tages treten die Farbenunterschiede noch deutlicher hervor und erhalten sich, wenngleich nicht mit derselben Lebhaftigkeit, monatelang. Auch bei Mischungen von Kohlenoxydblut mit gewöhnlichem Blut im Verhältniss von 16—12 % sind merkliche Farbenunterschiede erkennbar, die besonders beim Schütteln am auftretenden Schaum deutlicher sichtbar werden. Noch geringere Beimengungen von Kohlenoxydblut zu gewöhnlichem Blut lassen sich an der Farbe der betreffenden Proben in dünnen Schichten nachweisen, wenn man die geschlossenen Röhren vorsichtig der Horizontalen nähert und beim Aufrichten das an der Wand zurückfliessende Blut betrachtet. Kohlenoxydblut zeigt einen sofort in die Augen springenden lichtrothen, bezw. feuerrothen Farbenstich, während reines Blut violett gefärbt bleibt.

C. Mai.

L. Wachholz: Ueber die neueste Methode zum chemischen Nachweis von Kohlenoxydblut. — Vierteljschr. gerichtl. Medicin 1899, 18, 255—257.

Verf. hat vorstehende Methode von C. Ipsen nachgeprüft und gefunden, dass sie nicht nur die bis jetzt bekannten, zumal die am meisten empfehlenswerthe Tanninprobe nicht übertrifft, sondern dass sie ihnen um vieles nachsteht, denn es ist der

Farbenunterschied auch nach längerem Stehen der nach Ipsen behandelten Blutproben fast derselbe, wie man ihn bei Vergleich von kohlenoxydhaltigem und reinem Blut, die unter Verschluss längere Zeit sich selbst überlassen wurden, zu sehen bekommt.

C. Mai.

J. C. Leusden: Vogel- und Menschenblut. — *Nederl. Tijdschr. Pharm. Chem.* en *Tox.* 1900, 12, 1—5.

Die rothen Blutkörperchen von Menschen und Säugethieren, ausgenommen lama- und kameelartige Thiere, sind kernlos, während das Blut von Vögeln, mit Ausnahme der Cyklatomen kernhaltige rothe Blutkörperchen besitzt. Diese Kerne enthalten Nuklein, das durch Kochen mit Säuren Phosphorsäure abspaltet, die sich chemisch und mikrochemisch nachweisen lässt. Verf. fand in einigen Präparaten leukämischen Blutes Blutkörperchen, von denen ein konzentrischer Theil gerade so wie der Kern der Leukocythen durch Farbstoffe intensiv gefärbt wurde, die also ebenfalls Kerne enthielten. Zum Vergleich diente Entenblut, ebenso wie das vorige in getrockneter Form, weil das Blut meist in trockenen Flecken zur Untersuchung gelangt. Zum Nachweise der Phosphorsäure wurden 1 bis 2 Tropfen in Hayems'scher (Quecksilberchlorid 0,5, Natriumsulfat 5, Natriumchlorid 1, Wasser 200) oder Gowers'scher (Natriumsulfat 6,3, Essigsäure 3,5, Wasser 117) Flüssigkeit centrifugirt und der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die in Wasser gelöste Schmelze ergab in allen Fällen Phosphorsäurereaktion.

Die Anwesenheit von Kernen in Blutkörperchen genügt also nicht, um das betreffende Blut für Vogelblut zu erklären.

C. Mai.

E. Meyer: Ueber das Verhalten und den Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blute. — *Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol.* 1898, 41, 325—344.

Auf Grund zahlreicher Thierversuche kommt Verf. zu folgenden Schlüssen.

Der Schwefelwasserstoff befindet sich zunächst in der Blutflüssigkeit absorbtirt oder in lockerer Bindung, leicht eliminirbar oder oxydirbar, kann aber so zur Vergiftung genügen. Beim Einathmen sehr concentrirter Schwefelwasserstoffatmosphären bildet sich Sulfhämoglobin, das durch Salzsäure in Hämatin und Schwefelwasserstoff gespalten werden kann; das Sulfhämoglobinspektrum ist dann bereits im Beginne der Vergiftung vorhanden und lässt sich in allen deren Stadien, aber auch kurz oder tagelang nach dem Tode noch nachweisen. Bei langsam verlaufener Vergiftung wird meist jeglicher Versuch, den Schwefelwasserstoff im Blute nachzuweisen, misslingen.

Es ist möglich, dass das im Beginne einer rapiden Vergiftung entstandene Sulfhämoglobin nachträglich im Organismus wieder zersetzt wird, wenn die Vergiftung rechtzeitig unterbrochen wird, oder das Thier noch eine Zeit lang kräftig an der Luft zu athmen vermag.

Der chemische Nachweis des Schwefelwasserstoffes im Blut geschieht entweder durch einen mit alkoholischer Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen, der eine Zeit lang über dem Blut in geschlossenem Gefäss aufgehängt wird, oder bei sehr geringen Mengen durch das Caro-Fischer'sche Reagens. Letzteres ist eine salzsauere Lösung von p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid, die sich mit Schwefelwasserstoff durch Bildung von Methylenblau tief blau färbt. Die Reaktion wird so ausgeführt, dass ein kräftiger Luft- oder Kohlensäurestrom durch das zu prüfende Blut gesaugt und in das Reagens eingeleitet wird, worin sich Spuren von Schwefel-

wasserstoff, die durch den Geruch nicht mehr nachweisbar sind, durch die Blaufärbung erkennen lassen.

Bei der spektroskopischen Untersuchung von Blut, das nur wenig Schwefelwasserstoff enthält, müssen möglichst konzentrierte Proben verwendet werden. Eine Konzentration, bei der die Oxyhämoglobinstreifen als zwei dunkle, isolierte Streifen gesehen werden, lässt den Sulfhämoglobinstreifen, wenn er nur schwach vorhanden ist, niemals erkennen; es muss vielmehr die ganze rechte Seite des Spektrums verdunkelt sein, so dass nur Roth oder Gelb sichtbar bleiben, die dann durch den Absorptionsstreifen so getrennt werden, dass Roth etwa doppelt so breit erscheint, als Gelb. Bei einem Gehalt von 0,00288 % Schwefelwasserstoff im Blut ist der Sulfhämoglobinstreifen scharf begrenzt vorhanden; bei 0,00072 % ist noch eine Verdunkelung zwischen C und D sichtbar. Der chemische Nachweis gelingt noch bei 0,000072 % Schwefelwasserstoff sehr deutlich und versagt erst bei 0,000036 %; er ist mithin mehr als zehnmal empfindlicher als der spektroskopische.

C. Mai.

F. Gumprecht: Ueber das Wesen der Jodreaktion („Florence'sche Reaktion“) im Sperma und ausserhalb desselben. — Centrbl. allgem. Pathol. u. pathol. Anat. 1898, 9, 577—585.

Die Reaktion wird am besten unter dem Deckglas ausgeführt; mit dem Glasstabe tupft man zuerst einen Tropfen Jodlösung (1,65 Jod, 2,54 Jodkalium, 30 Wasser), dann einen gleich grossen Tropfen Spermaflüssigkeit oder wässrigen Auszug von Spermaflecken daneben auf den Objektträger und legt darauf das Deckglas so auf, dass die Berührungsschicht der beiden Flüssigkeiten möglichst das Deckglas halbirt. Die eine Hälfte des Gesichtsfeldes erscheint dann gelb, die andere farblos. An der Berührungsstelle der Flüssigkeiten bildet sich sogleich ein feiner, gelber Streifen von Ausscheidungen, der rasch mehrere Millimeter breit wird und braune bis violette Farbe annimmt. Mikroskopisch zeigt sich dieser Streifen als ein Niederschlag feiner Tröpfchen und grösserer Krystalle, erstere braun bis violett, letztere braun; schwache bis mittlere Vergrösserung giebt die besten Bilder. Die Krystalle bleiben in den ersten Sekunden der Reaktion sehr klein, wachsen dann einige Minuten beträchtlich, sodass einzelne davon das ganze Gesichtsfeld durchziehen können und gelegentlich sogar makroskopisch erkennbar werden. Die Krystalle sind rhombisch und besitzen deutlichen Dichroismus, der in jedem Mikroskop erkannt werden kann, indem die Krystalle bei vertikaler (der Lichteinfallsebene paralleler) Stellung dunkel, bei horizontaler (zur Lichteinfallsebene quer) Stellung licht-kaffeebraun gefärbt sind.

Bezüglich des die Krystallbildung veranlassenden Körpers hat Verf. nachgewiesen, dass die Jodreaktion durch eine gewisse Stufe des Lecithinzerfalles bedingt ist, jene Stufe, auf der Cholin, Neurin oder ein nahestehender Körper auftritt. Im Sperma, auch dem frisch entleerten, ist dieser Zersetzungsgrad physiologisch vorhanden, und es lässt sich hier das Cholin durch die üblichen Reagentien nachweisen. In den mannigfachsten anderen lecithinhaltigen Körpern und Geweben kann der betreffende Zersetzungsgrad künstlich durch Kochen mit Barytwasser, oder durch die in gleichem Sinne wirkenden bakteriellen Einflüsse, z. B. Fäulniss, herbeigeführt werden. Durch weiteres Fortschreiten der Fäulniss, oder auch ohne diese, einfach im Verlauf mehrerer Tage, zerfällt der fragliche Körper in weitere Produkte, die keine Jodreaktion mehr geben. Die Eiweissarmuth des Spermas unterstützt anscheinend das Eintreten der Jodreaktion, während in anderen Flüssigkeiten, Eiter, Sputum, Milch,

Organsäften, der hohe Eiweissgehalt die Reaktion eher zurückhält. Frisches Sperma und trockene Spermaflecken, selbst solche älteren Datums, geben stets positive Reaktion. Faules Sperma, bezw. ältere Spermalösungen, selbst nicht gefaulte, geben keine oder nur schwache Reaktion. Testikelsaft und Samenblaseninhalte geben keine, Prostata-saft wechselnde Reaktion. Leichenorgane, Hirn, Thymus, Milz, Niere, Leber, Schilddrüse, geben die Reaktion manchmal schon kurz nach dem Tode. Sputum, Eiter, Fett geben keine Reaktion, wohl aber nach dem Kochen mit Barytwasser.

Ferner können die mannigfachsten Gegenstände ausserhalb des thierischen Körpers theils direkt, z. B. Gerste, Pilze, theils im zersetzten Zustand, wie Butter, Eier etc. die Reaktion geben. In dieser Beziehung erscheinen namentlich Butter, Eier und pflanzliche Gewebe bedeutungsvoll, weil sie für Flecken in Kleidern etc. stets mit in Frage kommen. Es ist aber zu Gunsten der Reaktion zu bemerken, dass nach den bisherigen Erfahrungen anderweitige Flecken die Reaktion ohne besondere Vorbereitungen nicht gegeben haben. Die Jodkrystallreaktion stellt lediglich eine Gruppenreaktion dar, die durch Zersetzungsprodukte von einem im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Körper, dem Lecithin, verursacht wird. Dem Texte sind zwei Mikrophotogramme von Jodkrystallen beigegeben.

C. Mai.

H. Struve: Zur Bedeutung der Florence'schen Reaktion. — Zeitschr. anal. Chem. 1900, **39**, 1–8.

Im Anschluss an analoge Untersuchungsergebnisse früherer Autoren hat Verf. festgestellt, dass der Florence'schen Jodkaliumreaktion ein spezifischer Charakter für die Auffindung von Spermaflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nicht zukommt. Die charakteristische Krystallbildung tritt vielmehr bei allen Substanzen ein, die Lecithin oder richtiger Cholin in irgend einer Verbindung enthalten. Die Bedeutung der Reaktion ist dahin zu erweitern, dass sie allen jenen Stoffwechselprodukten zukommt, die zur Gruppe des Cholins gehören, wie Cholin, Betaïn, Neurin, Muskarin, Amanitin, Sinalbin, Sinigrin u. s. w.

Die Reaktion wird wie folgt ausgeführt: Man behandelt die zu prüfende Substanz mit Wasser, verdampft einige Tropfen des Auszuges auf einem Objektträger bei 100°, versetzt mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (6 Jodkalium, 2 Jod in 100 Wasser) und bringt nach Auflegen des Deckglases bei 70-facher Vergrösserung unter das Mikroskop. Bei Gegenwart einer cholinartigen Substanz zeigen sich dann nach einigen Augenblicken braunschwarz gefärbte, feine Krystalle. In manchen Fällen ist es nöthig, den Versuch unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure zu wiederholen. Menschliche und thierische Samenflüssigkeit giebt selbst bei minimalen Mengen die deutlichsten Krystalle; aus Nasenschleim oder Auswurf entstehen sie erst nach Salzsäurezusatz. Verf. konnte nach diesem Verfahren in den verschiedensten Pflanzentheilen etc. die Gegenwart von Cholin feststellen, auch zeigte er, dass cholinartige Körper einen Bestandtheil aller natürlichen Weine bilden. Ueber die Natur der Krystalle ist wegen deren ausserordentlich leichter Zersetzlichkeit nichts Näheres bekannt.

C. Mai.

Butter, Speisefette und Oele.

J. Freundlich: Ein Beitrag zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1014.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren nach der Methode von Delican kann deshalb nie mit absoluter Genauigkeit ausgeführt werden, weil es

schwer ist, den Zeitpunkt der am Rande des Proberöhrchen beginnenden Krystallisation festzuhalten, in welchem Augenblick bekanntlich die Temperatur abgelesen werden soll. Verf. schlägt, nachdem er die Ungenauigkeiten der Delican'schen Methode an Beispielen nachweist, folgendes Verfahren vor: Das Rühren mit dem Thermometer beginnt bei einer möglichst tief zu wählenden Temperatur, welche aber sicher über dem Erstarrungspunkt liegt, was man aus der in der Umgebung der Thermometerkugel noch vollständig klaren Masse entnehmen kann. Nun wird ganz kurz etwa je zweimal nach rechts und links gerührt, hierauf das Thermometer in den Ruhezustand verbracht. Man beobachtet dann das Verhalten des Quecksilbers; es sinkt. Nach wenigen Sekunden wird abermals in der angegebenen Art gerührt, innegehalten, der Quecksilberfaden neuerdings ins Auge gefasst, wieder gerührt u. s. w. Schliesslich sinkt das Quecksilber ganz langsam, man nähert sich dem Erstarrungspunkt. In dem Augenblicke, wo das Quecksilberniveau auf demselben Punkt der Skala zu stehen scheint, oder dies durch etwa 30–40 Sekunden wirklich thut, rührt man etwas länger — im Ganzen 15- bis 25-mal — und betrachtet das Verhalten des Quecksilbers. Während des Rührens sinkt die Temperatur, um im Ruhestande des Thermometers sofort zu steigen, bis zu dem höchsten Punkt, bei welchem das Quecksilber 3–5 Minuten verharret. Das ist der Erstarrungspunkt. Bei dieser Arbeitsweise hört man mit dem Rühren sicher schon bei einer Temperatur auf, die um sehr wenige Zehntel von dem wirklichen Erstarrungspunkt entfernt ist. Man vermeidet den Fehler des zu langen Rührens bis zu einer Temperatur, von welcher aus der Erstarrungspunkt nicht mehr erreicht werden kann.

A. Hasterlik.

J. Lewkowitsch: Die Theorie der Verseifung. — Journ. Chem. Soc. London 1899, 15, 190; Chem. Centrbl. 1899, II, 1099.

Verf. zeigt, dass die Ansicht über die Verseifungstheorie, nach welcher die Hydrolyse der Triglyceride als eine tetramolekulare Reaktion angenommen wird, verlassen werden muss zu Gunsten der Geitel'schen Theorie, welche die Reaktion als bimolekular betrachtet. Ist dies so, so müssten die Diglyceride und Monoglyceride in theilweise verseiften Fetten vorkommen. Verf. beweist ihre Gegenwart durch Acetilirung der intermediären Produkte, welche von Glycerin befreit sind, und zeigt, dass die Acetilirungsprodukte erhebliche Acetylwerthe zeigen, welche mit dem Fortschritt der Verseifung steigen und fallen. Zur Bestätigung wurden auch die Mengen der unlöslichen Fettsäuren in den Acetylprodukten bestimmt und ebenso die Verseifungswerthe. Die bei beiden Versuchsreihen erhaltenen Kurven stimmen befriedigend überein.

A. Hasterlik.

W. Fahrion: Ueber die „innere Verseifungszahl“. — Zeitschr. angew. Chem. 1899, 1221.

Im Jahrbuch der Chemie für 1898 S. 395 wendet sich Lewkowitsch gegen die vom Verf. vorgeschlagene Konstante, weil man von einer Verseifungszahl von Säuren nicht sprechen könne, demnach ein anderer Ausdruck — vielleicht „Sättigungszahl“ — passender wäre. Diese Bemängelung beruht entschieden auf einer irrthümlichen Auffassung. Nach der Definition des Verf.'s ist die innere Verseifungszahl diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen nicht flüchtigen und nicht oxydirten Fettsäuren nothwendig sind. Die Gesamtverseifungszahl ist diejenige Zahl, welche angiebt, wie viel Milligramme Kalihydrat zur Sättigung der gesamten in 1 g Fett enthaltenen Säuren noth-

wendig sind. Die innere Verseifungszahl ist kleiner als die Gesamtverseifungszahl und zwar um diejenige Anzahl von Milligramm Kalihydrat, welche zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen flüchtigen und oxydirten Fettsäuren nothwendig sind. Die Differenz ist im Allgemeinen eine geringe; sie wird bei Butterfett, welches viel flüchtige Säuren enthält, oder geblasenen Oelen mit viel oxydirten Fettsäuren beträchtlicher.

A. Hasterlik.

Parker C. Mac. Ihiney: Die Bestimmung der Bromabsorption von Oelen.
— Journ. Americ. Chem. Soc. 1899, **21**, 1084—1089; Chem. Centrbl. 1900, I, 377.

Zur Bestimmung der Bromadditions- und Substitutionszahl bedarf es keiner längeren Einwirkung des Broms auf die Fette und Harze. Diese Absorption erfolgt vielmehr augenblicklich, wenn doppelt soviel Brom, als die Theorie erfordert, zur Anwendung kommt. Es genügt daher, die Bromlösung 1—2 Minuten auf das zu untersuchende Fett einwirken zu lassen. Wie weit die Einwirkungsdauer die Bromsubstitutionszahl beeinflusst, soll noch genau untersucht werden. Eine weitere Modifikation der Methode besteht darin, dass die Bestimmung der Bromsubstitutionszahl jetzt auf jodometrischem Wege ausgeführt wird (Verfahren von Schweitzer und Lungwitz). Nach Beendigung der Titration des überschüssigen, nicht absorbierten Broms durch Jodkalium und Thiosulfat setzt man 5 ccm einer 2%-igen Kaliumjodatlösung hinzu und titrirt das freigemachte Jod von Neuem. Der Wirkungswerth der Tetrachlorkohlenstoffbromlösung wird durch einen blinden Versuch ermittelt und ausserdem der Tetrachlorkohlenstoff, die Jodkalium- und Kaliumjodatlösung auf ihren etwaigen Säuregehalt geprüft.

A. Hasterlik.

L. Marchlewski: Gossypol, ein Bestandtheil der Baumwollsam. — Journ. prakt. Chem. 1899, [N. F.] **60**, 84–90.

Bei der Reinigung des Baumwollsamensöles mit Natronlauge geht in diese neben Fettsäuren und Oxydationsprodukten ein phenolartiger Körper das Gossypol $C_{13}H_{14}O_4$ (? oder $C_{32}H_{34}O_{10}$) = $C_{13}H_{12}O_2(OH)_2$. Die Reindarstellung erfolgt durch häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig und darauffolgendes Fällen der alkoholischen Lösung mit Essigsäure von 50%. Goldschimmernde Schüppchen, mikroskopisch platte Prismen vom Schmelzpunkt 188°. In organischen Mitteln löslich, in Wasser unlöslich, konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe. Die alkalische Lösung ist erst gelb, oxydirt sich aber schnell unter Violettfärbung, die allmählich verblasst. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden reduziert. Brom und Salpetersäure wirken substituierend und oxydierend. Die Produkte der vorsichtigen Oxydation besitzen Färbekraft, sehr schwache auch das Gossypol selbst, welches auch als Beize zu wirken vermag. Acetat und Benzoat sind in organischen Mitteln löslich, und bilden unkrystallinische Pulver. Das Gossypol ist kein Glykosid und enthält keine Oxalkylgruppen. Die Bleiverbindung ($C_{13}H_{12}O_4Pb$) ist ein unlöslicher Niederschlag, der durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird. *A. Hasterlik.*

H. Kreis und E. Rudin: Zum Nachweise des Phytosterins und Cholesterins in Fetten. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 986.

In einer früheren Mittheilung hat der eine der beiden Verff. eine Modifikation der Bömer'schen Methode gegeben, mit deren Hilfe die grossen Aethermengen umgegangen wurden, welche die Bömer'sche Methode ein wenig unhandlich machen. Es hatte sich gezeigt, dass, wenn man aus einem verseiften Fett in wässriger Lösung

die Kalkseife abscheidet, Phytosterin und Cholesterin in der Kalkseife bleiben und aus dieser durch Auskochen mit Alkohol gewonnen werden können. Die Methode der Verff. hat bei ihrer Nachprüfung durch andere Forscher keine erfreuliche Beurtheilung gefunden. Es lag daher nahe, die Methode nochmals nachzuprüfen und insbesondere den Punkt zu finden, der an den mangelhaften Ausbeuten an Phytosterin und Cholesterin die Schuld trägt. Zunächst wurde nachgewiesen, dass in dem Filtrat der Kalkseife sich keine wägbaren Mengen der zu isolirenden Produkte befinden, sie mussten also in der Kalkseife geblieben sein. Diese Vermuthung wurde auch thatsächlich experimentell bestätigt und auf Grund dieser Ergebnisse die früher angegebene Methode, wie folgt, abgeändert: Die Verseifung von 50 g Fett erfolgt wie früher mit 125 ccm 95%-igem Alkohol und 40 ccm 25%-iger Natronlauge. Nachdem der Alkohol verdampft ist, löst man die Seife in 500 ccm kochendem Wasser und fällt sofort die Kalkseifen durch Zusatz von 100–200 ccm 10%-iger wässriger Chlorkaliumlösung. Nach Abkühlung wird durch ein Baumwolltuch filtrirt, abgepresst und die fein gepulverte Kalkseife mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Theile Alkohol und Aether während einer Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Es wird dann über Filtrirpapier abgesaugt, mit 50 ccm Alkohol und Aether nachgewaschen, der Aether abdestillirt und sodann nach Zusatz von 3 ccm 40%-iger Natronlauge zur Trockene eingedampft. Dabei hat es sich als zweckmässig erwiesen, vor dem Eintrocknen ca. 20 g Quarzsand zuzugeben und das Ganze unter Rühren auf dem Wasserbade zur Trockene zu bringen. Nach einstündigem Trocknen im Trockenschrank wird der Rückstand während 1 Stunde im Soxhlet-Apparat mit Aether extrahirt und der beim Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Aetherrückstände aus Butter und Cottonöl sind schwach gelb gefärbt, während bei der Extraktion der Kalkseifen im Soxhlet-Apparat mit Alkohol allein farblose Rückstände erhalten werden. *A. Hasterlik.*

G. Halphen: Beitrag zur industriellen Analyse der Fettstoffe. — Rev. Phys. Chim. 1899, **3**, 295; Chem.-Ztg. 1899, **23**, Rep. 224.

1. Bestimmung des unverseifbaren Theiles. Man nimmt 5–10 g Substanz und löst dieselbe in ungefähr dem 10-fachen Volumen Schwefelkohlenstoff. Danach lässt man tropfenweise zweimal soviel Schwefelsäure von 66° Bé unter jedesmaligem Umrühren zufließen, als man Substanz genommen hat und kühlt durch kaltes Wasser so, dass die Temperatur nicht über 20–25° steigt. Hierauf giebt man Alles in einen Scheidetrichter, spült mit wenig Schwefelkohlenstoff nach und, nachdem sich 2 Schichten gebildet haben, entfernt man die schwerere. Die Schwefelkohlenstofflösung schüttelt man mit etwas Thierkohle. Nach dem Filtriren destillirt man den Schwefelkohlenstoff ab. Der Rückstand wird gewogen.

2. Bestimmung der freien Säure. Man löst die Substanz in dem 4–5-fachen Volumen Amylalkohol, fügt einige Tropfen Phenolphthalein hinzu und lässt eine titrirte Natronlösung in 90–95 %-igem Aethylalkohol zufließen. *A. Hasterlik.*

A. Schmid: Prüfung der Fette auf Verdorbenheit. — Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1899, **37**, 452–456 und 464–467.

Verf. giebt einen Ueberblick über die Ergebnisse der bis jetzt über obiges Thema publizirten Arbeiten, welche eine vollständige Klärung der Frage: Wann ist ein Fett ranzig? nicht herbeigeführt haben. Eigene Untersuchungen ranziger Fette führten Verf. zu der Vermuthung, dass in ranzigen Fetten Aldehyde und Ketone vorhanden sein konnten. Es konnte auch thatsächlich in allen nach der Sinnenprüfung

ranzigen Fetten eine mehr oder weniger starke Aldehydreaktion beobachtet werden, während frische Fette bzw. deren Destillate keine Aldehydreaktion zeigten. Nach den bisher gemachten Erfahrungen, scheint es schon jetzt für die Praxis geboten, bei der Untersuchung der Fette auf Ranzigkeit eine Prüfung hinsichtlich des Aldehydgehaltes vorzunehmen. Ein Ausbleiben einer Aldehydreaktion ist ein Beweis dafür, dass ein Fett nicht ranzig ist, eine starke Aldehydreaktion zeigt, dass das Fett ranzig ist oder wenigstens überhitzt wurde. Zum Nachweis der Aldehyde gebraucht Verf. das salzsaure Metaphenylendiamin, ferner fuchsinschweflige Säure und ammoniakalische Silberlösung. Letzteres ist das empfindlichste Reagens; es wird hergestellt durch Mischen einer 10%-igen Lösung von Silbernitrat in Ammoniak vom spez. Gew. 0,92 und dem gleichen Volumen 10%-iger Natronlauge. Die Reaktion tritt allmählich ein, eine Erwärmung ist unnöthig. Diese Reaktion ist jedoch wegen ihrer grossen Empfindlichkeit weniger empfehlenswerth; besser ist die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure. Dieses Reagens wird hergestellt durch Mischen einer 1%-igen Lösung von schwefliger Säure mit dem gleichen Volumen einer Fuchsinlösung 1:1000. Um über die Verdorbenheit der Fette ein möglichst grosses Material zur Verfügung zu haben, empfiehlt Verf. die Prüfung der Fette in folgender Weise auszuführen. 1. Bestimmung des Säuregrades. 2. Prüfung auf Gehalt an Aldehyden nach der vom Verf. vorgeschlagenen Methode. 3. Bestimmung des Gehaltes an Oxyfettsäuren nach Benedickt und Ulzer. 4. Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren und Estern der flüchtigen Fettsäuren nach Amthor. 5. Prüfung auf Schimmelpilze. *A. Hasterlik.*

J. Werder: Zur Fettbestimmung in Butter nach Dr. N. Gerber's acidbutyrometrischem Verfahren. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 1028.

Nach den Verordnungen verschiedener schweizerischer Kantone muss der Minimalgehalt von Butterfett in Butter 82% betragen. Um die Durchführung dieser Verordnung zu kontrolliren, war eine ebenso genaue wie rasche Fettbestimmungsmethode nothwendig. Dass eine Extraktionsmethode diese Anforderungen nicht erfüllen werde, war vorauszusehen. Es war sonach sehr zu begrüßen, als Gerber im Jahre 1896 ein Verfahren zur acidbutyrometrischen Fettbestimmung in der Butter veröffentlichte. Zur Ausführung dieses Verfahrens wurden beiderseitig offene Butyrometer vorgeschrieben, deren oberes Ende mit einem gewöhnlichen, deren unteres Ende mit einem durchbohrten, ein Glasbecherchen von ca. 1 ccm Inhalt tragenden, Kautschukpfropfen verschlossen werden kann. Von einer Durchschnittsprobe wird ein Theil in das Becherchen abgewogen, dieses sammt Inhalt mit dem Pfropfen in das Butyrometer eingeschoben und durch die obere Butyrometeröffnung mit 12 ccm kaltem Wasser, 1 ccm Amylalkohol und 6,5 ccm Schwefelsäure überschichtet. Die Resultate, welche Verf. nach dieser Methode erhielt, waren jedoch sehr unbefriedigende. Statt zweier vollständig und scharf getrennter Schichten wurden drei erhalten. Aber selbst wenn bloß zwei Schichten erhalten wurden, gab die Ablesung der Amylalkoholfettschicht keine brauchbaren Zahlen. Gerber hat sodann sein Verfahren dahin abgeändert, dass 5 g Substanz statt 1 g genommen wird, der Wasserzusatz wegfällt und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,50) verwendet werden. Diese Abänderung hat auch eine neue Form von Butyrometern hervorgerufen. Verf. veröffentlicht eine Reihe von Bestimmungen nach dem modifizirten Verfahren von Gerber und dem gewichtsanalytischen. Aus den Resultaten ist zu ersehen, dass die Differenzen meist Bruchtheile von Prozenten ausmachen; für Handelsanalysen ist diese

Genauigkeit aber vollständig hinreichend. Die Methode verdient allgemein in die Laboratoriumspraxis eingeführt zu werden.

A. Hasterlik.

Partheil: Ueber die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung. — Apoth.-Ztg. 1899, 14, 587.

Refraktometrische Untersuchungen chemisch reiner Triglyceride sind bis heute noch nicht veröffentlicht worden. Verf. hat solche in Gemeinschaft mit v. Velsen ausgeführt. Es wurden zunächst von Triglyceriden gesättigter Fettsäuren das Acetin, Butyrin, Laurin, Palmitin und Stearin, ausserdem das Olein dargestellt. Die berechneten Werthe stimmten, wie aus den folgenden Angaben ersichtlich ist, mit den beobachteten hinlänglich überein. Es wurde

	Gefunden:	Berechnet:
Acetin	81,3	80,91
Butyrin	127,2	126,8
Laurin	311,9	310,4
Palmitin	401,8	402,2
Stearin	449,6	448,1

Nimmt man für Naturbutter 25,7 und 38 als die äussersten für die Jodzahl beobachteten Werthe an und berechnet diese Jodzahlen auf Procente der Butter an Olein, so ergibt sich ein Oleingehalt, der zwischen 29,81 und 44,08 % Olein schwankt. Die Schwankungsgrenze beträgt rund 15 %. Setzt man ferner als äusserste Grenzen, welche für die Reichert-Meissl'sche Zahl beobachtet sind, 19 und 34, so entspräche das, auf Tributyrin umgerechnet, 1,9 — 3,4 % Butyrin in der Butter, also eine Schwankung im Maximum von 1,5 %. Thatsächlich wird die zur Beobachtung kommende Schwankung erheblich kleiner sein, weil noch andere Triglyceride flüchtiger Fettsäuren vorhanden sind.

Der Versuch zeigte, dass, wenn man einem Gemische gleicher Theile von Palmitin und Stearin 31,5 % Olein zusetzt, es eines Zusatzes von 11,5 % Butyrin bedarf, um die ursprüngliche Refraktion des Palmitin-Stearin-Gemisches wieder zu erzielen. Es muss demnach mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeige beobachtet werden. Hinsichtlich der Verwendbarkeit zur Vorprüfung von Butter und Margarine haben die Untersuchungen nichts ergeben, was die Anwendung als irrationell erkennen liesse.

A. Hasterlik.

Pouret: Kryoskopie der Butter und der Margarine. — Bull. Soc. Chim. 1899, [3], 21—22, 738—740.

Der Verf. erhielt bei der Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung im Raoult'schen Apparat für Butter ein mittleres Molekulargewicht von 640 und für Margarine ein solches von 840. Die aus dem Kokosöl hergestellte sogenannte „Vegetaline“ gab der Butter nahe stehende Zahlen. Ein Gehalt von 15 % Margarine in einer Butter erhöht die Molekulargewichtszahl um 30—35 über die bei Butter beobachteten Maximalzahlen.

A. Hebebrand.

P. Vieth: Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren. — Milch-Ztg. 1899, 28, 785—87.

Man hat anfänglich die niedrigste Reichert-Meissl'sche Zahl für reines Butterfett auf 25 festgesetzt, jedoch bald gefunden, dass reines Butterfett recht häufig niedrigere Zahlen aufweisen kann und dass der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren mit der Fütterung, Stallhaltung etc. zusammenhängt. Es sind nun nach dieser Richtung hin, so viel

Versuche angestellt und deren Ergebnisse veröffentlicht worden, dass man annehmen könnte, dass Nahrungsmittelchemiker eine Butter nicht als verfälscht erklären, blos weil sie eine unter 25 liegende Reichert-Meissl'sche Zahl aufweise. Ein Fall, wonach Butter mit der Reichert-Meissl'schen Zahl 22,5 als verfälscht beanstandet worden war, veranlasste Verf. 4 Molkereien zu einer monatlich zweimal erfolgten Buttersendung zu bewegen, und gelangte auf diese Weise ein reiches und einwandfreies Material zur Untersuchung. Bei allen 4 Molkereien sank die Reichert-Meissl'sche Zahl im Herbst unter 25, sie erreichte sogar bei zwei Betrieben die Zahl 22,8. Die Laktationsperiode ist auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren von Einfluss, ein Vorschreiten der Laktationsperiode steht zweifellos mit dem Rückgang der flüchtigen Fettsäuren im Zusammenhange, für die Mitwirkung anderer Umstände haben sich sichere Anhaltspunkte nicht ergeben.

A. Hasterlik.

W. G. Indemans: Chemische Untersuchungen von Butter und von Fettarten, welche als Buttersurrogate gebraucht werden. — Nederl. Tijdsch. Pharm. Toxic. 11, 199; Chem. Centralbl. 1899, II, 495.

Bei der Untersuchung von Butter und Surrogaten derselben kommt es auf folgende Punkte an: 1. Die Anzahl Moleküle in einer gewissen Menge Fett. 2. Den Gehalt an Olein. 3. Die Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser. Punkt 1 kommt zum Ausdruck in der Dichte und im spec. Leitungsvermögen, der Verseifungszahl, der Refraktometerzahl und der kritischen Lösungstemperatur. Die Hübl'sche und Asboth'sche Zahl hängen von Punkt 2 ab. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von 1 und 2. Reichert-Meissl'sche und Hehner'sche Zahl von 3. Butterfett wird hinsichtlich der Anzahl Moleküle und des geringen Gehalts an Olein von Kokosfett übertroffen, ebenso hinsichtlich der Dichte und des elektrischen Leitungsvermögens, der Refraktometerzahl etc. Was die Butter dagegen von anderen Fetten unterscheidet, ist der hohe Gehalt an in Wasser löslichen Fettsäuren. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren variiert bei der Butter mit der Jahreszeit. Im März, April, Mai ist er höher als in den übrigen Monaten.

A. Hasterlik.

A. Ruffin: Ueber die Veränderungen der Butterkonstanten unter dem Einfluss des Futters. — Annal. chim. anal. 1899, 4, 383—385.

Verf. veröffentlicht im Hinweis auf die Arbeiten von Baumert und Falke (Diese Zeitschrift 1898, 1, 665) die Resultate seiner Untersuchungen, welche den Einfluss des Futters auf die Konstanten bei der Butteruntersuchung ausüben:

Art des Futters	Refraktion	Köttstörfer'sche Zahl	Reichert-Meissl'sche Zahl
Heu, Luzerne	30,0—33,0	224—232	27,6—34,9
Baumwollsamenkuchen	28,5—30,0	222—228	26,4—29,0
Desgl. und gewöhnliches Futter . .	29,5—30,0	221—229	28,4—30,0
Erdnusskuchen	30,0—31,0	225—228	26,9—29,0
Desgl. und gewöhnliches Futter . .	28,0—30,0	221,9—229	28,0—32,0
Kokosnusskuchen	32,0—33,0	231—240	28,5—31,0

Bei der Untersuchung der Butter ist immer zu beachten, ob Butter zur Analyse gelangt, welche ein Durchschnittsprodukt von verschiedenen Fütterungsweisen darstellt.

A. Hasterlik.

W. Lawrence Gadd: Bemerkungen über Butteruntersuchung. — Chem. News 1899, 80, 113; Chem. Centralbl. 1899, II, 848.

Bei der Bestimmung der zur Neutralisation der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes verbrauchten Kubikcentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali der Reichert'schen Zahl, kann die Beschaffenheit der zur Verseifung benutzten alkoholischen Lauge eine erhebliche Fehlerquelle bilden. Mit einer frisch bereiteten Lauge wurden für 2,5 g Fett die Zahlen 12,2–14 erhalten, mit der gleichen Lauge, nachdem sie drei Wochen ohne besondere Sorgfalt verschlossen dagestanden hatte, an demselben Butterfett die Zahlen 19,3 und 20,6. Benutzte man zur Verseifung dagegen frisch über Aetzkali destillirten Alkohol und 1 g Aetzkali in Substanz, so waren die mit demselben Fette erhaltenen Zahlen konstant 15,6–16,3 meist 16,1 und blieben es auch, nachdem das Fett mehrere Wochen gestanden hatte.

A. Hasterlik.

Randolph Bolling: Die Haltbarmachung der Hübl'schen Lösung. — Amer. Chem. Journ. 1899, 22, 213–214.

Verf. beschäftigt sich mit der Veränderlichkeit des Titors der Hübl'schen Jodlösung. Die Lösung wurde dargestellt durch Lösung von 30 g Quecksilberchlorid und 25 g Jod in einem Liter 91 % -igem Alkohol bezw. absolutem Alkohol. Die Versuche wurden variirt und das Reagens sowohl im Tageslicht als im Dunkeln aufbewahrt. Aus einer Reihe von Versuchen zieht Verf. den Schluss, dass eine Aenderung des Titors der Hübl'schen Lösung ununterbrochen stattfindet, dass sie jedoch geringer wird, wenn man zur Lösung der Reagentien absoluten Alkohol verwendet und die Lösung im Dunkeln aufbewahrt.

A. Hasterlik.

Josef Hanuš: Ueber Butter und einige Veränderungen derselben. — Listy chemické 1899, 23, 27, 67; Chem. Ztg. 1899, 23, Rep. 257. Vergl. auch die Originalmittheilung des Verf.'s in dieser Zeitschrift 1900, 3, 324–328.

Um eine Uebersicht über die Qualität der verschiedenen in Prag als Gebirgs-, Hohenelber- etc. Butter verkauften Buttersorten zu gewinnen, untersuchte der Verf. eine Reihe (25) von denselben und fand folgende Resultate: Säurezahl der ungeschmolzenen Butter 2,56–20,82, der geschmolzenen 2,57–20,18. Reichert-Meissl'sche Zahl 24,03–31,57 (durchschnittlich 26,69). Verseifungszahl 223,0–235,3 (227,4). Hehner'sche Zahl 85,26–92,34 (87,9), Jodzahl 29,6–43,36 (36,05), Wasser 11,02–29,71 %, Asche 0,09 bis 0,18 % sammt Kochsalz — 1,82 %, Fett 64,66–85,34 %. Milchzucker und Kasein 1,94 bis 6,39 %, spec. Gew. bei 100° 0,867–0,868. 30 Procent der untersuchten Butterproben wären nach den deutschen Normen beanstandet worden und zwar wegen der hohen Säurezahl und des Wassergehaltes (über 15 %). Der Aschengehalt ist im Vergleiche mit anderen in der Litteratur angeführten Daten sehr niedrig. Bei diesen Untersuchungen prüfte Verf., ob es nicht möglich wäre, aus der Menge der freien flüchtigen Säuren auf den Ranziditätsgrad zu schliessen; zu diesem Zwecke destillirte er 10–20 g Butter mit 50 ccm Wasser im scharfen Wasserdampfstrom so lange, bis er 200 ccm Destillat erhielt. 100 ccm desselben wurden mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge titrirt (Phenolphthalein als Indikator). Dadurch ist der Verf. zu ähnlichen negativen Ergebnissen gelangt, wie z. B. Thum und Späth. Beim Ranzigwerden zersetzen sich augenscheinlich die Glyceride der höheren unlöslichen Fettsäuren viel schneller als die Glyceride der Säuren von einem niedrigen Molekulargewichte. Durch Einwirkung von Luft und Licht unterliegt das Butterfett folgenden Veränderungen: Die Verseifungszahl und die Säurezahl steigen, die Jodzahl wird niedriger, die Reichert-

Meissl'sche Zahl verändert sich nicht wesentlich. Aus den gewonnenen Daten schliesst Verf., dass durch Einwirkung von Luft die ungesättigten Fettsäuren Laktone bilden. Die der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzte Butter verliert allmählich ihre gelbe Farbe, wird dem Schweineschmalz ähnlich, riecht sehr ranzig, schmeckt talgartig und scharf. Beim Verseifen bildet sich eine braungelbe Seife, die gewöhnliche frische Butter giebt dagegen eine lichte gelbliche Seifenlösung. Eine 4 Monate in einer Blechdose im feuchten Raume aufbewahrte Butterprobe bedeckte sich vollständig mit einer Schicht von Schimmelpilzen (*Mucor*), bekam eine schmutziggelbe Farbe, käseartigen, ranzigen Geruch und talgartigen Geschmack. Die geschmolzene Butter war klar aber dunkelbraun und bildete nach dem Erkalten eine gelbliche Masse. Beim Verseifen bildet sich eine gallertartige, rothbraune, im Wasser lösliche Seife. Die Butter hat durch Schimmelpilze eine wesentlich andere Veränderung erlitten, als durch Luft und Licht. In diesem Falle werden nur die Glyceride der gesättigten Säuren zersetzt, die ungesättigten Fettsäuren verändern sich unbedeutend, die Glyceride der gesättigten Fettsäuren, namentlich der mit niedrigerem Molekulargewicht, wurden augenscheinlich vollständig oxydirt. Bei diesem Processe entstand auch eine geringe Menge von Aldehyden, wahrscheinlich durch Oxydation der Oelsäure. Die Probe von L. Drummel, der die Farbenänderung beim Erwärmen zur Unterscheidung der Butter von Margarine benutzt, erklärt Verf. als unverlässlich; es kommt auch solche Butter vor, die sich auch nach längerem Erwärmen (60–70°) nicht entfärbt; erst nach 24-stündigem Erwärmen wird die Butter allmählich weiss und schmalzartig. Beim Verseifen bildet auch die so veränderte Butter eine braungelbe Seife. *A. Hasterlik.*

Morgenroth: Ueber das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Margarine. — Hygien. Rundschau 1899, 9, 481 und 1121–1135.

Das erwiesene Vorkommen der Tuberkelbacillen in der Butter lenkte naturgemäss die Aufmerksamkeit auch auf die Margarine. Da bei Herstellung derselben eine Wärme von 45° nicht überschritten wird, ferner ein Durchkneten mit Milch erfolgt, für deren Güte absolut keine Garantie geleistet wird, so erschien es nicht ausgeschlossen, dass auch in der Margarine Tuberkelbacillen vorkommen. Die Untersuchung erstreckte sich über 10 Proben Margarine, welche zumeist einer Fabrik entstammten. Die Proben wurden zunächst bei 42–50° geschmolzen — diese Temperatur ist auf die Tuberkelbacillen ohne Einfluss —, das geschmolzene Fett wurde gründlich durchmischt und mit einer Handcentrifuge, mit welcher man über 3000 Umdrehungen in einer Minute machen kann, 5 Minuten lang centrifugirt. Das oberflächliche, noch flüssige gelbe Fett liess sich aus dem Röhrchen leicht abgiessen, so dass ein zum grösseren Theil käsiger, zum kleineren wässriger aussehender Rest zurückblieb. Dieser wurde mit sterilem Wasser aufgeschwemmt und von der Aufschwemmung wurden Meerschweinchen mehrere Kubikcentimeter in die Bauchhöhle gespritzt. Es wurden stets 4 Thiere mit derselben Probe geimpft. Auf diese Weise wurde der Nachweis geführt, dass von 10 zuerst untersuchten Proben 8 mit echten lebenden Tuberkelbacillen inficirt in den Handel gebracht wurden. Die Tuberkelbacillen gelangen zweifellos durch die Milch in die Margarine. Es wird natürlich die billigste Magermilch verwendet, welche, weil sie den Centrifugenrest der Vollmilch zum grössten Theil darstellt, sehr bakterienreich sein muss. Als zweite Quelle der, in die Kunstbutter übertragenen Tuberkelbacillen, wird man erkrankte Lymphdrüsen bezeichnen müssen, welche im Fett eingeschlossen sind. Die Beseitigung der Tuberkelbacillen aus der

Margarine bzw. ihre Fernhaltung aus derselben, hätte durch Pasteurisirung der Ausgangsmaterialien zu geschehen und wird wohl kaum grössere Schwierigkeiten und Kosten bereiten.

A. Hasterlik.

R. Gripenberg: Untersuchungen über Schimmelbildung bei Lagerbutter.
— Milch-Ztg. 1899, 28, 626—28, 644—46 und 662—663.

Die von Finnland nach England ausgeführte Butter verdirbt im Sommer häufig theilweis durch Schimmelbildung an der Innenseite der Fässer und dem zum Einschlagen benutzten Pergamentpapier. Versuche ergaben, dass die Butterpilze, als deren Hauptvertreter *Mucor*, *Penicillium* und *Trichosporium* beobachtet wurden, sowohl auf dem feuchten Fassholz, als in dem aus der Butter sickernnden Serum und auf dem damit durchtränkten Papier gute Existenzbedingungen finden. *Mucor* wird durch einen Kochsalzgehalt von 5%, die anderen erst durch einen solchen von 25% am Wachstum gehindert. Ein Hineinwachsen der Schimmel von aussen durch die Dauben scheint nicht stattzufinden, dagegen wird Pergamentpapier von verschiedener Dicke ziemlich gleich schnell durchwuchert. Da also die Schimmelbildung auf eine Infektion der Fässer und des Inhaltes zurückzuführen ist, so empfiehlt es sich, Fässer und Papier im Dampf zu sterilisiren, die Fässer mit Salz auszuschauern, und während der Füllung die grösstmögliche Sauberkeit und Vorsicht zu beobachten.

A. Speickermann.

E. Dieterich: Schweinefett und Talg, ihre Veränderungen vor dem Ausschmelzen. — Chem. Rev. Fett-, Harz-Ind. 1899, 6, 168.

Wie Verf. ermittelte, hatten Importeure, welche Rindstalg aus Australien einführten und eine Sorte zur Verzollung brachten, welche 28% freie Fettsäure enthielt, behauptet, dass durch Einwirkung der tropischen Hitze beim Transport bis 40% freie Fettsäuren abgespalten werden könnten. Die zur Klarstellung dieser, bisher unbeantworteten Frage nothwendigen Versuche, lieferten nachstehende Resultate: Frühere Arbeiten des Verf.'s in der gleichen Richtung angestellt, hatten ergeben, dass das aus frischem Rohfett ausgeschmolzene Fett jeder Art trotz der längeren Einwirkung einer Temperatur von 30—35° C. verhältnissmässig wenig freie Fettsäure abspaltet, dass dagegen bei den Rohfetten die längere Einwirkung einer Temperatur von 30—35° C. die Abspaltung von Fettsäuren, theilweise in hohem Grade, zur Folge hatte.

Für diese Versuche wurden die Rohfette auf der Fleischhackmaschine fein gemahlen, wodurch ein Zerreißen der Fettzellen erzielt wurde. Auf diese Fettmassen wurde eine längere Einwirkung höherer Temperaturen veranlasst. Es ergab sich folgendes: Auf die Säurezahlen ist eine längere Einwirkung höherer Temperaturen bei geschmolzenen Fetten, soweit es sich um die Abspaltung von Fettsäuren handelt, von wenig Einfluss, dagegen steigt die Säurezahl bei gemahlenen Fetten ganz ausserordentlich. Keine nennenswerthen Unterschiede ergeben sich für die Jodzahlen. Dagegen sind die Schmelz- und Erstarrungspunkte durch die längere Einwirkung der höheren Temperatur etwas gesunken. Die Refraktometerzahl zeigt bei Schweinefett und bei Hammeltalg keine Veränderungen, ebensowenig bietet die Bestimmung des specifischen Gewichtes irgend welche Anhaltspunkte. Die Wulstprobe nach Soltsien kommt nur bei Schweinefett in Betracht, verliert aber mit der zunehmenden Zersetzung des Fettes das Charakteristische. Auf Grund der angestellten Versuche kann als erwiesen angenommen werden, dass eine Säureabspaltung von 28% nur auf das Ausschmelzen eines verdorbenen Rindstalg, nicht aber auf Verän-

derungen des ausgeschmolzenen Talges, hervorgerufen durch den langen Seetransport in tropischem Klima, zurückgeführt werden kann. Es erübrigte noch durch praktische Versuche festzustellen, welchen Einfluss auf die Zersetzung der Fette die Fermentation besitzt. Man nimmt bekanntlich an, dass in den thierischen Rohfetten die Zersetzung die Folge einer Fermentation ist und erklärt die grössere Haltbarkeit eines ausgeschmolzenen Fettes mit der durch die Erhitzung erfolgten Zerstörung des Ferments, dessen Wirkungswerth von einer Temperatur, welche dem des Blutes nahe steht, abhängig ist. Auch diese, auf breitester Grundlage aufgebauten Versuche führten zu dem Ergebnisse, dass die Abspaltung von freien Fettsäuren bei den rohen unausgeschmolzenen Fetten eine so weitgehende ist, dass derselbe Vorgang bei den ausgeschmolzenen Fetten in gar keinem Verhältniss dazu steht. Bei der Beurtheilung von thierischen Fetten auf ihre Güte wird der Gehalt an freien Fettsäuren deshalb mit in die Wagschale gelegt werden müssen, weil er auf die Behandlung des Rohfettes schliessen lässt. Eine so weitgehende Zersetzung, wie sie das in Rede stehende Fett zeigte, ist demnach nicht eine Folge eines langen Seetransportes, es muss vielmehr angenommen werden, dass nur ein dem Verderben ausgesetztes Rohfett so hohe Procentsätze an freien Fettsäuren auszuscheiden vermag.

A. Hasterlik.

A. Prager: Zur Verfälschung des Schweineschmalzes mit Baumwoll-samenöl. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 416—417.

Verf. bespricht kurz die Verwendbarkeit der Phytosterinprobe für den Nachweis von Pflanzenfetten in Schweineschmalz. Gute Dienste leistet auch die Probe mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37. Schüttelt man gleiche Volumina mit einander, so tritt bei Anwesenheit von Pflanzenfetten Bräunung ein. Es wäre demnach bei Untersuchung von Schweinefett Folgendes zu berücksichtigen: Liegt die Jodzahl eines Fettes wenig unter der nach den „Vereinbarungen“ obersten Grenze, tritt dagegen auch nur eine der Reaktionen nach Bechi, Welmans oder die mit Salpetersäure ein, so liegt der Verdacht der Verfälschung vor, welche durch die Phytosterinprobe nachzuweisen ist. Liegt die Jodzahl eines Schweinefettes wenig über der Grenzzahl, so kann dieselbe trotzdem noch als reines Fett zu betrachten sein, sobald keine der genannten Reaktionen eintritt, eventuell ist auch hier die Phytosterinprobe entscheidend.

A. Hasterlik.

Mecke: Nachweis von Rohrzucker in Margarine. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, 5, 496—497.

Um der Margarine gewisse Eigenschaften der Naturbutter zu verleihen, werden ihr Rohrzucker und Eigelb beigemischt. Um nun Rohrzucker neben Milchzucker nachzuweisen, verfährt Verf. folgendermaassen: 100 g Margarine werden in einem Mörser mit 60 ccm einer erwärmten schwachen Sodälösung (um Inversion durch Milchsäure zu vermeiden) übergossen, gemischt und in ein Spitzglas gegossen. Letzteres stellt man einige Stunden in warmes Wasser und giesst nach dem Erkalten und Durchbohren der Fettmasse die wässrige Lösung ab, welche man zur Abscheidung des Kaseins mit Citronensäure ansäuert und filtrirt. 25 ccm des Filtrates werden direkt, weitere 25 ccm nach der Inversion mit Citronensäure in bekannter Weise mit Fehling'scher Lösung gefällt. Das bei der Inversion sich abscheidende Albumin kann unberücksichtigt bleiben, weil es sich vollständig in Fehling'scher Lösung löst. Bei der Berechnung des Zuckergehaltes ist zu berücksichtigen, dass Margarine ca. 15 % Wasser enthält.

A. Hasterlik.

P. N. Raikow: Ueber das Vorkommen von chlorhaltigen organischen Verbindungen im Kottonöl und die Nichtexistenz von schwefelhaltigen Verbindungen in demselben. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 769–770 und 802.

Verf. gelang es (diese Zeitschr. 1898, **1**, 642) vermittelt eines Phloroglucin-Vanillin-Gemisches Spuren von Schwefel in organischen Verbindungen nachzuweisen. Es lag nahe, mit Hülfe dieser Reaktion auch den Schwefelgehalt der Oele festzustellen. Thatsächlich gelang es auch im Kottonöl die charakteristische rothe Farbe zu erhalten, es zeigten jedoch weitere Versuche, dass nicht schwefelhaltige sondern chlorhaltige Verbindungen im Kottonöl jene charakteristische Rothfärbung hervorriefen.

Dupont hat aus dem Kottonöl eine schwefelhaltige organische Substanz isolirt. Da nun der Befund des Verf.'s mit dem von Dupont im Widerspruche stand, so untersuchte Verf. 4 Kottonölproben nach dem Dupont'schen Verfahren. Zu diesem Zwecke wurde mehrere Stunden Wasserdampf durch 100 ccm Kottonöl geleitet und das Destillat mit Aether extrahirt. Aus dem Extrakte wurde der Aether verdunstet, worauf ca. $\frac{1}{5}$ ccm Oel zurückblieb. Dasselbe wurde mit reiner Salpetersäure und Kaliumchlorat bis zur vollständigen Zerstörung gekocht, darauf durch ein nasses Filter filtrirt und mit Chlorbaryum geprüft. Es zeigte sich keine Spur von Schwefelsäure; demnach waren die 4 Kottonölproben als schwefelfrei zu erklären. Diese chlorhaltige Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Das untersuchte Oel enthält keine mit überhitztem Wasserdampf flüchtigen, schwefelhaltigen, organischen Verbindungen. Verf. gelang es nicht im Oliven- und Wallnussöl schwefelhaltige oder chlorhaltige Substanzen nachzuweisen, eine Beobachtung, welche mit der von William Fox und G. D. Riddick übereinstimmt. Dagegen konnte in Kolzaöl und im Huile de navette mit Hülfe des Dupont'schen Verfahrens Schwefel nachgewiesen werden. Verf. glaubt auf die Anwesenheit chlorhaltiger Verbindungen im Kottonöl ein Verfahren gründen zu können, um dieses Oel zu identificiren. In einem besonders konstruirten Apparat werden die Oele verbrannt und die Verbrennungsgase in Kalilauge aufgefangen. *A. Hasterlik.*

Varges: Ueber die Ursache der Bechi'schen Reaktion. — Pharm. Centr. 1899, **40**, 706.

Dem Verf. fiel es bei Schmalzuntersuchungen häufig auf, dass der blinde Versuch mit Rapsölmischung (nicht schwefelfrei) und Bechi'scher Silbernitratlösung eine intensiv dunkle Färbung angenommen hatte und dass sich nach einigem Stehen sogar ein geringer Niederschlag gebildet hatte, beruhend auf Bildung von Schwefelsilber, dass dagegen Schmalzproben, die keinen Anhalt zu einer Beanstandung gaben und mit derselben Rapsölmischung und Bechi'schem Reagens versetzt waren, absolut keine Reaktion gaben; demnach muss das Schmalz die Bildung von Schwefelsilber verhindert haben. *A. Hasterlik.*

Alph. van Engelen: Zur Bechi'schen Probe. — Rev. intern. falsif. 1899, **12**, 90; Chem. Centrbl. 1899, II, 147.

Die Bechi'sche Probe, die zunächst nur für den Nachweis von Kottonöl in Olivenöl ausgearbeitet worden ist, wird jetzt auch zum Nachweise von Kottonöl in Schmalz, Margarine und Butter benutzt. Das Reagens wird in der verschiedensten Weise hergestellt, theils als konc. alkoholische Lösung von Silbernitrat, theils unter Zusatz von Aether, mit oder ohne Ansäuern mit Salpetersäure. Milliau benutzt zur Prüfung die abgeschiedenen Fettsäuren. Auch für dieses Verfahren sind zwei Variationen im Gebrauch, indem einmal die abgeschiedenen Fettsäuren mit heissem Wasser bis zum

Ausbleiben einer saueren Reaktion auf Lackmuspapier gewaschen werden, oder nur in kaltem Wasser. Verf. wollte feststellen, ob bei Fütterung von Kühen mit Baumwollsaatmehl Kottonöl in der Butter nachweisbar ist. Er benutzte vergleichsweise einmal als Reagens eine Lösung von 1 g Silbernitrat in möglichst wenig Wasser, die dann mit 200 ccm absolutem Alkohol versetzt wurde (Reagens 1), oder eine Lösung von 1 g Silbernitrat, 250 ccm 98 %-igem Alkohol, 40 ccm Aether und 0,2 Salpetersäure (Reagens 2). Das zu prüfende Fett wurde in dem gleichen Volumen Amylalkohol gelöst, 1 ccm des Reagenses zugegeben und 15 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Mit dem ersten Reagens gab die fragliche Butter eine Färbung wie ein Kaffee- und Milchgemisch, mit dem zweiten Reagens eine citronengelbe Färbung. Die gleiche Färbung gab eine reine Handelsbutter. Ein frisches Kottonöl gab mit 1 ein Chokoladenbraun, mit 2 ein Hellbraun. Ein 5 Jahre altes Kottonöl gab mit 1 ein gelbliches Braun, mit 2 ein Strohgelb. Olivenöl gab mit beiden ein Strohgelb, Arachis- und Sesamöl mit beiden ein ganz schwaches Rosa. Darauf prüfte Verf. nach Milliau, indem er die abgeschiedenen Fettsäuren, theils nur mit kaltem Wasser, theils mit heissem Wasser auswusch. Die Fettsäuren wurden in ihrem 4-fachen Gewicht 92 %-igen Alkohol gelöst, 1 ccm einer 30 %-igen Silberlösung zugegeben und auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft. Im ersten Falle wurde eine Färbung nicht erreicht, im zweiten Falle zeigte sich eine aschgraue Färbung mit zahlreichen schwarzen Flecken, während Kottonöl hierbei schwarzbraun wurde. Hiernach scheint die Gegenwart freier Mineralsäuren, wie sie bei dem nur kalten Auswaschen unvermeidlich sein dürfte, die Reaktion zu verhindern. Verf. entscheidet die Frage auf Grund seiner Farbenreaktion nicht. Die fraglichen Butterproben hatten eine Reichert-Meissl'sche Zahl 22–24 und eine Hohner'sche Zahl 89–90. *A. Hasterlik.*

P. N. Raikow und N. Tscheweniwanow: Untersuchungen über die Farbenreaktionen von Bechi und Halphen zur Identificirung des Baumwollsaamenöles. — Chem.-Ztg. 1899, **23**, 1025–1028.

Verff. geben in ihrer vorliegenden Mittheilung eine vollständige Uebersicht über die an der ursprünglichen Bechi'schen Vorschrift von verschiedenen Forschern angewendeten Modifikationen, welche sich namentlich auf den Gehalt an freier Salpetersäure beziehen, sowie die Erfolge dieser Aenderungen. Ueber die Entstehungsursache der Bechi'schen Reaktion wurden zahlreiche Versuche ausgeführt, die Resultate dieser interessanten Arbeit sind die folgenden: Vor Allem ist der Meinung, als ob es Kottonöle gäbe, welche die Bechi'sche Reaktion nicht geben, insofern entgegenzutreten, als, falls solche Oele wirklich existiren, dieselben auf künstlichem Wege gegen die Silbernitratprobe inaktivirt worden sind. Nach Wilson soll das Kottonöl seine Eigenschaft, sich mit Silbernitrat zu bräunen, vollständig verlieren, wenn man durch das Oel einige Tage lang Luft durchleitet. Versuche der Verff. haben ergeben, dass auch durch längere Behandlung mit Luft keine Aenderung in der Reaktionsfähigkeit eintritt. Die bei der Bechi'schen Reaktion aktive Substanz ist in Alkohol unlöslich und kann daher aus dem Kottonöl auch mit Alkohol nicht extrahirt werden. Experimentell wurde ferner festgestellt, dass die kleine Menge unverseifbarer Substanz des Kottonöles, die in Alkohol und Aether löslich ist, sich gegen das Bechi'sche Reagens ganz indifferent verhält, während die freien Säuren des Kottonöles die Bechi'sche Reaktion normal zeigen. Diese Thatsache stimmt mit den von Milliau, Tortelli und Ruggeri erhaltenen Resultaten überein, während sie der Behauptung Bechi's, dass die gereinigten freien Säuren des Kottonöles auf das Silbernitrat nicht einwirken, widerspricht.

Das Kottonöl verliert auch seine Aktivität nicht bei einer Behandlung mit gewöhnlichem Wasserdampf, dagegen geht dieselbe verloren, wenn man überhitzten Wasserdampf durchleitet, oder das Oel auf 210—220° erhitzt. Verff. konnten überdies konstatiren, dass die Aktivität des Oeles schon allmählich abnimmt, wenn man dasselbe auf 150° erhitzt. Ganz analog verhält sich das Oel bei der Halphen'schen Reaktion. Weiters wurden Versuche angestellt, um die Bedeutung der freien Salpetersäure und der relativen Menge des Silbernitrats für das Endresultat der Bechi'schen Reaktion zu ermitteln. Die Versuche bewiesen, dass die relative Menge des Silbernitrats bei sonst gleichen Bedingungen das Endresultat der Bechi'schen Reaktion stark beeinflusst. Dieser Einfluss zeigte sich deutlich in allen Fällen, einerlei ob die Prüfung bei Gegenwart oder bei Abwesenheit von Kolzaöl und Salpetersäure stattfand, und ob man reines Olivenöl oder ein Gemisch desselben mit Kottonöl untersucht. Aus den mit Wallnussöl besonders angestellten Versuchen ist zu ersehen, dass mit der Steigerung der relativen Menge des Silbernitrats bei sonst gleichen Umständen die Empfindlichkeit des Oeles gegen Silbernitrat sich sehr stark vermehrt, so dass auch reines Olivenöl und Wallnussöl, wohl in Folge sekundärer Reaktionen, auf die Silberlösung schwach oder stark einwirken. Die Einwirkung ist um so intensiver, je grösser die relative Menge des Silbernitrates ist. Auf eine ungenügende Beachtung der Salpetersäure- und Silbernitratmenge sind demnach die Widersprüche zurückzuführen, welche betreffs der Sicherheit und Empfindlichkeit der Bechi'schen Reaktion entstanden sind. Verff. kommen auf Grund ihrer zahlreichen Versuche zu dem Schlusse, dass von den verschiedenen Modifikationen der Bechi'schen Reaktion diejenige der italienischen „Wissenschaftlichen Kommission“ das sicherste Resultat liefert.

Die Nachprüfung der Halphen'schen Reaktion zeigte auch hier eine grosse Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit der Probe; die von Soltsien gemachte Beobachtung, dass die Halphen'sche Reaktion durch Erhitzen des Gemisches auch im gewöhnlichen Wasserbade stattfindet, hat sich bestätigt. Es zeigte sich sogar die Erscheinung, dass die Reaktion stattfindet, wenn man das Reagensröhrchen, welches das Gemisch von gleichen Theilen Kottonöl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff enthält (derselbe muss 1% Schwefel enthalten), einige Zeit dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Es folgt daraus, dass die Erhitzung bei der Halphen'schen Reaktion nicht eine Bedingung ist, sondern dass dadurch die Reaktion nur beschleunigt wird. Auch zeigten Versuche, dass die Anwesenheit von Amylalkohol keineswegs überflüssig ist; worin aber seine Wirkung besteht, konnte nicht ermittelt werden. Dass sie aber nicht ausschliesslich darin besteht, dass der Alkohol einen Theil des Schwefelkohlenstoffes längere Zeit in dem Gemische zurückhält und ihm dadurch die Möglichkeit verschafft, länger bei hoher Temperatur auf das Oel einzuwirken, beweist der Umstand, dass sein Einfluss auch dann noch bemerkbar ist, wenn die Reaktion in hermetisch verschlossenen Gefässen an der Sonne vor sich geht. Eine schwache Rothfärbung bei der Halphen'schen Reaktion kann unter Umständen auch allein durch Schwefelkohlenstoff hervorgebracht werden; um aber die charakteristische Rothfärbung dieser Reaktion zu erreichen, ist eine gleichzeitige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel erforderlich. Eine Steigerung des Schwefelgehaltes hat sich als nutzlos erwiesen; bei Anwesenheit von unbedeutenden Mengen Kottonöl in einem Oelgemisch wirkte sie sogar störend, indem die Empfindlichkeit der Reaktion abgeschwächt wurde. Auf Grund der Versuche mit der Halphen'schen Reaktion ist sonach zu erklären, dass sie am besten nach der Originalvorschrift ausgeführt wird, jedoch kann man die

Erhitzung ohne Nachtheil, dem Vorschlag von Soltsien entsprechend, im gewöhnlichen Wasserbade vornehmen. In hellen Oelen wird 0,5 % Kottonöl noch sicher nachgewiesen, diese Menge bildet die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion. *A. Hasterlik.*

C. Strzyzowski: Die Halphen'sche Reaktion und ihre Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Baumwollsaamenöl. — Pharm. Post 1899, 23, 736.

Auch die Versuche des Verf.'s haben die Brauchbarkeit der Halphen'schen Reaktion neuerdings bestätigt. Von Interesse ist besonders die Beständigkeit der Reaktion, welche Verf. veranlasste, kolorimetrische Mengenbestimmungsversuche zu machen. Die erzielten Resultate waren keineswegs ungünstige. Im Dunkeln aufbewahrt, hielten sich die charakteristischen Färbungen wochenlang. Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Methode so lange genau bleibt, als nicht Mischungen bezw. Fälschungen mit erhitztem Baumwollsaamenöl vorliegen. Wurde dieses auf 200° erhitzt, so nimmt die Färbung ab und geht bei auf 250° erhitztem Kottonöl bis auf Rothgelb zurück. Grosse Beständigkeit zeigt der bisher unbekannte Träger der Halphen'schen Reaktion gegenüber Thierkohle. Selbst durch 10-stündiges Erhitzen auf 100° konnte derselbe durch Thierkohle nicht entzogen werden. Die Resultate seiner Versuche fasst Verf. in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Halphen'sche Reaktion ist für den Nachweis von Baumwollsaamenöl ganz specifisch. 2. 3 % dieses Oeles können noch mit der Halphen'schen Reaktion im Olivenöl, Sesamöl, Leberthran und Schweineschmalz mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden. 3. Die genannte Reaktion gestattet ausserdem die Menge des Baumwollsaamenöles, insofern dasselbe nicht über 200° erhitzt wurde, kolorimetrisch zu bestimmen. 4. Langsam bis auf 260° erhitztes Baumwollsaamenöl giebt die Reaktion nicht mehr. *A. Hasterlik.*

J. Wauters: Nachweis von Kotton- und Sesamöl in Oelen, Butter, Schweineschmalz. — Bull. Assoc. Belge Chim. 1899, 13, 404—416.

Die vorliegende Veröffentlichung enthält im Wesentlichen eine Nachprüfung der Halphen'schen Reaktion, deren Zuverlässigkeit durch den Verf. eine neue Bestätigung findet. Geringe Mengen von Kottonöl lassen sich im Olivenöl nicht immer mit absoluter Sicherheit nachweisen. Um gefärbte Oele zu entfärben verwandte Verf. eine sehr gut gereinigte Thierkohle bei einer allmählichen Temperatursteigerung bis zu 50° C. Die Reaktion ist proportional der Menge des vorhandenen Kottonöles, aber auch der Erwärmungsdauer. Ein Olivenöl mit Zusatz von 10 % Kottonöl gab die Reaktion sehr rasch, ebenso trat im Verlaufe einer halben Stunde eine Reaktion bei 1 % Kottonöl auf; selbst ein nur ¼ % Kottonöl enthaltendes Olivenöl zeigte nach dreistündigem Erhitzen auf 100° eine deutliche Rosafärbung. Die Prüfung der Reaktion bei Schmalz ergab ebenfalls sehr günstige Resultate. Weitere Versuche über die Anwendbarkeit der Reaktion für Butter und Margarine führten zu der Erkenntniss, dass eine Entfärbung des Fettes mit Hilfe von Thierkohle nöthig ist, ehe man an die Ausführung der Halphen'schen Reaktion schreiten kann. Diese Vorsichtsmaassregel vorausgesetzt, liess sich ein Zusatz von ¼ % Kottonöl in der Butter nachweisen. Es lag die Frage nahe, ob Butter von Kühen, welche mit Baumwollsaamenölkuchen gefüttert wurden, die Halphen'sche Reaktion giebt. Verf. erhielt die Reaktion in allen Fällen, in welchen eine derartige Fütterung vorlag; die Reaktion blieb aus, wo eine Fütterung

mit Baumwollsaamenölkuchen nicht stattgefunden hatte. Von besonderem Interesse ist die hierbei gemachte Beobachtung, dass bei Buttersorten, die mit Kottonöl versetzt worden waren, die unlöslichen Fettsäuren ungetrocknet die Halphen'sche Reaktion scharf zeigten, während dieselbe in bei 100° getrockneten Fettsäuren ausblieb.

Neben diesen Versuchen beschäftigte sich der Verf. mit einer Nachprüfung der Baudouin'schen Reaktion zum Nachweise von Sesamöl in Butter und Margarine. Die schon von anderen Forschern beobachteten Unsicherheiten dieser Reaktion bei Gegenwart gewisser Farbstoffe will Verf. dadurch beseitigt haben, dass er die Fette mit Thierkohle behandelte, wodurch eine Entfärbung künstlich gefärbter Butter und Margarine eintrat. Diese Entfärbung wurde durch eine 5 Minuten andauernde Behandlung erreicht und konnten sodann $\frac{1}{4}$ %-ige Sesamölszusätze mit Hilfe der charakteristischen Färbung nachgewiesen werden. Die Frage, ob mit Sesamölkuchen gefütterte Thiere eine sesamöhlhaltige Butter liefern, konnte Verf. auf Grund seiner Versuche im verneinenden Sinne beantworten.

Die Resultate seiner Versuche fasst Verf. in folgende Schlussätze zusammen:

1. Die Reaktion von Halphen ist der Reaktion nach Bechi vorzuziehen. Sie giebt keine Roth- oder Rosafärbungen mit irgend einem anderen Fett oder Oel als Baumwollsaamenöl.
2. Sie ist empfindlich und lässt einen Zusatz von $\frac{1}{4}$ % noch ermitteln; alte Oele geben die Reaktion ebenfalls.
3. Die Reaktion gewinnt an Sicherheit und Empfindlichkeit, wenn man das Fett in der Wärme mit wirksamer Thierkohle entfärbt.
4. Es ist eine vergleichende Bestimmung der zugesetzten Kottonölmengen möglich.
5. Die bei 100° getrockneten Fettsäuren geben die Reaktion nicht, dagegen tritt die Reaktion bei den nicht getrockneten Fettsäuren ein.
6. Das Kottonöl der Fütterung ist in der Butter nachweisbar, eine Veränderung der chemischen und physikalischen Konstanten findet jedoch nicht statt.
7. Thierkohle absorbiert nicht die farbgebende Substanz des Sesamöles, dagegen die künstlichen Farbstoffe der Butter und Margarine, besonders das Kurkuma. In dem entfärbten Fette sind Zusätze von $\frac{1}{4}$ % Sesamöl nachweisbar.

A. Hasterlik.

F. Breinl: Neue Reaktionen des Sesamöles. — Chem. Ztg. 1899, **23**, 647.

Die Furfurolreaktion des Sesamöles tritt nicht nur unter Mitwirkung von concentrirter Salzsäure ein, sondern auch in Gegenwart anderer wasserentziehender Mittel. Da das Furfurol sich mit Phenolen, aromatischen Aminen, Eiweisskörpern etc. zu Verbindungen vereinigt, welche entweder direkt gefärbt sind, bezw. gefärbte Salze liefern oder durch Oxydation leicht in Farbstoffe übergeführt werden können, so lag die Vermuthung nahe, dass die Bildung der rothgefärbten Verbindung bei der Baudouin'schen Reaktion auf eine Aldehydkondensation zurückzuführen sei. Thatsächlich zeigte eine grosse Zahl aromatischer Aldehyde mit Sesamöl und concentrirter Salzsäure eine deutliche Färbung der Säure. Aus den nach verschiedenen Richtungen hin angestellten Versuchen geht hervor, dass 1. viele Fette beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure allein schon rothe bis bräunliche Färbungen geben, durch welche die Furfurolreaktion eher beeinträchtigt wird, als die mehr bläulichen Töne, welche durch die obengenannten aromatischen Aldehyde hervorgerufen werden, 2. dass die alkoholischen Lösungen dieser Aldehyde sich auch am Licht Monate lang unverändert halten und aus diesem Grunde p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal zum Nachweis von Sesamöl sich besser eignen als Furfurol.

A. Hasterlik.

F. Ulzer: Zur Kenntniss der Kokosfettsäuren. — Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 1899, 6, 203—204.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts der leicht flüchtigen Fettsäuren der Kokosfette und zur Ermittlung der Quantität dieser Fettsäuren in den beiden Kokosfetten Palmin und Kunerol wurde das von Henriques angewendete Verfahren des Abdampfens, Trocknens und Wägens der neutralisirten Seifenlösung benutzt. Das mittlere Molekulargewicht ergab sich für die bei Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl abdestillirten, leichtflüchtigen Fettsäuren bei Palmin zu 123,3, bei Kunerol zu 121,5. Demgemäss konnten die Mengen dieser leichtflüchtigen Fettsäuren bei Palmin zu 2,09 %, bei Kunerol zu 2,02 % berechnet werden. Weitere Untersuchungen lehrten, dass das Kokosfett erheblichere Mengen von Palmitinsäure nicht enthält, dass hingegen der Gehalt der Kokosfettsäuren an Myristinsäure im Gegensatz zu den Angaben von Gorgeys ein beträchtlicher ist. Auch konnte die Gegenwart von Oelsäure, welche bei der Oxydation Dioxystearinsäure liefert, mit Sicherheit nachgewiesen werden. Der Jodzahl nach würde sich der Gehalt des Kokosfettes an Oelsäure zu ca. 10 % berechnen. Demnach enthält das untersuchte Kokosfett ca. 2,32 % Triglyceride leicht flüchtiger Fettsäuren (hauptsächlich Kapronsäure und Kaprilsäure) und ca. 10,45 % Triolein, während der Rest der Hauptmasse nach aus Triaurin und Trimyristin besteht, neben welchen Glyceriden auch etwas von demjenigen der Kaprinsäure zugegen ist. Das Vorkommen von Tripalmitin im Kokosfett ist zweifelhaft.

A. Hasterlik.

D. Kryloff: Ueber die Zusammensetzung des fetten Oeles aus Cedernnüssen. — Chem. News 1899, 80, 113; Chem. Centrbl. 1899, I, 592.

Verf. untersuchte eine fabrikmässig hergestellte Probe von sibirischem Cedernnussöl. Dasselbe stellte eine strohgelbe, dicke Flüssigkeit vor, vom spec. Gew. 0,9326. Bei 20° erstarrt dieselbe. Die Elaïdinprobe zeigt die Anwesenheit einer geringen Menge von Oleïn, die Jodzahl beträgt 149,5—150,5, die Reichert-Meissl'sche Zahl 2,0, die Hehner'sche Zahl 93,33, der Verseifungskoeffizient 191,8 und der Säurekoeffizient 1,09. Die aus dem Öle ausgeschiedenen Säuren geben einen krystallinischen Niederschlag, welcher gereinigt den Schmelzpunkt 63° zeigt und der Elementaranalyse nach Palmitinsäure ist. Das Filtrat wurde mit Kaliumpermanganat behandelt und gab durch fraktionirte Krystallisation: 1. Körper vom Schmelzpunkt 165°, der Analyse nach Tetraoxystearinsäure, welche von A. N. Reformatzky aus Leinöl erhalten wurde. 2. Einen Körper vom Schmelzpunkt 140°, welcher vom Verf. als Dioxystearinsäure angesprochen wird. Somit unterscheidet sich das Öl wenig vom Lein-, Hanf- und anderen fetten Ölen und ähnelt nach der Quantität der ungesättigten Säuren dem Leinöl; auch die Menge der darin enthaltenen Leinölsäure stellt dieses Öl in technischer Hinsicht den trocknenden Ölen gleich.

A. Hasterlik.

Hans Kreis: Zur Kenntniss der Bishop'schen Sesamölreaktion. — Chem. Ztg. 1899, 23, 802—803.

Ambühl zeigte, dass bei der Reaktion nach Baudouin mit einem alten stark ranzigen Sesamöl statt der weinrothen eine indigoblaue Farbe erhalten werde. Verf. machte gelegentlich die gleiche Beobachtung und giebt für die Erscheinung folgende Erklärung: Die beobachtete blaue Farbe ist eine Mischfarbe aus der normalen Rothfärbung nach Baudouin und der von Bishop entdeckten, beim Schütteln alter Sesamöle mit concentrirter Salzsäure (1,19) sich einstellenden Grünfärbung. Diese Grün-

färbung tritt auch ein, wenn man ranzige Fette mit frischem Sesamöl und concentrirter Salzsäure einwirken lässt. So zeigte ein altes Olivenöl mit der Säure allein keine Farbenveränderung, wurde aber dieses Olivenöl mit dem gleichen Volumen eines frischen Sesamöles (das für sich allein mit Salzsäure ebenfalls nicht reagirt) vermischt, so trat Grünfärbung beim Schütteln mit Salzsäure sofort auf. Die gleiche Erscheinung wurde bei einer talgigen Butter und einem alten Schweinefett beobachtet. *A. Hasterlik.*

F. Utz: Sesamöl und Margarine. — Apoth.-Ztg. 1900, 15, 28—29 und 38—39.

Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur.

Patente.

Schmalz-Raffinerie-Aktiengesellschaft vorm. Ernst Røye in Hamburg: Verfahren zur Entfärbung von Schmalz. D.R.P. 105 671 vom 29. März 1898. — Patentbl. 1900, 21, 107.

Zur Entfärbung des Schmalzes wird in dasselbe, nachdem es verflüssigt ist, bei einer Temperatur von 75—80° Chlorcalciumpulver eingeführt. Das Gemisch wird stark durchgearbeitet und alsdann in eine Filterpresse gebracht, mittelst welcher das Chlorcalcium zusammen mit den färbenden Eisensalzen aus dem Gemisch ausgeschieden wird.

Otto Schmidt in Berlin: Verfahren zur Herstellung von Kunstbutter unter Zusatz von gemischten Glyceriden der Fettsäuren. D.R.P. 107 870 vom 27. November 1898. — Patentbl. 1900, 21, 342. (Zusatz zum Patente 102 539 vom 22. April 1898. — Patentbl. 1899, 20, 383).

An Stelle der Glyceride der flüssigen Fettsäuren werden der Margarine gemischte Glyceride zugesetzt, bei welchen die Hydroxyle des Glycerins theils durch die Säureradikale der flüchtigen, theils der höheren Fettsäuren ersetzt wird.

Phil. Schach in Freimersheim bei Alzey: Verfahren zum Emulgiren von Fett und Milch. D.R.P. 106 729 vom 22. Mai 1898. — Patentbl. 1900, 21, 342.

Die Emulsion von Fett und Milch wird dadurch bewirkt, dass die beiden Stoffe getrennt und zwar das Fett in heissem und die Milch in kaltem Zustand einem Centrifugalapparat zugeführt werden. Im letzteren werden sie in einen feinen Strahl vertheilt bezw. in der Weise zerstäubt, dass die beiden Stoffe sich bei dem Aufeinandertreffen innig verbinden, wodurch ein vom Kochgeschmack freies Produkt erzielt wird.

A. Dubuisson in Schaerbeek-les-Bruxelles: Apparat zum Erwärmen und Sterilisiren von Fetten, Butter und dgl. D.R.P. 107 372 vom 28. Januar 1899. — Patentbl. 1900, 21, 342.

Der Apparat besteht aus 2 durch Flanschen zu verbindenden Kasten. In jeden derselben ist ein zickzackförmiges Blech so eingelegt, dass bei der Zusammensetzung der beiden Theile ein Kanal gebildet wird, in welchem die Butter oder das Fett während des Durchfließens erhitzt wird. Ein Aufklappen der beiden Kastenhälften ermöglicht ein leichtes Reinigen des Kanals.

A. Oelker.

Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

Butter, Speisefette und Oele.

Deutsches Reich. Rechtsprechung. Reichsgerichts-Urtheil vom 25. März 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1900, 5, 2*—3*.

In dem Verkauf von aus Milchbutter und Margarine hergestellter Mischbutter als reiner Naturbutter konnte, auch wenn nicht, wie in einem Einzelfalle geschehen war, noch ein besonderer Garantieschein über die Qualität der Waare ausgestellt war, die Vorspiegelung einer