

Kubikzentimeters Chloroform mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Etwa vorhandenes Jod geht hierauf beim Durchschütteln der Flüssigkeit mit rosaroter bis violetter Farbe in das Chloroform über.

Ebenso wird der in Alkohol unlösliche Rückstand¹⁾ unter Zusatz einer entsprechenden Menge Kalilauge verascht und wie oben auf Jod geprüft.

Liefert hierbei der alkohollösliche Teil negative, der unlösliche Teil dagegen positive Reaktion, so kann Blasentangextrakt nicht in Betracht kommen, sondern es liegt vermutlich ein älteres Schilddrüsenpräparat vor. Läßt sich in beiden Teilen Jod nachweisen, so spricht dieser Befund ebenfalls für das Vorhandensein eines Schilddrüsenpräparates; gleichzeitig könnte allerdings auch noch Blasentangextrakt in der Zubereitung enthalten sein, obwohl man beide Mittel nebeneinander kaum zur Anwendung bringen wird. Der Chloridgehalt des Präparates kann jedenfalls in einem solchen Falle einen gewissen Anhalt bieten.

Die Verwendung von Blasentangextrakt ist dagegen in erster Linie anzunehmen, wenn nur im alkohollöslichen Teile Jod nachweisbar ist. Zu berücksichtigen bleibt hierbei allerdings immer noch die Möglichkeit, daß auch ein aus Spaltungsprodukten der Jodeiweißverbindung der Schilddrüse bestehendes Präparat vorliegen könnte. Unter Berücksichtigung des Chloridgehaltes der Zubereitung wird man jedoch meist in der Lage sein, auch diese Frage zu entscheiden.

¹⁾ Falls eine Verreibung des zu untersuchenden Präparates mit Sand erforderlich war, kocht man den Rückstand unter Zusatz von Kalilauge mit Wasser aus.

Referate.

Forense Chemie.

H. Buchtala: Über das Verhalten des Quecksilbers gegenüber dem menschlichen und auch tierischen Organismus bei den üblichen therapeutischen Applikationsarten. Neue Methode für den quantitativen Nachweis des Quecksilbers im Harn und in organischen Geweben. (Zeitschr. physiol. Chem. 1913, **83**, 249—303.) — Verf. hat die sehr zahlreichen, im Prinzip vielfach verschiedenen Verfahren zum Nachweise des Quecksilbers im Harn und in organischen Geweben einer Prüfung unterzogen. Die Abscheidung des Quecksilbers als Sulfid aus dem unveränderten Harn erscheint nicht ratsam, da nicht feststeht, daß es stets in fällbarer Form vorliegt und daß nicht andere normale oder zufällige Bestandteile mit niedergeschlagen werden. Unter den Amalgamierungsmethoden findet sich manche brauchbare, doch ist ein elektrolytisches Verfahren vorzuziehen, wenn es sich unter Vermeidung jeglicher einer quantitativen Bestimmung ungünstigen Maßnahme für eine größere Anzahl von Proben gleichzeitig ausführen läßt. Bei dem Verfahren von A. Schumm (Zeitschr. analyt. Chem. **44**, 73—85) wird Platin von der Anode durch Chlor gelöst und auf die Goldkathode niedergeschlagen. Verf. stellt deshalb eine Kohleanode in eine eisenfreie Tonzelle und schlägt das Quecksilber mit einem Strom von 1—1,25 Ampère und 4—6 Volt auf eine Goldkathode nieder. Dieses Verfahren erwies sich auch bei Anwesenheit von Jodkalium brauchbar. — Über die Ausscheidungsgröße bei verschiedenartiger Einführung in den Organismus angestellte Versuche führten zu folgenden Ergeb-

nissen: Die Haut ist imstande, auch nicht flüchtige Quecksilberverbindungen (Kalomel) in ebensogroßer Menge wie flüchtiges Quecksilber aufzunehmen. Im ganzen wurde nach Aufnahme des Quecksilbers Oligurie festgestellt; die Harnen waren durchweg sehr hoch gestellt, ihr spezifisches Gewicht betrug nie unter 1,025, meist jedoch 1,028—1,034. Bei Einverleibung toxischer Mengen kam es öfters fast zu völliger Anurie. Das zeigte sich auch nach Zuführung von Quecksilber auf dem Wege des Magendarmkanals in Form von Mergal (Merkurosalt der Cholsäure) und Merjodin (dijodparaphenolsulfosaures Quecksilber); die im Harn ausgeschiedene Menge Quecksilber ist jedoch bei der Schmierkur größer. Bei der wirksameren intramuskulären Injektion ist die Ausscheidung an den auf die Injektion folgenden Tagen am größten und nimmt dann allmählich ab. Die Werte sind im Vergleich zu den bei den obigen Behandlungsweisen gefundenen als recht hoch zu bezeichnen. Die Niere scheint, ohne Schädigungen zu erleiden, nicht viel mehr als 10 mg Quecksilber in 24 Stunden ausscheiden zu können. Das durch intravenöse Injektion dem Blutstrom direkt zugeführte Quecksilber wird in der Niere zu einem großen Teil, in manchen Fällen fast zur Hälfte, innerhalb der ersten 24 Stunden ausgeschieden. Die Ausscheidung des Quecksilbers wird durch innerlich verabreichte größere Mengen Jodkalium (3 g im Tage) vermindert.

W. Suthoff.

A. Friedmann: Die Zerstörung der organischen Substanz nach der Methode von Fresenius-Babo bei vorheriger Behandlung mit Antiformin und die Bestimmung kleinster Bleimengen in den so behandelten Organen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1914, **92**, 46—52.) — Verf. hatte Gelegenheit, bei Bleibestimmungen in Organen bleivergifteter Tiere die Schwierigkeiten der Zerstörungsmethode nach Fresenius-Babo kennen zu lernen und glaubt eine Erleichterung in der vorhergehenden Behandlung mit Antiformin (Hypochloritlösung mit einem Zusatz von Natronlauge) gefunden zu haben. Die bei 105° getrockneten Organe werden fein zerrieben, gewogen, mit einer 50%igen Antiforminlösung übergossen und mit dem Glasstabe angerührt, bis sich ein gleichmäßig aussehender Brei gebildet hat. Nach 24-stündigem Stehen wird auf dem Wasserbade bis auf 80° erwärmt und konc. Salzsäure in kleinen Mengen so lange zugesetzt, bis ein Schäumen nicht mehr auftritt. Hierauf fügt man nach und nach Kaliumchlorat zu, bis die überstehende Lösung weingelb wird und sich bei weiterem Erwärmen nicht mehr verfärbt. Nach 3 bis 3½ Stunden waren Mengen von 30 bis 35 g zerstört. Die weingelbe klare Lösung wird mit Wasser verdünnt, auf 60° erwärmt, filtriert und mit Wasser von 60° wiederholt ausgewaschen. Um das überschüssige Chlor zu verdrängen, wird längere Zeit hindurch Kohlensäure eingeleitet; das Filtrat kann dabei schon zum Einleiten von Schwefelwasserstoff Verwendung finden. Bei der Ausfällung wurde in schwach alkalischer Lösung gearbeitet. Nach 6 bis 8 Stunden wird die Einleitung des Schwefelwasserstoffes abgebrochen, das Kölbchen gut verschlossen und 24 Stunden stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung des Niederschlages zur quantitativen Ermittlung des Bleigehalts geschah nach der titrimetrischen Methode von Benno Kühn und führte zu sehr guten Ergebnissen.

Max Müller.

K. Beck und Merres: Über die Bestimmung kleiner Arsenmengen mit besonderer Berücksichtigung des Verfahrens von Smith. (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1915, **50**, 38—49.) — Die Verff. beschreiben die Nachprüfung eines von Smith (United St. Departm. of Agric., Bur. of Chem., Circ. No. 102, S. 5) angegebenen Verfahrens. Dieser empfiehlt für Arsenmengen unter 0,07 mg arseniger Säure ein colorimetrisches Verfahren: Auf ein etwa 200 ccm fassendes, weithalsiges Entwicklungsgefäß sind mittels Stopfens zwei Rohre von 15 cm Länge und 1 bis 1¼ cm lichter Weite übereinander aufgesetzt, von denen das untere mit

Streifen von Filtrierpapier, das mit Bleiacetatlösung getränkt ist, das obere mit ebenso behandelten Baumwollfäden beschickt ist. Mit dem oberen Rohre ist ferner ein 3 mm weites, 15 cm langes Glasrohr verbunden, das einen mit 5%iger alkoholischer Quecksilberbromidlösung getränkten Streifen von weißem Zeichenpapier enthält. Für die Vergleichsstreifen stellt man sich eine Lösung, die in 1 ccm 0,002 mg arsenige Säure enthält, und daraus Proben von 0,002, 0,005, 0,01 mg her. Man bringt die abgemessene Menge Lösung von arseniger Säure in den Entwickler, setzt 130 ccm 10%ige Salzsäure, 4 bis 5 Tropfen Zinnchlorürlösung (40 g in 100 ccm konzentrierter Salzsäure) und 15 g Zink in Stangenform hinzu, verbindet die Röhren mit dem Entwickler und läßt lebhaftes Wasserstoffentwickeln 50 bis 60 Minuten lang gehen. Die Reaktionsstreifen bekommen eine orangerote Farbe, die je nach der Arsenmenge stärker ist und nach oben hin scharf abgegrenzt erscheinen soll. (In zwei Tafeln sind farbige Abbildungen der Reaktionsstreifen beigegeben.) Durch besondere Prüfung wurde nachgewiesen, daß das zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs vorgelegte Bleiacetat auf den Arsenwasserstoff nicht einwirkte. Wie die Tafeln zeigen, lassen sich die Mengen von 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 und 0,04 mg arseniger Säure durch die Färbungen der Streifen, die sich in Länge und Tiefe der Färbung deutlich gegeneinander abheben, gut unterscheiden und die einzelnen Parallelversuche stimmen gut untereinander überein. — Für die Bestimmung größerer Mengen als 0,07 mg gibt Smith folgendes Verfahren an: Das Entwicklungsgefäß ist mit einem Destillationsaufsatz versehen, an das sich ein mit Bleiacetat getränktes Baumwolle enthaltendes Rohr und eine Vorlage mit 20 ccm einer 5%igen Quecksilberchloridlösung anschließen. Verff. benutzten bei ihren Versuchen ein Kugelabsorptionsgefäß. Nach beendeter Reaktion kann man das Arsen durch Titrieren bestimmen: zu der den gelben Niederschlag enthaltenden Quecksilberchloridlösung fügt man die gleiche Menge 15%ige Jodkaliumlösung und 5 bis 10 g Natriumbicarbonat; dann setzt man solange $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung hinzu, bis der Niederschlag sich klar gelöst hat; die überschüssige Jodlösung wird mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. 1 Teil Arsen entspricht 8 Teilen Jod. Die Zusammensetzung der Arsen-Quecksilberverbindung ist jedoch noch nicht sicher festgestellt, die Verbindung zersetzt sich in der Kälte langsam, bei Belichtung schneller und in der Hitze rasch. Die Verff. haben sich daher des folgenden Verfahrens bedient. Durch Erhitzen der in der Vorlage enthaltenen Lösung wird die Doppelverbindung in arsenige Säure und Quecksilberchlorür zerlegt und nun entweder das Quecksilberchlorür im Siebtiegel abfiltriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen (14,26 mg entsprechen 1 mg arseniger Säure), oder man versetzt die von Quecksilberchlorür abfiltrierte Lösung mit der gleichen Menge 15%iger Jodkaliumlösung und etwa 5 g Natriumbicarbonat und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Jodlösung. Die mit Mengen von 0,10 bis 10 mg arseniger Säure angestellten Versuche zeigten bei beiden Verfahren günstige Ergebnisse. — Bei der Untersuchung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen wird die durch Zerstören der organischen Stoffe erhaltene Lösung durch Eindampfen von den überschüssigen Oxydationsmitteln befreit, mit Salzsäure versetzt, dann wird die Arsensäure durch 1 bis 2 g Jodkalium reduziert und das freie Jod durch Zinnchlorürlösung entfernt. Ist eine Trennung des Arsens von Antimon notwendig, so wird die nach Zerstörung der organischen Stoffe erhaltene Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit 10 ccm einer 10%igen Natriumphosphatlösung versetzt und 100 ccm Magnesiamischung hinzugefügt. Die Arsensäure wird hierbei quantitativ mitgefällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Jodkalium und Zinnchlorür reduziert. Im nachstehenden sind die Ergebnisse einiger Untersuchungen mitgeteilt: Von 14 Proben Fleischextrakt verschiedener Herkunft enthielten As_2O_3 (mg in 10 g): 8 Proben 0,005, eine Probe 0,0075, 5 Proben 0,010; ein Pflanzenextrakt enthielt 0,005, ein Hefeextrakt wies den gleichen Gehalt auf; Kaviar enthielt in 25 g 0,010 mg; von gehärteten

Ölen enthielten in 100 g: Erdnußöl 0,010 mg, Cottonöl 0,0075 mg, Leinöl 0,015 mg; in Speisegelatine verschiedener Herkunft waren in 10 g enthalten 0,005, 0,010, 0,030, 0,005 und 0,030 mg; alle diese Gehalte wurden nach dem colorimetrischen Verfahren ermittelt. — In 4 Leimen verschiedener Herkunft wurden in je 10 g bestimmt: bei Probe 1 colorimetrisch 0,15 mg, gravimetrisch 0,14 mg, titrimetrisch 0,15 mg As_2O_3 , bei Probe 2 0,08 mg bzw. 0,12 mg bzw. 0,11 mg As_2O_3 , bei Probe 3 0,23 mg bzw. 0,25 mg bzw. 0,26 mg As_2O_3 , bei Probe 4 0,25 mg bzw. 0,26 mg bzw. 0,27 mg As_2O_3 . — Es empfiehlt sich, das colorimetrische Verfahren anzuwenden, wenn die Menge Arsen in der aus der Probe hergestellten Lösung 0,04 mg nicht übersteigt. Es lassen sich dann Arsenmengen von 0,002, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03 und 0,04 mg gut voneinander unterscheiden. Soll der Arsengehalt genauer festgestellt werden, besonders in den Fällen, in denen der Arsengehalt von Waren durch gesetzliche Vorschriften zahlenmäßig begrenzt ist, so empfiehlt es sich, das colorimetrische Verfahren als Vorprüfung anzuwenden und die genaue Feststellung des Arsengehalts an einer größeren Probe nach einem der beiden anderen Verfahren vorzunehmen.

G. Sonntag.

M. Feinberg: Beiträge zur Kenntnis des Apomorphins. I. Mitteilung: Über die angebliche Bildung von Apomorphin beim Erhitzen oder Aufbewahren von Morphinlösungen. (Zeitschr. physiol. Chem. 1913, 84, 363—378.) — Die Versuche haben ergeben, daß beim längeren Kochen von Morphin, Morphinchlorhydrat oder morphinhaltigen Flüssigkeiten, wie Pantopon, und auch beim Aufbewahren solcher Lösungen mit oder ohne Zusatz von Nährflüssigkeiten eine Apomorphinbildung nicht nachzuweisen ist.

G. Sonntag.

R. Wasicky: Eine neue, sehr empfindliche Farbenreaktion des Atropins, Hyoscyamins und Scopolamins. (Zeitschr. analyt. Chem. 1915, 54, 393—395.) — 2 g p-Dimethylamidobenzaldehyd werden in 6 ccm konc. Schwefelsäure gelöst und 0,4 g Wasser zugesetzt. Die gelbbraunliche Flüssigkeit hält sich einige Wochen. Für den Nachweis übergießt man auf einem Uhrgläschen eine kleine Menge des Alkaloides mit einem Tropfen des Reagenzes und erwärmt ein wenig auf der Asbestplatte, bis man eine tiefe Rotfärbung, von den Alkaloidteilchen ausgehend, wahrnimmt, worauf die Erwärmung sofort unterbrochen wird. Die Färbung wird immer tiefer kirsch- bis violettrot und bleibt tagelang unverändert. Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin verhalten sich gleich; Homatropin, Tropacocain und Cocain reagieren nicht.

C. Mai.

Fleisch, Fleischwaren und diätetische Nahrungsmittel.

H. Einbeck: Über das Vorkommen der Fumarsäure im frischen Fleische. (Zeitschr. physiol. Chem. 1914, 90, 301—308.) — In früheren Untersuchungen hat Verf. nachgewiesen, daß nicht nur im Fleischextrakt, sondern auch im Fleische regelmäßig Bernsteinsäure vorkommt; der Beweis, daß diese gleich nach der Tötung des Tieres im Muskelextrakt aufzufinden ist, wurde an Hundefleisch geführt. Neuerdings wurde auch aus frischem Rindfleisch die Bernsteinsäure erhalten. Daneben wurde eine kleine Menge einer anderen Säure gewonnen, die sich als Fumarsäure erwies. Nach einer Arbeit von Batelli und Stern soll Bernsteinsäure unter der Einwirkung von frischem Fleischbrei bei Gegenwart von Sauerstoff in Äpfelsäure übergeführt werden. Verf. fand bei der Aufarbeitung eines derartigen Produktes, daß das Hauptreaktionsprodukt nicht Äpfelsäure, sondern Fumarsäure ist, Äpfelsäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

G. Sonntag.

J. Smorodinzew: Über das Vorkommen des Carnosins, Methylguanidins und Carnitins im Schafffleisch. (Zeitschr. physiol. Chem. 1914,