

B. Goldchlorid fällt in der Kälte nicht, wird aber in der Wärme reduziert.

- a) Gerbsäure fällt nicht. Pikrotoxin.†)
1. Wirkt auf Fische betäubend; schmeckt bitter. Aloëbestandteil.
2. Ist geschmacklos oder wenig bitter; Kalilauge färbt ihn rotbraun.

b) Gerbsäure fällt.

- α) Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.
Mit verdünnter Schwefelsäure sowie Fröhdes Reagens erhitzt, giebt starken Geruch des Menyanthols. Menyanthin.

β) Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert.
Mit konzentrierter Schwefelsäure und Zucker färbt sich nach längerem Stehen prachtvoll karmoisinrot; mit verdünnter Schwefelsäure, sowie Fröhdes Reagens erhitzt, entwickelt intensiven Ericinolgeruch. Ericinolin.

C. Goldchlorid fällt in der Kälte und wird in der Wärme nicht reduziert.
Salpetersäure färbt violett. Colchicin.*)

Mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt es zuerst einen an Trifolium erinnernden Geruch, dann wird die Lösung rotbraun und mit dem Rotwerden wird der Geruch demjenigen der Benzoësäure ähnlich. Centaureabitter.

D. Goldchlorid fällt in der Kälte und reduziert in der Wärme. Schwefelsäure färbt braun, dann allmählich wird die Lösung schmutzig violett. Wermutbitter.

Ausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

I. Rückstand der Benzinausschüttelung.

- 1) Er wirkt bei Katzen pupillenerweiternd.
a) Platinchlorid fällt die wässrige Lösung nicht. Schwefelsäurelösung zeigt beim Erwärmen eigentümlichen Geruch. Atropin.
b) Platinchlorid, in der gerade nötigen Menge angewendet, fällt. Hyoscyamin.
- 2) Er wirkt nicht pupillenerweiternd.
a) Die Schwefelsäurelösung wird mit Ceroxyd oder Kaliumbichromat blau. Strychnin.
b) Die Schwefelsäurelösung wird mit Salpetersäurelösung rot. Bruцин.

II. Rückstand der Amylalkoholausschüttelung.

(Diese Ausschüttelung muss nur dann vorgenommen werden, wenn die Anwesenheit des Salicins vermuthet wird.)

Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure. Salicin.

Neuerdings sind noch zwei andere Methoden der Untersuchung auf einen Teil dieser Bitterstoffe und zwar von Bach und Wittstein veröffentlicht.**)
Dragendorff hat seine Bedenken gegen diese im „Jahresb. f. Pharm.“, Jahrg. 1874 u. 1875 ausgesprochen.

Zum speziellen Nachweise, ob Pikrinsäure im Biere vorhanden ist, benutzt Pohl die Eigenschaft desselben, die tierische Faser direkt gelb zu färben. Man erwärmt das Bier mit Wollgarn auf dem Wasserbade, indem man vorher zweckmässig mit *HCL* ansäuert. Der Farbstoff schlägt sich vollständig auf die Wolle nieder; mit Cyankalium betupft, bilden sich rote Flecken.

Färbende Extraktivstoffe aus dem Biere, mit der Pikrinsäure vom

*) Man reinige, um die Langley'sche Probe anstellen zu können, durch abwechselndes Lösen in heissem Wasser und Ausschütteln mit Chloroform und suche den Bitterstoff aus Alkohol zu krystallisieren.

**) Auch hier Reinigung nötig, die man wie beim Pikrotoxin anstellt.

***) Siehe Journ. f. pr. Chem. Jahrg. 1874 und Arch. f. Pharm. Bd. 6, p. 25 (1875).

Garne angezogen, geben diesem oft eine schmutzig bräunlichgelbe Färbung; zu einer ganz scharfen Erkennung, selbst von äusserst minimalen Quantitätend, dieses schädlichen Stoffes ist daher das verbesserte Verfahren von Brunner zu empfehlen, welcher die Pikrinsäure dadurch isoliert und konzentriert, dass er sie mit Ammoniakflüssigkeit von der Wolle abzieht. Hierauf filtriert er, dampft die Lösung des Ammoniumpikrinates bis auf einen ganz geringen Rückstand im Wasserbade ein und setzt hierauf etwas Cyankaliumlösung zu behufs Erzeugung des charakteristischen roten Kaliumisopurpurates. Brunner will auf diese Weise selbst noch 1 *mgr* Pikrinsäure nachgewiesen haben.

Wie schon bei dem Kapitel „Mälzerei“ hervorgehoben worden ist, bedient man sich in der Brautechnik eines stärker gedarrten oder gerösteten Malzes, um dem Biere eine dunklere Färbung zu verleihen. So lange nicht fremde Körper, die eigentlich nicht in ein normales Bier gehören, hierzu verwendet werden, wird vom gesetzgeberischen Standpunkte aus gegen diesen Gebrauch nur selten vorgegangen werden können. Es wird dies wohl nur dann der Fall sein, wenn diese Färbung zum Zwecke der Täuschung vorgenommen wird, um dadurch einen höheren Preis für ein Bier zu erzielen, in dessen Qualität man durchaus keine Verbesserung angebracht hat. Ausser Farbmalz begegnet man unter den künstlichen Färbemitteln des Bieres nicht selten dem Süssholze oder dem daraus bereiteten Lakritzensaft, sowie am meisten der „Zuckerkouleur“, d. h. einer wässrigen Lösung von gebranntem Zucker. Man soll eine solche Färbung schon aus dem Schaume, den das Bier beim Einschenken gibt, beurteilen können, indem der Schaum von nicht künstlich gefärbtem oder nur mässig mit Farbmalz tingiertem Biere eine weisse, der eines mit Zuckerkouleur oder durch Zusatz von Lakritzensaft dunkler gemachten Bieres eine mehr gelbliche Färbung zeigen soll. Ausserdem zeigen ein ohne künstlichen Zusatz gefärbtes und ein durch die genannten Mittel gefärbtes Bier ein sehr verschiedenes Verhalten gegen eine weingeistige Lösung von Ammoniumsulfat. Wenn man das zu untersuchende Bier mit dem doppelten Volumen krystallisierten Ammoniumsulfates und dem vierfachen Volumen Alkohol (90—95%) kräftig durchschüttelt, so findet bei einem Biere, welches nicht künstlich gefärbt ist, Entfärbung statt und die Flüssigkeit setzt einen grünen Niederschlag ab; auch mit Farbmalz gefärbtes Bier wird entfärbt; die Farbe des sich bildenden Niederschlags ist jedoch braun bis schwarz; aus einem mit Kouleur gefärbten Biere scheidet sich ein grüner bis brauner Niederschlag aus und die Flüssigkeit wird nicht entfärbt.

Nach Schuster wird Zuckerkouleur im Biere nachgewiesen, indem man das letztere mit Tanninlösung schüttelt. Dabei wird es entfärbt, wenn es rein ist, nicht aber, wenn es mit Zuckerkouleur künstlich gedunkelt worden war.

Holdermann konstatierte vor kurzem, dass die braune Färbung eines aus einer süddeutschen renommierten Brauerei stammenden, soge-

nannten dunkeln Exportbieres durch einen Gehalt an Süssholzbestandteilen hervorgerufen war, indem er das in dem Biere vorhandene Glycyrrhizin aus dem durch Eindampfen konzentrierten Biere durch Zusatz von Salzsäure ausfällte und den entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen als Glycyrrhizin erkannte; dasselbe löst sich besonders leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Übersättigen mit Säure wieder abgeschieden.

Auf metallische Verunreinigungen, wie sie bei sorgloser Behandlung der bei der Bereitung verwendeten Gefässe in gewissen Füllen stattfinden können, hat der Untersuchungschemiker wohl nur in seltenen Fällen Rücksicht zu nehmen. Der Nachweis, der sich vorzugsweise auf Kupfer und Blei erstrecken wird, liesse sich in der aus einem grösseren Quantum des Bieres bereiteten Asche erbringen, indem man dieselbe mit Salpetersäure aufnimmt und in dem Verdampfungsrückstand hiervon nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Schwefelwasserstoff reagiert etc.

Als Condensed Beer kommt seit einiger Zeit ein zur Klasse der Geheimmittel zählendes Produkt in eleganter Verpackung in den Handel, das angeblich durch Konzentration aus englischen Bieren bereitet sein soll, thatsächlich aber eine dunkelgefärbte Malzextraktlösung darstellt, die mit Alkohol versetzt ist, der vermutlich über Hopfen abdestilliert wurde.

Anschliessend an das vorige Kapitel, in welchem der Hopfen als Bestandteil des Bieres Erwähnung gefunden hat, sei hier noch einiges über die Untersuchung des Hopfens für sich mitgeteilt. Derselbe ist nämlich, obschon ein Naturprodukt, mannigfachen Verfälschungen ausgesetzt, die bald auf eine Beschwerung, bald auf eine scheinbare Verbesserung der Qualität abzielen und den Hopfen zum Gegenstande der chemischen Begutachtung machen.

Der Hopfen besteht aus den zur Reifezeit gesammelten und an der Luft getrockneten, weiblichen Blütenzapfen der Hopfenpflanze. An der Basis der zur Reifezeit trockenhäutigen Deckschuppen befinden sich eigentümlich gestaltete Drüsenhaare, die sich aus der trocknen Ware ausklopfen lassen und, nachdem sie durch Sieben gereinigt sind, das käufliche Lupulin oder besser gesagt Hopfenmehl darstellen. Eben diesen verdankt der Hopfen vorzugsweise, jedoch nicht ausschliesslich, seine technische Verwendung in der Bierbrauerei. An chemischen Körpern hat man eine ganze Reihe aus dem Hopfen dargestellt:

In erster Linie ein ätherisches Öl (0,8 Proz. im lufttrocknen Hopfen nach Payen und Chevalier bis zu 2 Proz.), sodann Hopfenharz (nach Lermer in zwei amorphe und ein krystallinisches Harz trennbar), Hopfenbitter oder Hopfenbittersäure, die mit dem krystallisierenden Harze identisch sein soll und die Hopfengerbsäure (2—8 Proz.); als minder wichtige Bestandteile kommen noch Wachs, Zucker, Gummi, stickstoffhaltige Körper, Fettsäuren und Salze darin vor.

Gut eingehemster und noch nicht veralteter Hopfen besitzt blassgelblich grüne Deckschuppen und die Farbe des denselben anhaftenden

Hopfenmehles ist eine intensiv glänzend goldgelbe; er ballt sich vermöge seines hohen Harzgehaltes beim Drücken in der Hand förmlich zusammen und macht die Hand harzig-klebrig. Auf dem Stocke überreif gewordene, noch mehr aber solche Hopfen, die schon über ein Jahr alt sind, haben dunkler bis förmlich braungefärbte Deckschuppen und auch die goldgelbe Farbe des Hopfenmehles wird mit dem Alter braun. — Herrschen während der Hopfenernte ungünstige Witterungsverhältnisse, so kann dies auf die Qualität des Hopfens sehr nachteilig wirken, indem erstens ein Verlust an Hopfenmehl stattfindet und an den inneren Teilen der Deckschuppen Schimmelflecken zum Vorschein kommen.

Die Untersuchung des Hopfens zerfällt in eine mechanische und eine chemische. Zur mechanischen Untersuchung werden eine bestimmte Anzahl von Zapfen, etwa hundert, aus den verschiedenen Lagen des Hopfenvorrates herausgesucht und unter Ermittlung des stattgehabten Gewichtsverlustes nachgetrocknet. 100 Hopfenzapfen wiegen durchschnittlich 18 bis 20 g und können einen Trockenverlust bis zu 10 Proz. aufweisen, der der Hauptmasse nach auf Kosten von Feuchtigkeit, zum Teil aber auch auf die von mitverdunstetem Hopfenöl zu schreiben ist. Von den so getrockneten Hopfenzapfen wird mit einem feinen Pinsel das Hopfenmehl möglichst vollständig abgestrichen und das Gewicht desselben ermittelt; dasselbe beträgt 10 bis über 15 Proz. und hinterlässt beim Verbrennen eine Asche, von der nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Proz. in Salzsäure unlöslich sein soll. Näheres über die Untersuchung des Hopfenmehles siehe unten unter „*Glandulae Lupuli*“. — Der Aschengehalt des ganzen Hopfens wird verschieden angegeben; Eisner („Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers“) giebt denselben zu 5 bis 6 Proz. an, während in Wagners „Chemische Technologie“ vom Hopfen gesagt wird, dass er 9 bis 10 Proz. Asche hinterlasse, die unter anderem 15 Proz. Phosphorsäure und 17 Proz. Kali enthalte. Nachdem man auf diese Weise den Feuchtigkeitsgehalt, den Gehalt an Hopfenmehl und an Aschenbestandteilen ermittelt hat, schreitet man mit einer neuen Menge von Hopfen zur successiven Extraktion mit Äther und Alkohol. Dieselbe hat in beiden Fällen in der Wärme und bis zur vollkommenen Erschöpfung zu geschehen. Der ätherische Auszug, der vorzugsweise das Hopfenharz enthält, soll beim Verdunsten des Äthers einen Rückstand hinterlassen, der beim guten Hopfen 18 bis 24 Proz. beträgt. Der nach der Erschöpfung des Hopfens mittelst Äther durch ähnliche Extraktion mit starkem Alkohol erzielte Auszug hinterlässt etwa halb so viel Rückstand.

Unter dem sogenannten Schwefeln des Hopfens versteht man ein Verfahren, das entweder zum Zwecke der Konservierung, häufiger aber in der Absicht mit braun gewordenem Hopfen vorgenommen wird, ihn gewissermassen zu bleichen und ihm das Aussehen von frischem Hopfen zu geben. Es besteht darin, dass man den braun gewordenen Hopfen den Dämpfen von Schwefeldioxyd (durch Verbrennen von Schwefel

oder Schwefelkohlenstoff erzeugt) exponiert. Der geschwefelte Hopfen steht daher bei den meisten Brauern in einem berechtigten Misskredit, und es wird daher häufig der Nachweis verlangt, ob ein Hopfen geschwefelt ist oder nicht. Zum Teil erkennt man dies schon bei der Besichtigung des betreffenden Hopfens mit der Lupe. Der ungeschwefelte Hopfen zeigt einen lebhaften Glanz, während sich beim geschwefelten Hopfen auf den Drüsen und den Schuppenblasen ein nebelartiger Schleier bemerkbar macht. Hat die Schwefelung vor nicht zu langer Zeit stattgefunden, so kann man die schweflige Säure oft noch deutlich durch den Geruch wahrnehmen, besonders wenn man eine Handvoll des fraglichen Hopfens stark drückt und, so lange die Hand noch geschlossen ist, darauf riecht. Mit ungleich grösserer Sicherheit wird der Nachweis auf chemischem Wege erbracht: man ruft in einem wässrigen Hopfenauszuge eine Wasserstoffentwicklung hervor, indem man etwas Natriumamalgam zusetzt, und leitet das sich entwickelnde Wasserstoffgas in eine Bleilösung oder, was noch empfindlicher ist, in eine mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte Lösung von Nitroprussidnatrium. Hadelich lässt den Hopfen mit heissem salpetersäurehaltigem Wasser behandeln, das Filtrat unter Zusatz von Natriumkarbonat abdampfen, und nachdem aus dem Verdampfungsrückstande die Kieselsäure durch Eintrocknen mit Salzsäure abgeschieden ist, eine Sulfatbestimmung vornehmen. Bei reinem Hopfen soll der Schwefelsäuregehalt 0,3 Proz. nicht übersteigen.

An Stelle des Hopfens in Substanz wurden schon eine Art Hopfenkonserve, sowie in neuerer Zeit förmliche Hopfenextrakte in den Handel gebracht. Dieselben führen sich jedoch, da sie noch einen bequemeren Unterschlupf zur Anbringung von Hopfensurrogaten bieten, nicht allgemein ein. An Untersuchungsmethoden für diese Körper fehlt es zur Zeit noch. Etwas anders verhält es sich mit dem zur Aromatisierung feinerer Biere bisweilen verwendeten ätherischen Hopfenöl, da man die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Körpers genauer kennt. Es ist ein schwach gelblich gefärbtes, mit dem Alter dunkler werdendes, ätherisches Öl von ausgesprochenem Hopfengeruche, von bitterlichem Geschmacke und dem spezifischen Gewichte 0,91. Es ist hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge eines Terpens mit einer sauerstoffhaltigen Flüssigkeit und dem Valeriansäureäther der letzteren. Dem letzteren Körper verdankt der in älterem Hopfenmehl auftretende Geruch nach Baldriansäure seine Entstehung.

Das Hopfenmehl (*Lupulinum*, *Glandulae Lupuli*) ist ein schon seit langer Zeit in Gebrauch befindliches Arzneimittel, von dem die deutsche Pharmakopöe in erster Linie verlangt, dass es bei der mikroskopischen Besichtigung möglichst wenig Fremdkörper erkennen lasse. Ferner soll das in den Apotheken gehaltene Hopfenmehl beim Verbrennen höchstens 10 Proz. Asche zurücklassen; davon soll nach einer weiter oben gemachten Angabe nur 1 oder höchstens 1,5 Proz.

in Salzsäure unlöslich sein (Sand); der Aschengehalt des käuflichen Hopfenmehles ist schon bis zu 40 Proz. angetroffen worden. Wenn man das Hopfenmehl mit Äther erschöpft, so soll der darin unlösliche Rückstand nach dem Trocknen 30 Proz. nicht übersteigen und der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Rückstand von dem Auszuge soll braungefärbt und weich sein und einen sehr starken Hopfengeruch besitzen.

Als Hopäin hat man in allerjüngster Zeit einen angeblich aus Hopfen dargestellten Körper mit hypnotischen Eigenschaften unter marktschreierischer Anpreisung von England aus auf den Markt zu bringen versucht, das sich jedoch bei der genauen Untersuchung als ein mit Hopfenöl verunreinigtes Morphin zu erkennen gegeben hat.

Von zusammengesetzten Äthern (Estern), die auch schlechthin „Ätherarten“ oder auch „Fruchtäther“ genannt werden, kommt im Handel eine ziemliche Anzahl vor. Dieselben können zum Gegenstande einer chemischen Untersuchung werden, entweder um sie auf ihre Reinheit zu prüfen, oder wenn es sich darum handelt, ihre Gegenwart in gewissen Handelsartikeln — meist Konserven, Likören etc. —, denen sie zur Erzielung des eigenartigen Geruches zugesetzt zu werden pflegen, nachzuweisen. In erster Beziehung handelt es sich gemeiniglich um den Nachweis eines Verschnittes mit Spiritus. Man erkennt einen Spritgehalt an der abnormen Volumzunahme, die ein bestimmtes Volumen Wasser, das man mit einem einheitlichen Volumen der Ätherart durchschüttelt, nach dem Absitzen erfahren hat. Im übrigen ergibt sich die Reinheit durch das Vorhandensein der für die einzelnen Äther charakteristischen physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkt und spezifisches Gewicht. (Siehe untenstehende Zusammenstellung.) Gemische verschiedener Fruchtäther lassen sich vorkommenden Falles durch fraktionierte Destillation trennen. Ausserdem lässt sich sowohl der saure Bestandteil, als auch der alkoholische Komponent durch geeignete Reaktionen*), deren spezielle Erwähnung für den vorliegenden Fall zu weit führen würde, der chemischen Natur nach erkennen und so ein Schluss auf das Vorhandensein oder die Abwesenheit des einen oder andern der genannten Körper gewinnen. Handelt es sich darum, nachzuweisen, ob in einer vorliegenden Mischung, etwa in einer Konserve, ein Fruchtäther zugegen ist, so empfiehlt es sich, diesen aus dem Gemische mittelst reinen Schwefelkohlenstoffes auszuschütteln und den Verdunstungsrückstand vom Schwefelkohlenstoff weiter zu prüfen. An Stelle des Schwefelkohlenstoffes kann auch Äther genommen werden, derselbe hinterlässt jedoch gewöhnlich selbst einen Geruch, der auf die Beurteilung des meist nur in minimalen Mengen hinterbleibenden Verdunstungs-

*) Im Allgemeinen bewirkt man diese Zersetzung durch 15—20stündige Digestion mit den wässrigen Lösungen von Kalium- oder Baryumhydroxyd, welche Basen sich mit der Säure verbinden, unter gleichzeitiger Abscheidung des in dem Ester enthaltenen Alkohols.

rückstandes sehr ungünstig einwirkt. Aus einer alkoholischen Lösung empfiehlt es sich die Hauptmenge des Alkohols bei möglichst niedriger, 40° womöglich nicht übersteigender, Temperatur zu entfernen, bevor man zur Vornahme der fraktionierten Destillation schreitet.

Zur besseren Orientierung folgen nun eine Reihe der am häufigsten vorkommenden Ätherarten und deren übliche Bezeichnung, sowie die erwähnten physikalischen Eigenschaften derselben:

Ameisensäure-Äthyläther findet sich meist in alkoholischer Lösung unter dem Namen „Rumessenz“ oder „Rumäther.“ Der reine Ester bildet eine leicht bewegliche, farblose, neutral reagierende Flüssigkeit von angenehmem, rumartigem Geruche. Siedepunkt 55°; spezifisches Gewicht bei 15° C 0,995 bis 0,996; löslich in 9 Teilen Wasser.

Buttersäure-Äthyläther oder Ananas-Äther; in reinem Zustande eine farblose, neutrale, in Wasser nur wenig lösliche Flüssigkeit, die im verdünnten Zustande ananasartig riecht und schmeckt. Siedepunkt 121° C; spezifisches Gewicht 0,898 bis 0,900. Eine 10prozentige alkoholische Lösung desselben führt im Handel den Namen „Ananasessenz (*pine-apple-oil*)“. Mit etwas Amylalkohol zusammen giebt er einen Aprikosengeruch.

Essigsäure-Äthyläther (derselbe wird weiter unten eingehender behandelt werden) hat einen besonders erfrischenden Äthergeruch, er siedet bei 75° C und hat das spezifische Gewicht 0,904. Er dient häufig als Zusatz zu andern Fruchtessenzen. So giebt er mit Benzoesäure-Äthyläther einen Kirschengeruch; mit Buttersäure-Äthyl- und Essigsäure-Amyläther gemischt, entsteht Erdbeengeruch.

Ameisensäure-Amyläther ist eine farblose, obstartig riechende Flüssigkeit, die bei 116° C siedet und bei 0° C das spezifische Gewicht 0,894 hat.

Essigsäure-Amyläther (richtiger Isoamyläther) bildet in reinem Zustande eine bewegliche, neutrale, angenehm nach Birnen riechende und im verdünnten Zustande auch danach schmeckende Flüssigkeit, welche bei 138° C siedet und bei 15° C ein spezifisches Gewicht von 0,875 hat. Wegen seines angenehmen, birnartigen Geruches und Geschmackes findet der Essigsäure-Amyläther unter dem Namen „Birnö1“ (*pear-oil*) Anwendung als Zusatz zu Konfitüren, Fruchtessenzen etc.

Propionsäure-Amyläther, dessen Siedepunkt bei 155° C liegt, hat einen an Ananas erinnernden Geruch.

Valeriansäure-Amyläther (Isovaleriansäure-Isoamyläther) ist das sogenannte „Äpfelöl“ (*apple-oil*). Sein Siedepunkt liegt bei 188° C; das spezifische Gewicht ist 0,870.

Buttersäure-Methyläther ist ein nach Reimetten riechender Ester vom Siedepunkt 101° C und dem spezifischen Gewicht 0,900.

Önanthylsäure-Äthyläther, schlechtweg Önanthäther genannt. Siedepunkt bei 187° bis 188° C und Pelargonsäure-Äthyl-

äther, der bei 227 bis 228° C siedet, sind die wesentlichen Bestandteile des Weinöles.

Sebacylsäure-Äthyläther hat Melonengeruch. Siedepunkt 308° C. Spezifisches Gewicht unter dem des Wassers.

Salicylsäure-Methyläther (Hauptbestandteil des Wintergrünöles, *Oleum Gaultheriae procumbentis*) wird auch künstlich durch Destillation von 2 Teilen Salicylsäure, 2 Teilen Holzgeist und 1 Teil Schwefelsäure dargestellt. Das Wintergrünöl besteht aus 90 Proz. Salicylsäure-Methyläther und aus 10 Prozent eines bei 160° C siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$ (Gaultherylen). Es ist ein farbloses, allmählich rötlich werdendes, dickflüssiges Öl von eigentümlichem, angenehmem Geruche. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 10° C nahezu 1,180. Es ist eines der spezifisch schwersten ätherischen Öle.

Das Gaultheriaöl dient zum Parfümieren von Genussmitteln, Seifen, Mundwässern etc. Zuweilen kommt es mit Sassafrasöl verfälscht im Handel vor. Letzteres lässt sich durch das niedrigere spezifische Gewicht und durch das Verhalten gegen Salpetersäure erkennen. Ächtes Gaultheriaöl wird beim Schütteln mit der gleichen Menge Salpetersäure von 1,35 spezifischem Gewicht nicht gefärbt, wogegen Sassafrasöl sich damit intensiv rot färbt und alsbald verharzt.

Der Charakter des Gaultheriaöls als Salicylat wird am einfachsten durch die Violettfärbung der wässrigen Lösung mit Ferrisalzlösung dargethan.

Eine weitere Anzahl von Estern, die zum Teil in den Arzneischatz aufgenommen sind und technische Bedeutung haben, werden noch im Verlauf bei den entsprechenden Alkoholen Erwähnung finden.

Amylalkohol, Fuselöl, $C_{10}H_{22}O_2$ oder $C_5H_{12}O$, *Spiritus amylicus*, bildet rein eine völlig farblose, ölähnliche, neutrale, angezündet mit leuchtender und stark russender Flamme brennende Flüssigkeit von scharfem Geschmack und besonderem, einigermaßen unangenehmem Geruch. Der Gährungsamylalkohol hat das spez. Gewicht 0,816 bei etwa 15°. Siedepunkt 132 bis 133°. Die Dämpfe reizen stark zum Husten. Amylalkohol schwimmt wie Öl auf dem Wasser. Auf Papier macht er einen allmählich verschwindenden Fettfleck. Er ist löslich in 40 Teilen Wasser und mit Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, fetten und flüchtigen Ölen fast in jedem Verhältnis mischbar. Jodoform vermag er nicht zu bilden. Amylalkohol mischt sich mit konzentrierter Schwefelsäure unter Erwärmung. Wenn man 2 Teile des ersteren mit 3 Teilen der letzteren mischt und längere Zeit beiseite stellt, so bildet sich Amylschwefelsäure, welche sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischen lässt. Setzt man der Lösung des Amylalkohols in konzentrierter Schwefelsäure Kaliumbichromat und wenig Wasser zu, so entwickelt sich der Geruch nach Valeraldehyd, und setzt man zu derselben Mischung an Stelle des Bichromats und Wassers einige Tropfen Natriumacetatlösung, so entwickelt sich ein Birnengeruch. Die Reinheit des Amylalko-

hols ergibt sich aus seinen physikalischen Eigenschaften und aus der nur unbedeutend rötlichen Färbung, die er mit konzentrierter Schwefelsäure giebt. Ein Wassergehalt wird dadurch erkannt, dass Amylalkohol mit Petroläther oder Chloroform eine trübe Mischung giebt.

Der rohe Amylalkohol oder das Fuselöl des Handels enthält nicht nur Wasser, Weingeist und Essigsäure, sondern auch höhere Alkohole, wie Hexylalkohol, Heptylalkohol, Octylalkohol etc. Der Amylalkohol, welcher zum Teil den Fuselgeruch und Fuselgeschmack des Branntweins bedingt, ist ein dem Weingeist ähnliches Gift, nur circa 15 mal stärker in seiner Wirkung. Auf die Schleimhäute der Verdauungswege wirkt er irritierend und ruft entzündliche Zustände hervor. Er wird von den Schleimhäuten des Magens resorbiert und man findet ihn nach starken Dosen in Gehirn, Leber, Blut und Harn wieder. Er kann daraus durch Destillation aus dem Ölbade abgeschieden werden. Vergiftungen mit tödlichem Ausgange scheinen bei Menschen noch nicht beobachtet zu sein.

Der Nachweis des rohen Amylalkohols im Weingeist oder im Branntwein ist durch Geruch und Geschmack nicht schwierig und nur zum Nachweis sehr kleiner Mengen dampft man den Branntwein oder den mit etwas Wasser verdünnten Weingeist bei einer Wärme von circa 50° ab und vermischt den warmen Rückstand mit etwas Ätzkalilauge, um den Fuselgeruch deutlicher hervortreten zu lassen. Nach *Goebel* soll man circa 30,0 Gm. des Weingeistes mit 10 Tropfen Ätzkalilauge bis auf circa 5 Gm. eindampfen, dann mit konzentrierter Schwefelsäure vermischen und durch den Geruch prüfen.

Methylalkohol, Holzgeist, $C_2H_4O_2$ oder CH_4O , bildet eine in physikalischer Beziehung dem Weingeist (Äthylalkohol) ziemlich ähnliche Flüssigkeit von 0,800 spez. Gewicht. Geschmack und Geruch sind eigenartig. Der Kochpunkt liegt bei $66-67^{\circ} C$, weicht also bedeutend von dem des Weingeistes ab. Methylalkohol giebt kein Jodoform, Kaliumpermanganatlösung zersetzt er schnell. Der qualitative Nachweis dieses Alkohols, — dessen Anwendung zu medizinischen Zwecken in England bei hoher Geldstrafe verboten wurde und der daselbst auch ein üblicher Zusatz zum Weingeist für technische Zwecke ist und als solcher (*methylated spirit*) dann einen geringeren Eingangszoll zahlt, — kann Aufgabe des Chemikers werden, z. B. um eine Beimischung von Methylalkohol zu Weingeist zu erkennen; bei der Analyse künstlicher Rumsorten, Metylätherverbindungen, künstlicher Fruchtsenzen u. s. w.

Der nicht vollkommen reine Methylalkohol oder der sogenannte reine Holzgeist des Handels färbt sich beim Vermischen mit kalter konzentrierter Schwefelsäure rot oder rotbraun, mit Ätzalkalilösung bis zum Aufkochen erhitzt, gelb bis braun. In allen Fällen ist die auf Holzgeist zu untersuchende Flüssigkeit mit gereinigter tierischer Kohle und wenig Natriumkarbonatlösung der Destillation aus dem Wasserbade zu unterwerfen, der zwischen $66-76^{\circ} C$ übergelende Teil als vorwiegend

aus Methylalkohol bestehend anzusehen und damit die vorerwähnten und noch folgenden Reaktionen vorzunehmen. Nach Emerson J. Reynolds giebt man zu einem Teile des Destillats nur 2—3 Tropfen einer sehr verdünnten Mercurichloridlösung und dann Ätzkalilauge im Überschuss, schüttelt um und erwärmt gelinde. Bei Gegenwart von Methylalkohol wird sich das gefällte Mercurioxyd wieder auflösen. Diese Lösung wird dann geteilt und der eine Teil mit Essigsäure versetzt, wodurch bei Gegenwart von Methylalkohol ein flockiger, gelblichweisser Niederschlag entsteht; der andere Teil wird aufgeköcht, um den gleichen Niederschlag hervorzubringen. Reiner (!) Weingeist (Äthylalkohol) giebt diese Reaktionen nicht. John Tuck giebt ein ähnliches Verfahren an, empfiehlt aber an Stelle des Mercurichlorids das Jodid zu nehmen. Seine Probeflüssigkeit besteht aus 1,0 g Mercurijodid, 1,66 g Kaliumjodid, 30,0 g destilliertem Wasser und 30,0 g konzentrierter Ätzkalilauge. Behufs Prüfung setzt man zu 2—3 *ccm* des Destillats 8—9 Tropfen der Probeflüssigkeit und erhitzt zum Kochen. Bei Gegenwart von Methylalkohol entsteht weder ein Niederschlag, noch eine Trübung (das gegenwärtige Aceton verhindert die Fällung); während Weingeist einen reichlichen Niederschlag veranlassen würde. John T. Miller stützt seine Prüfungsmethode auf die Verschiedenheit der Oxydationsprodukte bei der Einwirkung der Chromsäure. Während der Weingeist vorzugsweise Wasser, Aldehyd und Essigsäure und nur Spuren von Ameisensäure giebt, liefert der Methylalkohol hauptsächlich Ameisensäure. Behufs Prüfung eines Weingeistes auf einen Gehalt von Methylalkohol giebt man 2 *ccm* des fraglichen Weingeistes oder weingeistigen Destillats in eine Retorte von circa 60 *ccm* Kapazität, in welcher sich 2 g gepulvertes Kaliumbichromat, 15 *ccm* Wasser und 25 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure befinden. Ungefähr 15 Minuten nach geschehener Mischung destilliert man 15 *ccm* ab. Das Destillat macht man mit Natriumkarbonat alkalisch, dampft es bis auf 7 *ccm* ein, säuert es mit Essigsäure an, giebt dann einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu und erhitzt bis zum Kochen. Wird während zwei Minuten langen Kochens die Flüssigkeit trübe, undurchsichtig und braun und erscheint ferner das Reagierglas nach dem Ausspülen und Wiederanfüllen mit Wasser gebräunt, so ist Methylalkohol gegenwärtig gewesen. Wurde die Flüssigkeit während des Kochens etwas dunkler, ohne gerade undurchsichtig zu werden, so ist dies kein sicheres Zeichen für die Gegenwart des Methylalkohols.

Eine quantitative Bestimmung des Methylalkohols bietet viele Schwierigkeiten. Sie ist immer nur eine annähernde. Man verfährt in folgender Weise: In einer Retorte übergießt man 55 g krystallisierte Oxalsäure mit einem Gemisch aus 35 g konzentrierter Schwefelsäure und 25 g des in der Wasserbadwärme über gereinigter Tierkohle und etwas Natriumkarbonat erzeugten Destillats. Aus dem Ölbade bei 160—180° destilliert man nun nach zehnstündiger Digestion so lange, als etwas übergeht. Das Destillat ist ein Oxalsäureäther. Man schüttelt es

schnell zweimal mit einem 25fachen Volum kalten Wassers aus. Was sich nicht in Wasser löst, ist Oxalsäure-Äthyläther. Die abgesonderte wässrige Flüssigkeit, welche den Oxalsäure-Methyläther und nur Spuren des Oxalsäure-Äthyläthers enthält, wird mit Ätzkali im Überschuss versetzt, im gut verstopften Glase einen Tag digeriert, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht und mit Calciumacetat oder Calciumchlorid ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, schwach gegläht und als kohlenaurer Kalk gewogen. Sein Gewicht mit 0,64 multipliziert ergibt annähernd das Gewicht des Methylalkohols, welches in jenen 25 *ccm* Flüssigkeit enthalten war.

Seit neuerer Zeit pflegt man den wahren Methylalkoholgehalt des käuflichen Holzgeistes nach der Jodmethylmenge zu berechnen, die ein bestimmtes Quantum desselben zu bilden im Stande ist. Ein dahin abzielendes Verfahren von Krämer und Grodzki besteht in folgendem: In ein kleines Kölbchen von 30 *ccm* Inhalt, welches mit einem rechtwinkelig angesetzten Kühlrohre versehen und in dessen Stöpsel ein Tropftrichter mit Hahn eingefügt ist, bringt man 15 *g* Zweifach-Jodphosphor, lässt 5 *ccm* des zu untersuchenden Methylalkohols tropfenweise einfließen und fügt noch 5 *ccm* einer Lösung von 1 Teil Jod in 1 Teil Jodwasserstoffsäure von 1,7 spezifischem Gewicht zu. Der Apparat ist so zu stellen, dass die während des Erwärms in dem Kühlrohre verdichteten Dämpfe in das Kölbchen zurückfließen. Nach kurzem Digerieren (5 Minuten) am aufsteigenden Kühler wird letzterer geneigt und das gebildete Jodmethyl aus dem Wasserbade in ein 25 *ccm* fassendes, teilweise mit Wasser gefülltes, graduiertes Gefäß abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird das Kühlrohr mit wenig Wasser nachgespült, das Gefäß bis zur Marke mit Wasser gefüllt, das gebildete Jodmethyl damit geschüttelt und dann die Menge des letzteren bei 15° C abgelesen.

5 *ccm* absoluten, chemisch reinen Methylalkohols liefern in praxi 7,2 *ccm* Jodmethyl (der Theorie nach 7,8 *ccm*).

Um einen Gehalt von Aceton im Methylalkohol nachzuweisen, welcher schon bei einer Menge von 1 Proz. Aceton für die Teerfarbenindustrie unbrauchbar wird, verfährt man nach G. Krämer auf folgende Weise, die sich auf die Bildung von Jodoform aus Aceton gründet: In einem Kölbchen schüttelt man 10 *ccm* Natronlauge (80 *g* geschmolzenes Natronhydrat in 1000 *ccm* Wasser) mit 1 *ccm* des zu prüfenden Methylalkohols, fügt hierauf 5 *ccm* Jodlösung (254 *g* Jod, 500 *g* Jodkalium auf 1000 *ccm* Wasser) zu, schüttelt abermals tüchtig durch, und nimmt alsdann das ausgeschiedene Jodoform durch Schütteln mit 10 *ccm* alkoholfreiem Äther auf. Von der nach kurzer Zeit sich klar absetzenden Ätherschicht, die etwa 9,5 *ccm* beträgt, wird ein aliquoter Teil (5 *ccm*) mittelst einer Pipette herausgenommen und auf einem gewogenen Uhrglase verdampft. Nach dem Verdampfen wird das Uhrglas kurze Zeit über Schwefelsäure gestellt und alsdann gewogen.

Da ein Molekül Aceton (58 Gewichts-Teile) 1 Molekül Jodoform (394 Gewichts-Teile) liefert, von dem $\frac{9,5}{5}$ auf dem Uhrglase gewogen

wurden, so hat man die ermittelte Gewichtsmenge nur mit $\frac{58 \times 9,5}{394 \times 5}$

= nahezu 0,28 zu multiplizieren, um das in 1 *ccm* des geprüften Methylalkohols vorhandene Aceton zu erhalten. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des geprüften Methylalkohols lässt sich dann durch eine einfache Rechnung auch der Prozentgehalt an Aceton ermitteln. — Angenommen, man habe in 1 *ccm* Methylalkohol von 0,80 spezifisches Gewicht 0,01 Aceton gefunden, so würde sich ein Prozentgehalt von 1,25 ergeben: $0,80:100 = 0,01:x$; $x = 1,25$.

Äther, Äthyläther, $C_4H_{10}O$ oder C_4H_9O (*Aether; Aether sulfuricus*) bildet eine klare und farblose, sehr dünne und bewegliche, völlig flüchtige, leicht entzündliche, neutrale Flüssigkeit von durchdringendem, eigentümlich erfrischendem Geruche, vorübergehend brennendem Geschmacke und kühlendem, aber kaum bitter zu nennendem Nachgeschmacke. Das spezifische Gewicht des officinellen Äthers ist bei $17,5^{\circ} C$ 0,725, bei 15° 0,728.

Der reine wasser- und weingeistfreie Äther hat bei $17,5^{\circ} C$ ein spezifisches Gewicht von 0,7185, siedet bei $35^{\circ} G$ und erzeugt bei seiner Verdunstung eine beträchtliche Temperaturerniedrigung. Bei -100° erstarrt er noch nicht, wasserhaltiger Äther dagegen schon bei -40° zu einer weissen krystallinischen Masse. Bei $17,5^{\circ}$ lösen 10 Teile Wasser 1 Teil Äther und 35 Teile Äther 1 Teil Wasser auf. Enthält das Wasser in Äther unlösliche Salze, so löst es äusserst wenig Äther. Mit Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroläther, fetten und flüchtigen Ölen ist reiner Äther in jedem Verhältnis mischbar. Der Äther ist höchst brennbar und der mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemischte Ätherdampf verbrennt in geschlossenen Räumen unter Explosion. Er brennt mit leuchtender russender Flamme. Er giebt kein Jodoform. Er lässt sich mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht!) klar und farblos mischen. Eine dabei eintretende Braunfärbung lässt auf Verunreinigungen schliessen.

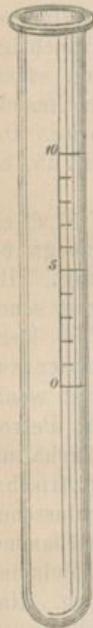
Der Äther ist ein Lösungsmittel für die meisten Fette, Harze, Kautschuk, auch für Schwefel, Phosphor, Jod, Mercurichlorid, Ferrichlorid, Goldchlorid und viele der organischen Säuren. Beim Zutritt der Luft verwandelt er sich, wenn er wasserhaltig ist, sehr langsam in Essigsäure.

Im Handel kommt der officinelle Äther und ein Äther von 0,730 bis 0,740 spezifischem Gewicht vor. Letzterer ist weniger rein.

Prüfung des Äthers. Zeichen der Reinheit sind Farblosigkeit, neutrales Verhalten gegen Lackmuspapier und völlige Flüchtigkeit ohne Hinterlassung eines fremdartigen Geruches. Zur Erkennung dieser

letzteren Eigenschaft giesst man einige Gramme des Äthers auf ein reines leinenes Tuch oder auf weisses Filtrierpapier. Innerhalb einer Minute ist der Äther verdunstet. Eine Verunreinigung mit sogenanntem Weinöl,*) Schwefelsäure, Schwefligsäure, würde sich durch eine saure Reaktion anzeigen. Zum Nachweise der beiden letzteren Stoffe schüttelt man den Äther mit Wasser aus und prüft dieses mit Chlorbaryum; zum Nachweise des Weinöls schüttelt und digeriert man circa 10 *cem* Ather mit reiner Ätznatronlauge und dampft schliesslich den Äther über der Ätzlauge ab. Diese wird Schwefelsäure enthalten, sofern Weinöl gegenwärtig war. Wird trockenes Kaliumkarbonat beim Schütteln mit dem Äther feucht, so enthält er zuviel Wasser. Der

Fig. 166.



Ätherprobiergläschen.

offizinelle Äther von 0,725 spezifischem Gewicht enthält nur Spuren von Wasser und macht das Kaliumkarbonat nicht feucht. Äther von 0,730 bis 0,740 macht es kaum merklich feucht. Die beste Prüfung auf Feuchtigkeit geschieht mit trockener gepulverter Gerbsäure (Tannin), welche, mit dem wasserhaltigen Äther geschüttelt, zu einem Sirup zusammenfliesst. In total reinem Äther bleibt sie pulverig. Der Weingeistgehalt des Äthers wird annähernd durch die grössere oder geringere Löslichkeit des Äthers in Wasser gefunden. Der Äther ist nämlich in Wasser um so löslicher, je mehr Weingeist er enthält. Reiner Äther löst an und für sich Wasser auf, sowie Wasser reinen Äther löst. Enthält der Äther Weingeist, so ist das gegenseitige Auflösungsvermögen ein grösseres. Behufs Prüfung dieses Verhältnisses bedient man sich eines seiner ganzen Länge nach gleichweiten, ungefähr 1 *cm* weiten und 18,5 *cm* langen Glaseylinders, dessen Länge oberhalb graduiert ist. Dieses Ätherprobiergläschen stellt beistehende Figur vor. Man giesst zuerst Wasser ein, so dass der Meniskus der Wassersäule mit dem 0-Strich in einer Horizontalebene liegt. Um diesen Punkt genau zu treffen, bedient man sich eines Tropfglases. Dann füllt man den Raum von 0—10 mit dem Äther, verschliesst die Öffnung des Cylinders mit dem Finger und schüttelt kräftig und anhaltend durcheinander. In der Ruhe scheiden sich beide Flüssigkeiten, jedoch in einem anderen Raumverhältnisse. Als Grenzpunkt zwischen Äther und Wasser wird wieder der tiefste Punkt des Wasserniveaus angenommen. Versuche ergaben, dass bei einer Temperatur von 14—16° C

Volumteile	Volumteile	spez. Gewicht
10 Wasser lösen	0,8 Äther von	0,719—0,721
10 —	„ 1,0 —	„ 0,724—0,726

*) Man versteht hierunter ein Gemisch von Ätherin und Ätherol mit Schwefligsäure Äthyläther und Schwefelsäure-Äthyläther, das sich bei einem Mangel an Alkohol bei der Ätherdarstellung bildet.

Volunteile	Volunteile	spez. Gewicht
10 Wasser lösen	1,3 Äther von	0,729—0,731
10 — "	1,6 — "	0,733—0,735
10 — "	2,0 — "	0,738—0,741
10 — "	2,3 — "	0,743—0,746
10 — "	2,6 — "	0,748—0,750

Diese Prüfung ist für den Drognisten und Apotheker eine sehr bequeme, aber keine scharfe, weil das Wasser nicht allen Weingeist aus dem Äther aufnimmt und dann das Wasser je nach der Menge des aufgenommenen Weingeistes verschiedene Mengen Äther und der Äther wieder verschiedene Mengen weingeistigen Wassers auflöst. Auch die Temperatur ist von wesentlichem Einflusse auf das Mass der gegenseitigen Auflösungs-fähigkeit beider Flüssigkeiten. Je wärmer das Wasser, um so weniger löst es Äther.

Zur Entdeckung von Spuren Weingeist im Äther schüttelt man diesen mit kaltem Wasser aus, befreit die abgesonderte Wasserschicht durch gelindes Erwärmen grösstenteils vom Äther und bestimmt den Weingeist im Wasser durch Hervorrufung von Jodoformbildung. (Vergl. S. 359 unter Weingeist.)

Zur Beantwortung der Frage, ob der Äther aus Methylalkohol enthaltendem Weingeist bereitet ist, soll man nach Young mehrere (5) *ccm* Äther mit 2,5 *ccm* Kaliumpermanganatlösung schütteln. Bei Gegenwart von Methyläther erfolgt im Verlauf einer Minute Braunfärbung der Permanganatlösung. (Diese Reaktion giebt übrigens der reine Äther auch.)

Nach Polak schichtet man den Schwefeläther vorsichtig auf konzentrierte Schwefelsäure, so dass keine Erhitzung stattfindet. Ist der Äther aus holzgeisthaltigem Weingeist bereitet, so bildet sich an der Berührungsfäche beider Flüssigkeiten allmählich eine dunkelbraungelbe Schicht. Bei reinem Äther erfolgt diese Erscheinung nicht.

Die vielfach als Arzneimittel gebrauchten Hoffmannstropfen (*Spiritus aethereus*) sind ein Gemisch aus 1 Teile Äther und 3 Teilen Weingeist.

Die Gegenwart des Äthers in Mischungen verrät sich meist genügend durch den Geruch. Die Abscheidung geschieht durch Destillation aus dem Wasserbade bei einer Temperatur von 40 bis 50°. In der Mischung mit Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff wird er beim Ausschütteln mit Wasser durch letzteres gelöst und aus der wässrigen Lösung durch Destillation bei circa 50° C abgeschieden.

Äther wirkt in ähnlicher Weise giftig wie Weingeist, mit welchem er in der Wirkung übereinstimmt, jedoch kann diese Wirkung als fünfmal grösser angenommen werden. Tödliche Fälle durch Äther sind nur infolge des andauernden Einatmens des Ätherdampfes vorgekommen, besonders seit der Äther als Anaestheticum in Anwendung gekommen ist. Gegenmittel sind frische Luft oder künstliche Respiration und kalte Begiessungen. Der Leichenbefund weicht nicht besonders von dem ab, wie er nach dem Tode infolge Einatmens von Chloroformdämpfen beobachtet wird.

Da der Äther zum Teil unverändert resorbiert wird und in den Blutlauf übergeht, so beobachtet man in den Leichenteilen noch einige Tage nach dem Tode einen Äthergeruch. Nach dem Tode, in Folge der Ätherdampfeinatmungen, enthält das Blut Äther. Zum Nachweis durchmischt und extrahiert man die Leichenteile mit Weingeist, koliert, unterwirft die Kolatur im Wasserbade bei 80—90° einer Destillation und rektifiziert das Destillat über ein gleiches Volum pulverisierten, reinen, wasserfreien Chlorcalciums, ebenfalls im Wasserbade, jedoch bei einer Temperatur von circa 60°. Geruch und Geschmack dieses letzteren Destillats lassen in den meisten Fällen über die Gegenwart des Äthers keinen Zweifel. Im zweifelhaften Falle müsste nochmals eine Rektifikation über Chlorcalcium bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur behufs Beseitigung des Weingeistes vorgenommen werden. War der Äther in Substanz genommen, und hauchen die Contenta einen Äthergeruch aus, so bringt man diese direkt in einen Kolben und destilliert. In allen Fällen sammelt man das Destillat in einer mit Eis umgebenen Vorlage, — hier ein enges, langes, cylindrisches Glas, — in welches das Destillationsrohr bis mindestens zur Hälfte des Rauminhalts hinabreicht.

Essigäther, Äthylacetat, Essigsäure - Äthyläther, $C_4H_8O, C_4H_8O_2$ oder $C_2H_5(C_2H_5)O_2$ (*Aether aceticus*), bildet eine neutrale, klare, farblose, flüchtige, leichtflüssige und leichtentzündliche, eigentümlich ätherartig und angenehm erfrischend riechende und schmeckende Flüssigkeit von 0,9043 spezifischem Gewicht bei 17,5°. Der Siedepunkt liegt bei 74°. Der Essigäther ist etwas weniger flüchtig als der Äther und brennt, angezündet, mit blaugelber, russender Flamme unter Verbreitung eines sauren Geruches und Hinterlassung eines flüssigen, sauren Rückstandes. Er lässt sich im reinen Zustande mit Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Ölen in jedem Verhältnis mischen und ist ein Lösungsmittel für viele Harze und Fettstoffe. Durch kaustische und selbst schon durch kohlen saure Alkalien wird er in Weingeist und Essigsäure zerlegt. 17—18 Teile Wasser lösen 1 Teil Essigäther, 28 Teile Essigäther 1 Teil Wasser auf. Aus der wässrigen Lösung wird er auf Zusatz von Lösungen der Alkalisalze zum grössten Teile abgeschieden.

Die Löslichkeitsverhältnisse eines Essigäthers bei verschiedenem Weingeistgehalte werden nach Mohr durch folgende Tabelle ausgedrückt, die deshalb Erwähnung finden muss, weil man mit ihrer Hilfe aus dem Ergebnis der Schüttelprobe mit Wasser einen annähernden Schluss auf den Weingeistgehalt eines damit verunreinigten Essigäthers ziehen kann.

100 Volum-Teile Wasser lösen an reinem Essigäther 4 bis 5 Volumina

Prozent Alkoholgehalt		Volumina	Prozent Alkoholgehalt		Volumina
mit 4	"	9	mit 6	"	11
" 11	"	13 bis 14	" 16	"	18
" 20	"	21 bis 22	" 33,5	"	36

Der officinelle Essigäther, wie er im Handel vorkommt, hat ein spezifisches Gewicht von 0,900—0,904 und enthält kleine Mengen von Weingeist und Wasser (1,25 bis 1,5 Prozent).

Die Prüfung des officinellen Essigäthers besteht in folgenden Experimenten. Gleiche Volume Essigäther und Wasser von mittlerer Temperatur, durchschüttelt und der Ruhe überlassen, scheiden sich wieder in zwei Schichten, von welchen die untere Wasserschicht nur um $\frac{1}{10}$ ihres Volums vermehrt sein darf. Hier wird derselbe Cylinder, wie er behufs Prüfung des Äthers (S. 422) benutzt wird, angewendet. Der Essigäther darf keine freie Säure enthalten, was man daran erkennt, dass die beim Schütteln mit Wasser resultierende wässrige Schicht durch einen Zusatz von Lackmustinktur nicht sofort rot gefärbt wird. Mit einem halben Volum Schwefelkohlenstoff muss er eine klare Mischung liefern, andrenfalls enthält er zu viel Wasser. Mit einem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure muss er sich klar und farblos mischen, und diese Mischung auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung eine rote Färbung annehmen, welche sich einige Augenblicke erhält.

Behufs seiner Zersetzung genügt eine mehrstündige Digestion mit überschüssiger Ätzkalilauge oder Barytwasser. In den Zersetzungsprodukten ist sowohl Weingeist wie Essigsäure, letztere an Kalium oder Baryum gebunden, leicht qualitativ und quantitativ zu bestimmen.

Die Wirkung des Essigäthers gleicht der des Weingeistes und Äthers, jedoch sind infolge eines übermässigen Genusses oder des Einatmens des Essigätherdampfes keine Fälle mit tödlichem Ausgange bekannt geworden.

Die Abscheidung des Essigäthers aus Gemischen geschieht durch Destillation aus dem Wasserbade. Ist das Gemisch ein weingeistiges, so verdünnt man es zuvor mit einem doppelten Volum Wasser und destilliert aus dem Wasserbade bei einer Temperatur, welche 85° nicht überschreitet. Das Destillat verdünnt man wiederum mit einem doppelten Volum Wasser und destilliert wie vorhin bei derselben Temperatur. In Gemischen mit Benzol, Petroläther, Chloroform schüttelt man mit Wasser aus und destilliert die wässrige Lösung aus dem Wasserbade.

Chloroform, C_2HCl_3 oder $CHCl_3$ (*Chloroformium*), bildet eine klare, farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeit von angenehm süsslich-ätherischem Geruch und brennendem, süsslichem Geschmack. Es ist nicht entzündlich, damit getränkter Baumwollendocht oder Papier brennt jedoch, angezündet, mit grün gesäumter Flamme und Ausstossung von Chlorwasserstoffdampf. Im Wasser ist es nur spurweise löslich, dagegen in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Ölen, aber nicht mischbar mit konzentrierter Schwefelsäure. Das officinelle Chloroform, welches ca. 0,4 Proz. Weingeist enthält, hat ein spezifisches Gewicht von 1,485—1,489 bei

15° C*) und siedet bei 60—61°. Durch weingeistige Ätzkalilösung unter Einwirkung gelinder Wärme wird das Chloroform zersetzt und es resultieren Kaliumchlorid und Kaliumformiat; es sind jedoch auch wässrige Ätzkalilösungen nicht ohne zersetzende Einwirkung. Weingeistige Ammoniakflüssigkeit zersetzt es unter Bildung von Ammoniumchlorid und -cyanid. Natriummetall ist auf weingeistfreies Chloroform ohne Einwirkung. Der Chloroformdampf zerfällt in der Glühhitze in Kohle, Chlor und Chlorwasserstoff. Chloroform unterliegt, wenn es von Weingeist frei ist, bei längerer Aufbewahrung — besonders bei Einwirkung des Sonnenlichtes — einer Zersetzung, welche sich durch einen erstickenden, scharfen Geruch kundgibt. Ein solches in der Zersetzung begriffenes Chloroform ist, als Anaestheticum angewendet, überaus gefährlich. Es ist also eine geringe Verunreinigung des Chloroforms mit Weingeist kein Fehler, ja Dr. Squibb in Newyork fand, dass ein 2 Prozent Weingeist enthaltendes Chloroform nie schlimme Zufälle bei Anaesthesieen verursacht hat. Wenn diese Beobachtung auch teilweise ihre Widerlegung gefunden hat, so ist es wenigstens sicher, dass ein geringer Weingeistgehalt die Brauchbarkeit des Chloroforms als Anaestheticum nicht beeinträchtigt.

Die genügende Reinheit des officinellen Chloroforms ergibt sich aus dem spezifischen Gewicht, welches 1,496 bei 15° nicht überschreiten darf, dann aus der Indifferenz des mit dem Chloroform geschüttelten Wassers gegen Lackmuspapier und Silbernitratlösung, aus der Farblosigkeit oder höchstens einer nur schwachen Bräunung der mit dem Chloroform durchschüttelten Schwefelsäure und endlich aus dem normalen Geruch und Geschmack. Vollkommen reines Chloroform verursacht beim Durschschütteln mit konz. Schwefelsäure keine Färbung dieser letzteren.

Das Resultat dieser zur Erkennung anderer Halogenverbindungen, — vorzugsweise der sich von den höheren Alkoholen ableitenden — dienenden Schwefelsäurereaktion erheischt bei ihrer Ausführung eine gewisse Vorsicht. Die deutsche Pharmakopöe lässt sie mit 20 g Chloroform ausführen und diese in einem 3 cm weiten Glasstöpselglase, das zuvor mit konzentrierter Schwefelsäure ausgespült worden ist, mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln stehen und verlangt, dass sich die letztere innerhalb einer Stunde nicht färben darf.

Auf einen etwaigen Gehalt an freiem Chlor prüft man, indem man

*) Nach E. Pilz beträgt das spezifische Gewicht des Chloroforms

bei $\frac{1}{4}$ Proz. Alkohol bei 15,2° C =	1,4974
„ $\frac{1}{2}$ „ „ „ „ =	1,4936
„ 1 „ „ „ „ =	1,4851
„ 2 „ „ „ „ =	1,4702

der Siedepunkt des Chloroforms liegt

bei $\frac{1}{4}$ Proz. Alkohol zwischen	61,3	und	61,9° C
„ $\frac{1}{2}$ „ „ „	61,07	„	61,8 „
„ 1 „ „ „	60,27	„	61,6 „
„ 2 „ „ „	59,0	„	61,2 „

das Chloroform tropfenweise durch eine mindestens 3 *cm* hohe Schicht einer jodsäurefreien Kaliumjodidlösung fallen lässt.

Bestimmung und Nachweis des Chloroforms. Eine Reaktion auf Chloroform ist von A. W. Hoffmann angegeben, welche diese Substanz noch erkennen lässt, wenn sie mit 5—6000 Teilen Weingeist verdünnt ist. Die Reaktion beruht auf dem Verhalten des Chloroforms zu den Monaminen bei Gegenwart von Weingeist und Alkalihydrat. Es entsteht Isonitril, welches sich durch seinen Geruch charakterisiert. Man soll den Versuch in der Weise anstellen, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin (jedes andere primäre Monamin, fett oder aromatisch, soll denselben Dienst leisten) mit weingeistiger Natron- oder Kalilauge eingiesst. Ist Chloroform vorhanden, so erfolgt alsbald, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen, heftige Reaktion und Entwicklung des charakteristisch riechenden, Zunge und Nase scharf reizenden Isonitrils. Bromo- und Jodoform verhalten sich bei der Hoffmannschen Isonitrilprobe wie Chloroform. Auch Chlorallösung, in Anilin mit weingeistiger Kalihydratlösung eingetragen, entwickelt mit grosser Heftigkeit Isonitrildampf. Das als Anaestheticum gebrauchte Äthylenchlorid oder Elaylchlorid giebt diese Reaktion nicht.

In allen Fällen ist das Chloroform, wenn es sich in weingeistigen oder anderen Mischungen befindet, durch Destillation aus dem Wasserbade zu sammeln. Ist die Mischung eine weingeistige, so destilliert man sie über wasserfreies Chlorcalcium aus dem Wasserbade. Enthält die Mischung ätherische Öle, so ist eine zweite Rektifikation über tierischer Kohle notwendig. Behufs Trennung von Äther, welcher gegenwärtig ist, schüttelt man das Destillat mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure, setzt 1—2 Tage beiseite, hebt die obere Chloroformschicht ab und rektifiziert sie nach Zusatz von etwas Wasser aus dem Wasserbade.

Die qualitative Erkennung des Chloroforms kann in verschiedener Weise geschehen. In erster Linie durch die von Hofmann angegebene und vorhin erwähnte Reaktion. Dann auf folgende Weise: Von dem Destillat giebt man mehrere Tropfen, mit ebensoviel Weingeist vermischt, zu verdünnter Schwefelsäure, nebst einigen kleinen Stückchen reinen Zinks, schüttelt sanft und überlässt das Ganze einige Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit wird, war Chloroform gegenwärtig, die Flüssigkeit nach Zusatz verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat Silberchlorid ausgeben. Dieselbe Reaktion wird auch erfolgen, wenn andere Chlorsubstitute gegenwärtig sind.

Eine andere Methode besteht darin, dass man das Destillat in Dampf verwandelt, diesen Dampf durch ein enges glühendes Glas- oder Porzellanrohr streichen und in eine Silbernitratlösung eintreten lässt. Die Silberlösung befindet sich in einem Kugelapparat. Man kann die aus dem glühenden Rohre austretenden Zersetzungsprodukte über ein feuchtes Gemenge von Stärkemehl und Kaliumjodid leiten, wo sie eine Bläunung des Gemisches verursachen.

Bei der Digestion mit weingeistiger Ätzkalilösung, welche von Kaliumchlorid völlig frei ist, giebt Chloroform Kaliumchlorid und -formiat, deren quantitative Bestimmung keine Schwierigkeit macht.

Letale Vergiftung durch Chloroform und Chloroformdampf. Chloroform ist an und für sich kein Gift, dennoch sind mehrere Todesfälle infolge Verschluckens von 5—50 g Chloroform vorgekommen. Der Leichenbefund ergiebt im allgemeinen Hyperämie im Hirn, den Hirnhäuten und den Lungen, schwarzes Blut im rechten Ventrikel, starke Rötung der Schleimhaut des Magens und Duodenums. Gross ist die Zahl der Todesfälle infolge der Anwendung des Chloroforms als Anaestheticum und unter diesen Todesfällen figurieren viele Selbstmorde. Ein Teil dieser Fälle mag auf Rechnung von Chloroform zu setzen sein, welches sich im beginnenden Zersetzungsstadium befand. Die Sektionsbefunde nach letal endenden Chloroformnarkosen infolge Inhalation der Chloroformdämpfe stimmen wenig überein, jedoch findet man die Venen und das rechte Herz gewöhnlich mit einem tintenartig-dunklen, meist dünnflüssigen, seltener dicken Blute gefüllt und die Lungen blaurot und blutreich, ebenso Leber und Nieren blutreich, das Herz welk und schlaff, die beiden Herzhöhlen oder nur eine derselben blutleer. Nothnagel beobachtete im Harn stets Gallenfarbstoffe und mehr oder weniger ausgeprägte Fettentartung der Leber und des Herzmuskels. Totenstarre tritt frühzeitig und intensiv auf. Unter 46 Fällen konnte Senator nur 4mal den Geruch nach Chloroform konstatieren.

Zum Nachweis des Chloroforms werden die betreffenden Leichenteile (nach Abstumpfung der etwa gegenwärtigen Säure mit Magnesia) in eine Retorte gegeben, welche mit einer gut kühl gehaltenen Vorlage verbunden ist, und aus dem Wasserbade der Destillation unterworfen. Da die Chloroformmenge, welche hier gesammelt werden kann, meist eine sehr geringe ist, und die Chloroformtröpfchen sich im Retortenhalse und in der Vorlage an die Wandung anzuhängen pflegen, ohne zusammenzufließen, so ist es ratsam, der Destillationsmasse eine kleine Menge Weingeist beizumischen, das Destillat aber dann über Calciumchlorid in einem kleinen Apparate zu rektifizieren, wofern eine Isolierung des Chloroforms notwendig sein sollte. Mit dem Destillat lassen sich die oben erwähnten Reaktionen vornehmen. Viele Chemiker leiten den aus der Destillationsmasse in der Wasserbadwärme entwickelten Dampf oder den in einem bei circa 50° durch die Destillationsmasse getriebenen Luftstromen vorhandenen Chloroformdampf direkt durch ein glühendes (schräg aufwärtssteigendes) Glas- oder Porzellanrohr, welches in ein Gefäss mündet, das mit einem mit Stärke und Kaliumjodid durchtränkten Papierstreifen versehen und ausserdem mit einem Gefäss mit Silberlösung verbunden ist. Damit die salzsäurehaltige Luft durch die Silberlösung treten muss, ist das Gefäss der letzteren mit einem Aspirator verbunden. In diesem letzteren Falle ist die Retorte notwendig mit einem Luftrohr zu versehen, welches unter der Oberfläche der Destillationsmasse aus-

mündet. Ehe der Luftstrom (oder Kohlensäurestrom) in Thätigkeit gesetzt wird, ist zuvor die Glas- oder Porzellanröhre glühend zu halten. Besteht die Destillationsmasse in Blut, so ist sie mit etwas Glycerin und Wasser zu mischen, um ein Gelatinieren beim Erwärmen einigermassen zu verhüten. Ist die Frage gestellt, ob die Vergiftung durch Chloroform oder Chloralhydrat geschehen, so darf anfangs das Blut beim Hindurchleiten des Luft- oder Kohlensäurestromes nicht erwärmt werden, denn beim Erwärmen wird durch die alkalische Beschaffenheit des Blutes Chloralhydrat in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Vergleiche auch unter „Chloralhydrat.“

Jodoform, C_2HJ_3 oder CHJ_3 (*Jodoformium Formyltrijodid*), ist zwar schon lange bekannt, wurde aber erst seit einigen Jahren wieder aus der Vergessenheit hervorgeholt und zur arzneilichen Verwendung herangezogen, wozu es sich seines hohen Jodgehaltes (90 Proz.) wegen auch ganz besonders eignet; es ist gewissermassen Jod in milderer Form.

Es kommt im Handel entweder in glänzenden, sechsseitigen, sich fettig anführenden Blättchen oder Tafeln von citronengelber Farbe und durchdringend eigenartigem Geruche, oder in Form eines etwas heller gefärbten Pulvers von denselben Eigenschaften vor. Bei etwa 120° schmilzt das Jodoform und es lässt sich dasselbe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Im Wasser ist es nahezu unlöslich, dagegen löslich in 50 Teilen kaltem und 10 Teilen kochendem Weingeist von 90 Proz., sowie in 5,2 Teilen Äther. Seine Reinheit ergibt sich aus der völligen Flüchtigkeit, sowie dadurch, dass damit geschütteltes Wasser sich gegen Silbernitrat und Baryumnitrat indifferent verhalten muss. Auch der Nachweis der genannten Löslichkeitsverhältnisse in Äther und Alkohol bietet ein wichtiges Kriterium für die Reinheit des Jodoformes.

Es gehört zu den stark wirkenden Körpern, die dafür normierte Maximaldosis beträgt als Einzelgabe 0,2 g und *pro die* 1,0 g.

Chloralhydrat, $C_2HCl_3O_2 \cdot HO$ oder $C_2HCl_3O + H_2O$ (*Chloralum hydratum*), wie es im Handel vorkommt, bildet trockene, neutrale, farblose, durchsichtige, rhomboidale Krystalle oder circa 0,5 cm dicke, weisse, krystallinische Platten von aromatischem, etwas stechendem Geruch und bitterem, unangenehmem, etwas ätzendem Geschmack. Es ist leichtlöslich in Wasser, Weingeist, Äther; schwieriger in Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und fetten Ölen löslich. In kaltem Chloroform ist es unlöslich. (Unterschied von Chloralalkoholat.) Bei einer Temperatur von circa 60° schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche erkaltend bei circa 30° Krystalle absetzt, endlich zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Beim Vermischen mit Kampfer bildet es mit diesem eine dickflüssige, in Wasser unlösliche Verbindung. Bei 94° beginnt es zu sieden und verflüchtigt sich vollständig. Mit den Wasserdämpfen verdampft es. Durch wässrige Ätzkalilösung wird Chloral-

hydrat schnell in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung zersetzen es leicht in der Wärme des Wasserbades unter Bildung von Ammoniumchlorid. Seine ammoniakalische Lösung reduziert (auch bei Gegenwart von Weingeist) beim Erhitzen Silbernitrat unter Bildung eines Silberspiegels. Aus der wässrigen Lösung lässt es sich, jedoch nicht völlig, mit Äther ausschütteln.

Im Handel kommt dieses als Hypnoticum vielgebrauchte Präparat mit Chloralalkoholat verfälscht oder verunreinigt vor.

Prüfung. Das Chloralhydrat muss sich in Wasser leicht lösen, ohne dabei zuvor seine Form zu verändern; das Alkoholat wird ölähnlich flüssig, ehe es in Lösung übergeht. Die weingeistige Lösung darf blaues Lackmuspapier kaum röten, noch nach Ansäuerung mit Salpetersäure mit Silbernitrat mehr als höchstens eine schwache Opalescenz geben. Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure darf es sich nicht bräunen. In einem kleinen Löffel über der Weingeistflamme erhitzt, muss es schmelzen und es darf sich an der genäherten Flamme nicht entzünden (Chloralalkoholat brennt mit Flamme). Die wässrige Lösung darf Kaliumpermanganatlösung im Laufe einiger Minuten nach der Mischung nicht zersetzen.

Obgleich Chloralhydrat nicht den Giften beizuzählen ist, so sind dennoch mehrere Todesfälle durch übermässige Dosen konstatiert. In den tierischen Organismus eingeführt, geht das Chloralhydrat dem Anscheine nach unverändert in das Blut über, wo es unter dem Einflusse der alkalischen Beschaffenheit des Blutes eine sehr langsame Zerlegung in Chloroform und Ameisensäure erfahren mag. Das Blut mit Chloralhydrat Vergifteter riecht nicht nach Chloroform, welches letztere aber daraus bei einer Erwärmung bis auf 50° auf dem Wege der Destillation abgeschieden werden kann. Auch im Harn ist Chloroform direkt nicht nachzuweisen; der Harn reduziert aber in der Wärme kalische Kupferlösung.

Tritt die Frage auf, ob eine Vergiftung durch Chloroform oder Chloralhydrat stattgefunden hat, so ist durch das Blut zuerst ein kalter Luftstrom zu treiben, welcher nur gegenwärtiges Chloroform mit sich reissen und, durch glühende Röhre geleitet, die Zersetzungsprodukte des Chloroforms liefern würde. Bleibt dieses Experiment erfolglos, dann wird das Blut mit wenigem Ätzkali alkalisch gemacht und der kalte Luftstrom wiederum angewendet. Bei Gegenwart von Chloralhydrat bleiben jetzt die Zersetzungsprodukte des Chloroforms nicht aus. (Vergl. auch unter Chloroform S. 428.)

Chloralhydrat soll bisweilen Getränken beigemischt und damit ein sog. Schlummerpunsch bereitet werden. Die Prüfung solcher Mischungen auf Chloralhydrat geschieht in folgender Weise: Man unterwirft die fragliche Flüssigkeit (ist sie sehr weingeistig, mit Wasser verdünnt; ist sie sauer, mit kohlensaurer Magnesia, in der Kälte neutralisiert und filtriert) der Destillation aus dem Sandbade. Das Destillat giebt mit Silbernitrat keine Reaktion; dann mit Ammoniak versetzt und aufgekocht, findet Abscheidung metallischen Silbers in Form eines Spiegels statt. Einen

anderen Teil des Destillats versetzt man mit Ammoniumkarbonatlösung und digeriert eine halbe Stunde im Wasserbade. Wenn man alsdann mit Salpetersäure sauer macht, so erfolgt auf Zusatz von Silbernitrat eine Silberchloridfällung. Letztere Reaktion geschieht, um über die Gegenwart des Chloralhydrats Sicherheit zu erlangen, denn Chloroform giebt unter denselben Verhältnissen keine Silberchloridreaktion. Zu beachten ist, dass Chloroform als Geschmackskorrigens des Chloralhydrats benutzt wird.

Eine hypnotische Chloralhydratdosis ist 3—6 g. Eine Dosis von 8—10 g ist Gefahr bringend.

Äthylidenchlorid und **Elaylchlorid** sind als anästhesierende Mittel in Gebrauch gekommen. Im ganzen verhalten sie sich wie das Chloroform und werden auch wie dieses nachgewiesen.

Elaylchlorid, Äthylenchlorid, $C_1H_4Cl_2$ oder $C_2H_4Cl_2$ (*Liquor Hollandicus, Aethylenum chloratum*), ist eine dem Chloroform im Geruch und Geschmack ziemlich ähnliche, klare, farblose Flüssigkeit, welche aber entzündbar ist und mit grüner, rauchender, Salzsäuredämpfe ausgebender Flamme brennt, bei $85^{\circ}C$ siedet und bei $15^{\circ}C$ ein spezifisches Gewicht von 1,254 besitzt. In Wasser ist es ebensowenig wie das Chloroform löslich, aber in allen Verhältnissen mit Weingeist, Äther, Chloroform etc. mischbar; nicht mischbar mit konzentrierter Schwefelsäure, welche dabei farblos bleibt, selbst wenn das Elaylchlorid darüber abdestilliert wird. Mittelst weingeistiger Kalilösung und gelinder Wärme wird es zersetzt unter Bildung von Kaliumchlorid und Chloräthylengas. Mit einer Schicht Wasser bedeckt und den Sonnenstrahlen ausgesetzt verursacht es die Bildung von Salzsäure und Essigäther. Ammoniak ist in der Wärme nicht ohne zersetzenden Einfluss auf das Elaylchlorid.

Äthylidenchlorid, Chloräthyliden, $C_4H_4Cl_2$ oder $C_2H_4Cl_2$ (*Aethylenum chloratum s. bichloratum*), ist dem Elaylchlorid isomer und eine dem Chloroform ebenfalls ziemlich ähnliche Flüssigkeit, welche aber entzündbar ist, bei 59° siedet und ein spezifisches Gewicht von 1,182 bis 1,183 bei 15° hat. Mit konzentrierter Schwefelsäure ist es nicht mischbar, diese erleidet auch dabei keine Veränderung. Es unterscheidet sich vom Chloroform dadurch, dass es mit weingeistiger Natronlauge und Anilin kein Isonitril giebt.

Salpeteräther ist in weingeistiger Verdünnung als *Spiritus Aetheris nitrosi* officinell. Dieses letztere Präparat bildet eine klare, farblose oder schwachgelbliche, entzündbare Flüssigkeit von angenehmem ätherischem Geruch nach Borsdorfer Äpfeln. Beim Vermischen mit Eisenchloridlösung entsteht eine dunkle Färbung. Er wird zur Darstellung des künstlichen Franzbranntweins oder Kognaks angewendet.

Amylnitrit, $C_{10}H_{11}NO_4$ oder $C_5H_{11}NO_2$ (*Amylium nitrosum*). Dieser Ester wird seit einiger Zeit zu Einatmungen angewendet und ist so zum Handelsartikel geworden. Er bildet eine klare, gelbliche, voll-

kommen flüchtige Flüssigkeit, von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche und etwas brennendem aromatischem Geschmacke. In Wasser ist er kaum löslich, mit Weingeist und Äther dagegen in jedem Verhältnisse mischbar; bei 97 bis 99° C siedet derselbe, und wenn man ihn anzündet, verbrennt er mit leuchtender und stark russender Flamme. Beim längeren Aufbewahren zeigt er gerne eine Neigung zur Säuerung; es empfiehlt sich daher denselben über neutralem Kaliumtartrat aufzubewahren. Der Nitritcharakter des Amylnitrits lässt sich leicht durch die bekannte Schwarzfärbung, die er mit Ferrosalzen giebt, konstatieren. Wenn man ihn in konzentrierte Schwefelsäure giesst, so tritt unter heftiger Gasentwicklung Zersetzung ein und wenn man die Mischung einige Zeit nachher mit Wasser verdünnt, so tritt ein sehr angenehmer Fruchtgeruch, — durch Valeriansäure-Amyläther bedingt, — auf. Bezüglich des Säurungsgrades eines noch zu medizinischen Zwecken tauglichen Präparates verlangt die *Pharm. Germ.*, dass die Alkalinität von 2 ccm einer aus 1 Teile 10proz. Ammoniakflüssigkeit und 9 Teilen Wasser zusammengesetzten Mischung durch 10 g des Amylnitrits nicht aufgehoben werden dürfe. Auf einen Gehalt an Valeraldehyd prüft man, indem man mit dem 3fachen Volum einer Mischung von gleichen Teilen 10proz. Ammoniakflüssigkeit und absolutem Alkohol unter gleichzeitigem Zusatz einer geringen Menge von Silbernitrat gelinde erwärmt; man erkennt die Gegenwart des genannten Körpers durch die dabei eintretende braune bis schwarze Färbung.

Glycerin. Ölsüss, $C_6H_8O_6$ oder $C_3H_5O_3$ (*Glycerinum*), bildet im reinen Zustande eine neutrale, geruch- und farblose, sirupdicke Flüssigkeit von rein süßem Geschmack, welche bei 290° siedet, aber schon bei 120° und noch darunter liegenden Temperaturen langsam verdampft. Beim Erhitzen auf Platinblech verdampft es zuerst in dichten, weissen, bei Annäherung der Flamme entzündbaren Dämpfen, zuletzt bleibt ein kohligler Anflug, welcher aber bei fortgesetztem Glühen gänzlich verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Glycerin mischt sich mit Wasser, Weingeist und Ätherweingeist (einem Gemisch aus 1 Teile Äther und 3 Teilen Weingeist) in allen Verhältnissen, ist aber nicht mischbar mit Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. Mit konzentrierter Schwefelsäure mischt es sich ohne Gasentwicklung, sowie mit Ätzkalilauge, ohne eine Färbung zu veranlassen. Kalische Kupferlösung reduziert es nicht. Mit trockenem Kaliumbisulfat erwärmt entwickelt es den Geruch nach Akrolein. Das spezifische Gewicht ist 1,267 bei 15°, das im Handel vorkommende reine Glycerin geht in seiner Dichtigkeit oft bis auf 1,23 herab. Glycerin, mit ammoniakalischer Silberlösung bis zum Kochen erhitzt, bewirkt Abscheidung eines Silberpiegels.

Das Glycerin kommt im Handel in verschiedenen Graden von Reinheit vor, oft auch mit Zuckerlösung verfälscht. Gewöhnliche Verun-

reinigungen sind Calciumchlorid, Kaliumchlorid, Buttersäure, Natrium- und Ammoniumsalze. Ferner sind schon Schwermetalle, Oxalsäure und infolge dessen auch Ameisensäure im Glycerin angetroffen worden.

Prüfung des Glycerins. Bei derselben spielen Färbung und spez. Gewicht in erster Linie eine Rolle, um die verschiedenen Handelsorten zu unterscheiden. Die Farbe geht bei den minder gereinigten Sorten oft ins Weingelbe bis Bräunliche, ja das Rohglycerin, wie es zum Füllen der Gasuhren und zu gewissen anderen technischen Zwecken Verwendung findet, ist oft förmlich schwarzbraun gefärbt. Bei den roheren Sorten von Glycerin wird es in der Regel genügen, das spezifische Gewicht zu ermitteln und eine Identitätsprüfung auszuführen; bei den reineren Sorten, besonders bei der zur medizinischen Verwendung bestimmten, müssen selbstverständlich alle möglicherweise vorkommenden Verunreinigungen nächst den etwa stattgehabten Verfälschungen berücksichtigt werden.

Um aus dem spezifischen Gewicht eines Glycerins den Glycerin- und Wassergehalt beurteilen zu können, bedient man sich folgender von Lenz aufgestellter Tabelle:

Lenz's Tabelle

der spezifischen Gewichte der Mischungen aus Wasser und Glycerin bei 12—15° C.

Proz. Glycer.	spez. Gewicht						
100	1,269	75	1,201	50	1,132	25	1,063
99	1,266	74	1,199	49	1,129	24	1,060
98	1,263	73	1,197	48	1,126	23	1,058
97	1,261	72	1,194	47	1,123	22	1,055
96	1,258	71	1,191	46	1,121	21	1,052
95	1,255	70	1,188	45	1,118	20	1,049
94	1,253	69	1,185	44	1,115	19	1,047
93	1,250	68	1,182	43	1,112	18	1,044
92	1,247	67	1,179	42	1,110	17	1,042
91	1,245	66	1,176	41	1,107	16	1,039
90	1,242	65	1,173	40	1,104	15	1,037
89	1,239	64	1,170	39	1,101	14	1,034
88	1,237	63	1,167	38	1,098	13	1,032
87	1,234	62	1,164	37	1,096	12	1,029
86	1,231	61	1,161	36	1,093	11	1,027
85	1,229	60	1,158	35	1,090	10	1,024
84	1,226	59	1,155	34	1,088	9	1,022
83	1,223	58	1,153	33	1,085	8	1,019
82	1,221	57	1,150	32	1,082	7	1,017
81	1,218	56	1,148	31	1,079	6	1,014
80	1,215	55	1,145	30	1,077	5	1,012
79	1,212	54	1,143	29	1,074	4	1,009
78	1,210	53	1,140	28	1,071	3	1,007
77	1,207	52	1,137	27	1,068	2	1,004
76	1,204	51	1,134	26	1,066	1	1,002

Bei der weiteren Prüfung muss sich mit dem 5fachen Gewichte Wasser verdünntes Glycerin gegen Lackmuspapier indifferent erweisen; auch darf dasselbe weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert, noch durch Silbernitrat, Baryumnitrat, Ammoniumoxalat, sowie Calciumchlorid getrübt werden. Behufs Prüfung auf Salpetersäure (Calciumnitrat) genügt die Reaktion sub 3 auf S. 757 oder sub 7 auf S. 758, Band I. Buttersäure verrät sich durch den sich entwickelnden Obstgeruch beim Vermischen von gleichen Volumen des betreffenden Glycerins, konzentrierter Schwefelsäure und Weingeist. Ameisensäure erkennt man an der Reduktion beim Macerieren des verdünnten Glycerins mit ammoniakalischer Silbernitratlösung; eine solche kann übrigens auch von einem Akroleingehalt herrühren. Eine Bräunung beim Erwärmen mit Ätzkalilauge und Reduktion kalischer Kupferlösung deutet auf Gegenwart von Zucker. In einem Gemisch aus 2 Volumen Weingeist und 1 Volum Äther muss sich Glycerin klar lösen; im anderen Falle liegen Zucker, schleimige oder gummöse Beimischungen vor. Ein dem mit Ätzkali erwärmten Glycerin genäherter, mit verdünnter Salzsäure benetzter Glasstab lässt durch sich bildende Nebel eine Verunreinigung mit Ammoniumverbindungen erkennen.

Glycerin ist ein in der Medizin und Kosmetik, bei der Bier- und Weinbereitung viel gebrachter Artikel. Über den Nachweis und die Bestimmung des Glycerins im Weine oder Bier siehe oben bei den betreffenden Artikeln.

Vor mehreren Jahren kam ein sogenanntes reines Glycerin in den Handel, welches beim Gebrauch als Einreibung oder Waschung auf der Haut Pustelausschlag, in Wunden Entzündung hervorrief. Dieses Glycerin war auf chemischem Wege gereinigt und enthielt Oxalsäure und Ameisensäure. Beim Vermischen desselben mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgte eine Gasentwicklung.

Nitroglycerin, Sprengöl, Salpetersäure Glycerinäther, $C_6H_5(NO_3)_3O_6$ oder $C_3H_5N_3O_9$ (*Glonoinum* der Homöopathen), bildet eine klare, öartige, gelbliche bis bräunliche, geruchlose, süßlich und aromatisch brennend schmeckende, sehr explosive Flüssigkeit von 1,6 spezifischem Gewicht. Es erstarrt im wasserfreien Zustande bei $-20^{\circ}C$, geht aber auch bei einer weniger intensiven, jedoch lange anhaltenden Kälte in den kristallinen Zustand über oder „gefriert“. Es ist in Wasser unlöslich, in verdünntem Weingeist sehr unbedeutend löslich, aber in starkem Weingeist, Holzgeist, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. löslich. Angezündet verbrennt es ohne Explosion, welche erst bei einer Temperatur von $180^{\circ}C$ sowie auf starken Stoss oder Schlag erfolgt. Schwefelwasserstoff reduziert es zu Glycerin und mit Ätzkali digeriert entsteht Kaliumnitrat. Mittelst Äthers oder Chloroforms lässt sich Nitroglycerin aus wässrigen Mischungen ausschütteln.

Nitroglycerin ist ein Gift, welches mit demjenigen der Strychnosamen zu vergleichen ist und unter Störung der Hirnthätigkeit den Tod

veranlassen kann. Es wird von der Haut resorbiert und in das Blut übergeführt und veranlasst auf diese Weise bei Arbeitern, welche mit Nitroglycerin umgehen, verschiedene Vergiftungssymptome. Über die eigentliche Vergiftungsdosis gehen die Ansichten auseinander. Das Nitroglycerin lässt sich noch viele Tage nach dem Tode in den Leichenteilen nachweisen. In der Leber, dem Blute und Harn mit Nitroglycerin vergifteter Tiere konnte man (nach Werber) das Gift nicht nachweisen. Hierüber und über die Reaktionen zum Nachweise des Nitroglycerins neben anderen Nitroverbindungen hat Werber in Freiburg in Schmidts „Jahrbüchern der ges. Medizin“, 1867, Mitteilungen gemacht.

Werber überzeugte sich durch eine Anzahl von Versuchen, dass man im Stande ist, mittelst Äthers und Chloroforms Nitroglycerin aus organischen Massen zu extrahieren. Es gelang ihm, dasselbe auf diese Weise aus dem Mageninhalt von Kaninchen, Fröschen und Hunden, welche er mit kleinen Mengen Nitroglycerin vergiftet hatte, nachzuweisen; doch konnte er das Gift nicht aus Leber, Harn und Blut gewinnen. Selbst eine sehr vorgeschrittene Fäulnis hinderte die Auffindung des Nitroglycerins nicht. Aus 180 g Milchkaffee, denen Werber circa 1,3 g Nitroglycerin zugesetzt hatte, erhielt er durch zweimalige Extraktion mit Chloroform 1,0 g in reinem Zustande wieder, während der Rest im Wasser suspendiert und in dem von dem Kaffee zurückgehaltenen Chloroform gelöst blieb. Als neues und höchst empfindliches Reagens auf sehr kleine Mengen Nitroglycerin benutzt Werber zwei Reaktionen der Salpetersäure, die sich aus dem Nitroglycerin abspalten lässt; das Vorhandensein des Giftes lässt sich damit noch bei 0,00006 g erkennen. Die tiefrote Färbung, welche Anilin durch rauchende Salpetersäure annimmt und welche auch entsteht, wenn man Anilinnitrat mit Schwefelsäure vermischt oder Nitrate mit Anilin zusammenbringt und konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, entsteht auch, wenn man einige der sogenannten Nitrokörper (und zwar diejenigen, die ihrer chemischen Konstitution nach als Ester aufzufassen sind, wie Pyroxylin, Nitromannit und Nitroglycerin) auf dieselbe Weise mit Anilin und Schwefelsäure behandelt, während die eigentlichen Nitrokörper, wie Nitrobenzol, diese Farbenänderung nicht hervorbringen. Beim Mischen eines Tropfens reinen Anilins mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine weissliche oder gelblichweisse krystallinische Salzmasse; enthält das Anilin eine Nitroverbindung der erstgenannten Art, so zeigt sich die Mischung purpurrot gefärbt, welche rote Farbe beim Verdünnen mit Wasser augenblicklich in Dunkelgrün übergeht. Ist die beigemischte Menge des Salpetersäureesters, z. B. des Nitroglycerins, erheblich, so findet ein schwaches Verpuffen statt, und unter starker Erhitzung und Ausstossen weisser, nach Anilin riechender Dämpfe wird die Masse schwarzrot, ja sogar ganz verkohlt. Von der schwach rosenroten Farbe, die manche Anilinsalze beim Stehen an der Luft annehmen, unterscheidet sich die

Reaktion durch den plötzlichen Eintritt der Farbe und den Übergang in Grün beim Verdünnen mit Wasser.

Zum Gelingen der Reaktion ist es erforderlich, dass die drei Stoffe (besonders aber das Nitroglycerin) in konzentriertem Zustande zusammengebracht werden; es müssen daher die Lösungen (noch unter dem Wasserkochpunkte, circa bei 70°) völlig abgedampft werden. Man kann zum Nachweise des Nitroglycerins nun auf zweierlei Weise verfahren:

a) Man bringt etwas von der ätherischen Lösung auf ein Uhrglas und mischt damit durch Umrühren mit einem Glasstabe 2—3 Tropfen Anilin, dampft auf dem Wasserbade ab, bis sich die hellen, ölartigen Streifen des Anilins zeigen, und setzt einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu. Oder — was den Vorteil hat, dass sich dabei das Gift in Substanz sammelt —

b) man dampft die Lösung allein ab, worauf das Nitroglycerin in ölartigen Tröpfchen zurückbleibt, vermischt dieses mit Anilin und fügt dann die Schwefelsäure hinzu. Es verflüchtigt sich nach Werber bei diesem Verfahren während des Eindampfens leicht etwas Nitroglycerin, was bei a nicht stattfindet. —

Eine fernere Reaktion erhält man mit Brucin (die bekannte hochrote Färbung desselben durch Salpetersäure), wenn man statt des Anilins einige Kryställchen Brucin nimmt und in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt. Damit übrigens diese Reaktionen in einem gerichtlich-chemischen Falle als beweiskräftig für das Vorhandensein einer Nitroglycerinvergiftung gelten können, muss man im Stande sein, die Abwesenheit von Salpetersäure, Nitraten und dem *Spiritus Nitri dulcis* in der Leiche zu beweisen. Andere Nitroverbindungen (Schiessbaumwolle, Nitromannit) können dabei kaum in Betracht kommen, da sie nicht ins Innere des Körpers gelangen und ausserdem feste Körper sind. Zur Unterscheidung von den genannten drei Körpern, welche leicht, namentlich die Nitrate und der *Spiritus Nitri dulcis*, als Medikamente in den Körper gelangen können, weist Werber auf folgende Punkte hin:

1. Salpetersäure. Beim Vorhandensein dieser würde das ätherische Extrakt des Mageninhaltes sauer reagieren und mit Brucin die charakteristische Farbenreaktion ohne Zusatz von Schwefelsäure geben. Man müsste in einem solchen Falle die freie Säure mit kohlensaurem Kali oder Baryt oder durch Digerieren mit Bleioxyd sättigen, wodurch in Äther unlösliche Verbindungen entstehen, welche, wenn sich Spuren davon in sehr wasserhaltigem Äther oder Chloroform lösen würden, doch beim Verdampfen alsbald als feste krystallinische Körper zu erkennen und durch Waschen mit kaltem Wasser vom Nitroglycerin leicht zu trennen wären.

2. Nitrate (*Kalium nitricum*, *Natrium nitricum*, *Magisterium Bismuti*, *Strychninum nitricum*). Diese würden bei einer Extraktion mit Äther als unlöslich zurückbleiben; letztgenanntes auch durch die Ottosche Chromat-Schwefelsäurereaktion leicht zu erkennen sein.

3. *Spiritus Nitri dulcis* (Salpeterätherweingeist). Dieses Mittel ist in Äther, Chloroform u. s. w. löslich und könnte deshalb, zumal, da es häufig innerlich verordnet wird, zu Irrtümern Anlass geben; bei grösseren Mengen verrät es sich durch den Geruch, auch wird es durch Kochen vollständig ausgetrieben. Auch fand Werber, dass Lösungen von Salpetersäure und *Spiritus Nitri dulcis* in Wasser, mit Kaliumkarbonat bis zur Sättigung versetzt, zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther geschüttelt, an diesen keine Spur von Salpetersäure mehr abgaben, während ähnliche Mischungen, mit etwas Nitroglycerin versetzt und auf gleiche Weise behandelt, die Reaktionen aufs deutlichste darboten. —

Um nun die Untersuchung vor Einwänden zu schützen, sättigt man nach Werbers Vorschlag den Mageninhalt mit Kaliumkarbonat oder Bleioxyd, erhitzt zum Kochen und digeriert dann mit Äther oder Chloroform; hiernach prüft man zuerst die Lösung nach der ersten Methode auf das Vorhandensein von Nitroglycerin überhaupt, um, wenn dieses anwesend ist, dann nach der zweiten Methode das Gift in Tropfenform darzustellen und mit den obigen Reagentien zu prüfen. Oft genügt es, das Nitroglycerin durch das Verhalten zu verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Methylalkohol), durch das Explodieren bei Schlag mit dem Hammer, sowie dadurch zu konstatieren, dass durch Kochen mit alkoholischem Ätzkali Salpeterkrystalle erhalten werden und dass durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure das Glycerin regeneriert wird. Bezüglich des Verpuffens bemerkt Werber, dass dieses Phänomen noch bei 0,01 g Nitroglycerin zu konstatieren sei, wenn man die einzelnen Tröpfchen mit ganz wenig gepulvertem Kaliumchromat zusammenbringt und Schwefelsäure hinzufügt. Diese Art, das Nitroglycerin explodieren zu lassen, unterliegt in forensischen Fällen Bedenken, da auch andere Körper, z. B. Weingeist, Öl, dieselbe Erscheinung darbieten; es muss daher zum strikten Nachweise des Nitroglycerins auf Detonation durch einen Hammerschlag bestanden werden.

Eine verdünnte alkoholische Lösung des Nitroglycerins findet unter dem Namen „Glonoin“ als homöopathisches Arzneimittel Anwendung. Seit neuerer Zeit hat es auch in der allopathischen Praxis Eingang gefunden und kommt zu diesem Zwecke in Tabletten mit bestimmtem Nitroglyceringehalte vor. Da zur Bereitung der Tabletten keine ätherlöslichen Stoffe verwendet werden, so liesse sich eine Gehaltsbestimmung mit denselben durch Ermittlung des Verdunstungsrückstandes vom ätherischen Auszuge ausführen.

In der Sprengtechnik hat das Nitroglycerin, trotzdem man dasselbe erst seit verhältnismässig kurzer Zeit kennt, eine ganz ungeheure Anwendung erfahren. Seit man gefunden hat, dass die Explosionsgefahr beim Transporte dadurch wesentlich herabgemindert wird, dass man das flüssige Nitroglycerin von festen Körpern aufsaugen lässt, hat das Nitroglycerin erst die Bedeutung als Sprengmittel erhalten, die ihm heutzutage zukommt. Man hat so eine ganze Anzahl von Sprengstoffen,

die man als „Dynamite“ im weiteren Sinne des Wortes zusammenfassen kann, hergestellt. Sie lassen sich in zwei Klassen einteilen, je nachdem das Aufsaugungsmittel chemisch unwirksam ist (Kieselguhrdynamit) oder sich mit seinen chemischen Bestandteilen an dem die Explosion bedingenden Umsetzungsprozesse beteiligt (wie Sprenggelatine, Gelatine-dynamit und salpeterhaltige Dynamite). Eine dritte Klasse liesse sich noch unterscheiden, bei denen beides der Fall ist.

Bei den allenfalls vorkommenden chemischen Prüfungen derartiger Sprengstoffe wird es sich in erster Linie um Ermittlung des Nitroglycerin-gehaltes handeln; nur selten wird man auch die neben dem Nitroglycerin noch vorhandenen Bestandteile zu bestimmen haben. Die Bestimmung geschieht immer in der Weise, dass man eine gewogene Menge des Sprengmittels mit Äther erschöpft — am besten im Soxhlet'schen Extraktionsapparat — und den Äther verdunsten lässt. Der Verdunstungsrückstand kann entweder als solcher in Rechnung gestellt werden, oder es lässt sich mit demselben nach seiner Zersetzung noch eine spezielle Salpetersäure-Bestimmung vornehmen. (Vergl. Bestimmung der Salpetersäure Bd. I, S. 760 sub 8.) Durch die letztere Arbeit erfährt man den Wert für „Reinnitroglycerin“.

Die Zusammensetzung der bekannteren Nitroglycerin-Sprengstoffe ist folgende:

Nobels Dynamit enthält:

75 bis 77 Nitroglycerin
25 bis 23 Kieselguhr (Infusorienerde).

Sogenannter Kohlendynamit besteht aus:

	I	II
Baryumsalpeter	68	70
Holzkohle	12 Harz	10
Nitroglycerin	20	20

Lithofracteur, eine schwarze, teigförmige Masse, besteht aus:

Nitroglycerin	52
Kieselguhr und Sand	30
Steinkohle	12
Natronsalpeter	4
Schwefel	2

Dualin ist ebenfalls ein Nitroglycerinpräparat. Das Nitroglycerin wird von mit Salpeterlösung getränktem und getrocknetem Sägemehl aufgesogen. Seine Zusammensetzung ist:

Nitroglycerin	50
Sägemehl	30
Salpeter	20

Unter Sprenggelatine versteht man ein Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose. Zur Trennung dieser beiden Bestandteile nimmt man in dem 20 fachen Gewichte absoluten Holzgeist auf, bringt die Nitrocellulose durch einen Chloroformzusatz zur Abscheidung und isoliert das Nitroglycerin durch Verdunsten des Filtrates.

Sprengstoffe mit einem Harzgehalte erfordern, da das Harz gleichfalls in die Ätherlösung übergeht, ein etwas abweichendes Untersuchungsverfahren. Man beseitigt entweder das Harz, indem man den wieder in Äther gelösten Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges in eine kochende Natriumkarbonatlösung einträgt, die das Harz zerseift, während sich das Nitroglycerin unverändert abscheidet. Oder man verlegt den Verdunstungsrückstand durch Digestion mit Natronlauge und zieht aus der Menge des gebildeten Nitrates einen Schluss auf den Nitroglyceringehalt.

Es erübrigt nun noch einiges über die Prüfung des reinen Nitroglycerins auf die ihm möglicherweise von der Bereitung her anhaftenden Verunreinigungen anzuführen, da dies ausser für den Sprengstofffabrikanten auch noch für den Pharmazeuten von Interesse werden kann, der das zur Herstellung von Tabletten bestimmte Nitroglycerin im Kleinen selbst darstellen wird. Ein Handelsartikel ist das reine Nitroglycerin nicht, da sein Transport gesetzlich verboten ist.

Die gedachten Verunreinigungen können bestehen in: Schwefelsäure, Salpetersäure, Wasser, Natronsalzen (vom Reinigen herrührend) und unnitriertes Glycerin.

Einen Wassergehalt erfährt man durch quantitatives Austrocknen im Exsiccator. —

Schwefelsäure, Salpetersäure, Natron- und Kalksalze werden in dem wässerigen Auszuge auf bekannte Weise nachgewiesen; auch zur Auffindung eines Glyceringehaltes zieht man mit Wasser aus und verdunstet vorsichtig; bei Gegenwart von Glycerin bleibt ein süß schmeckender Rückstand, der beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acroleindämpfe ausgiebt.

Zucker (*Saccharum*). Unter Zucker im chemischen Sinne versteht man eine ganze Reihe von Kohlenhydraten, die in einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine gewisse Übereinstimmung zeigen, andererseits aber auch wieder hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens sehr von einander abweichen. Man pflegt sie gewöhnlich nach ihrem Verhalten gegen Gährungserreger in direkt gährungsfähige, indirekt gährungsfähige und in solche Zuckerarten einzuteilen, die überhaupt der Gährung widerstehen.

Für praktische Zwecke, wie sie von dem vorliegenden Werke in erster Linie zu berücksichtigen sind, empfiehlt sich eine davon abweichende Einteilung, die sich an die Hauptrepräsentanten der im Handel vorkommenden Zuckerarten anlehnt.

Wir kommen so zu den drei Zuckerarten: Rohrzuckerarten oder Saccharosen, Traubenzuckerarten oder Glykosen und Milchzucker.

Die Saccharosen oder Rohrzuckerarten werden selbst bei 100° C durch die Lösungen der fixen Ätzalkalien kaum verändert,

reduzieren unter dieser Temperatur kalische Kupferlösung nicht, disponieren im Kontakt mit Hefe schwierig zur Gärung, werden aber durch Einwirkung verdünnter Säuren in Glykose übergeführt. Sie lenken die Polarisationssebene nach rechts ab.

Unter Glykosen kann man die Zuckerarten zusammenfassen, welche weder Rohrzucker noch Milchzucker sind, wie Traubenzucker, Fruchtzucker, Krümelzucker, Invertzucker, Stärkezucker, Malzzucker, Glykose, Galactose, Harnzucker. Sie werden durch die Laugen der fixen Alkalien in einer Wärme bis zu 100° C zersetzt, wirken auf kalische Kupferlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur reduzierend und gehen mit Hefe leicht in die weinige Gärung über. Die Polarisationssebene drehen einige nach rechts (Dextrose), andere nach links (Levulose).

Milchzucker verhält sich gegen Hefe wie Rohrzucker, gegen Ätzalkalien in der Kälte ähnlich dem Rohrzucker, in der Wärme wie die Glykose, gegen kalische Kupferlösung ebenfalls wie Glykose. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in Galactose. Die Polarisationssebene dreht er nach rechts.

Rohrzucker (Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$) kommt im Pflanzenreich ziemlich verbreitet vor, wie in dem Zuckerrohr, den Runkelrüben, Mohrrüben, dem Zuckerahorn, in *Sorghum saccharatum*, in den Palmen, im Johannisbrot, in Aprikosen, Erdbeeren, Orangen, Ananas und anderen süßen Früchten; in letzteren häufig in Gesellschaft der Glykose. Eine gewisse Verschiedenheit scheint jedoch in den Rohrzuckersorten, je nach ihrer Abstammung, vorhanden zu sein. Dieselbe ist weniger chemisch erforscht, als sie durch den technischen Gebrauch erkannt wird. Im Handel macht man einen Unterschied zwischen „Indischem Zucker“ (Zucker aus dem Zuckerrohr) und „Rübenzucker“ (Zucker aus den Runkelrüben).

Die hauptsächlichsten Eigenschaften des Rohrzuckers sind in folgendem zusammengestellt: Er krystallisiert ohne Krystallwasser, in luftbeständigen, harten, durchsichtigen, schiefen, rhomboïdischen Prismen, welche beim Zerbrechen oder Zerstoßen im Dunkeln leuchten, ein spezifisches Gewicht von 1,606 haben, sich in $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser, mehr oder weniger in wässrigem Weingeist, je nach dem Wassergehalte und dem Wärmegrade desselben, lösen, aber unlöslich in absolutem Weingeist, Äther, Chloroform, kaltem Amylalkohol, Benzol, Petroläther sind. Bei 160° schmilzt er zu einer klaren, dicken Flüssigkeit, erstarrt dann zu einer amorphen, durchsichtigen Masse (Gerstenzucker), welche sich jedoch nach mehreren Tagen trübt und eine krystallinische Struktur annimmt, was man als „Absterben“ bezeichnet. In der erwähnten Wärme zerfällt der Rohrzucker nach Gelis in Saccharid (Levulosan) und Traubenzucker. Dieser geschmolzen gewesene Zucker ist nur zur Hälfte gährungsfähig, reduziert auch nur halb so viel kalische Kupferoxydlösung als Fruchtzucker und verhält sich bei der optischen Prüfung wie ein Gemenge von gleichen Teilen Laevulosan und Traubenzucker. Durch

Behandlung mit verdünnten Säuren wird dieses Gemenge ganz in Traubenzucker (Glykose) übergeführt. Beim Erhitzen über 160° C geht der Rohrzucker ohne Gewichtsverlust unter zunehmender Bräunung in Caramelan über und gegen 200° erhitzt, zersetzt er sich unter teilweiser Abgabe von Wasser und Bildung geringer Mengen Essigsäure und Furfurol, welche sich verflüchtigen, und besteht sodann aus einer nicht mehr krystallisierbaren Substanz, die man „Karamel“ nennt. Noch weiter und stärker erhitzt (250°), giebt er unter Aufblähen und Verbreitung eines charakteristischen Geruchs brennbare Produkte der trockenen Destillation (Aldehyd, Aceton, Essigsäure, Furfurol, Teer etc.) aus und hinterlässt schliesslich eine lockere, glänzende, schwerverbrennliche Kohle „Zuckerkohle“. — Rohrzucker, mit Ätzkalilauge oder Ätznatronlauge bis 100° C erhitzt, bräunt sich nicht. Das entstehende Alkalisaccharat ist in Weingeist unlöslich. Zuckertlösung vermag reichliche Mengen Kalkhydrat zu lösen und geht mit diesem eine Verbindung (Kalksaccharat) ein, welche beim Erhitzen der Lösung, dem Eiweiss ähnlich, koaguliert und sich abscheidet, beim Erkalten aber wiederum löst. Kalksaccharat ist in Weingeist nicht löslich.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, erwärmt sich der Rohrzucker, wird schwarz unter Abscheidung von Kohle, Entwicklung von Schwefligsäure und Ameisensäure. In der Kälte entsteht eine gepaarte Säure.

Mit verdünnten Säuren (z. B. verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salzsäure*) in längerer Berührung oder schneller in der Siedetemperatur wird der Rohrzucker unter Aufnahme von 1 Äquivalent Wasser in Invertzucker, ein Gemenge aus gleichen Teilen (Äquivalenten) Dextrose (Glykose) und Levulose (eines linksdrehenden Fruchtzuckers) verwandelt, welches Gemenge auch mit der Bezeichnung modifizierter Rohrzucker belegt worden ist. Der Invertzucker ist linksdrehend. Hefe bewirkt langsam dieselbe Umwandlung des Rohrzuckers und dann erst die weinige Gährung, das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure. Bei längerer Einwirkung von kochenden verdünnten Säuren färbt sich die Flüssigkeit unter Bildung von Glucinsäure, Apoglucinsäure und Huminsubstanzen. Beim Kochen der Rohrzuckerlösung mit Chlorcalcium oder Salmiak entsteht ebenfalls Invertzucker, was auf einer Abspaltung von freier Säure beruhen mag.

Beim Behandeln mit Salpetersäure bis zu höchstens 60° C liefert der Rohrzucker Zuckersäure (welche die Fällung des Ferrioxys aus dessen Salzlösungen durch Alkalien verhindert). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure.

Mit Chlornatrium geht der Rohrzucker eine krystallisierbare, hygroskopische Verbindung ein, die aus gleichen Äq. Kochsalz und Rohrzucker besteht.

*) Es genügen auf circa 10 g Rohrzucker, gelöst in 100 *ccm* destilliertem Wasser, 5 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 und 5 Wasser) oder 2,5 *ccm* 25 proz. Salzsäure und ein 5 Minuten langes Kochen zur Umsetzung in Invertzucker.

Mit Stannichlorid verwandelt er sich in eine schwarze Masse. Ammoniakalische Bleiacetatlösung*) erzeugt in der Rohrzuckerlösung einen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlag. Dieses Bleisaccharat entsteht auch bei Fällung der Zuckerkalklösung mit Bleiacetatlösung oder beim Digerieren einer Zuckerlösung mit Bleioxyd.

Kalische Kupferlösung (*Fehling*) wird durch Saccharose selbst bei längerer Digestion in der Wärme des Wasserbades nicht verändert. Erst nach 5—10 Minuten langem Kochen tritt eine unmerkliche Abscheidung von rotem Cuprooxyd ein.

Cupriacetatlösung wird von der Saccharose auch bei längerem Kochen nicht verändert.

Kaliumferricyanid in kalischer Lösung wird nicht reduziert.

Ammoniummolybdänat in neutraler Lösung bleibt unverändert.

Ammoniakalische Silbernitratlösung, mit Saccharoselösung bis zum Aufkochen erwärmt, wird nicht verändert, höchstens gelb gefärbt.

Die Rohrzuckerlösung lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Die spezifische Drehkraft ist $73,84^\circ$. Siehe weiter unten. Sie wird vermindert durch die Gegenwart von Ätzkali und Alkalikarbonaten, nicht aber durch Weingeist.

Glykose, wasserfrei $C_{12}H_{22}O_{11}$ im krystallisierten Zustande, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2HO$, oder $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Man versteht hierunter im analytischen Sinne jede Zuckerart, welche sich weder den Saccharosen (dem Rohrzucker), noch dem Milchzucker anschliessen lässt. Hierher sind also die Zuckerarten zu setzen, welche als Traubenzucker, Fruchtzucker, Krümelzucker, Stärkezucker, Malzzucker, Invertzucker, Harnzucker unterschieden werden. Die Glykosen haben eine grosse Verbreitung in der Natur und werden besonders in Früchten angetroffen. Sie entsteht stets als Produkt der Veränderung, die der Rohrzucker durch die Einwirkung von gewissen Fermenten, sowie beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet. Auch der bei der Spaltung der Glykoside resultierende Zucker ist Glykose; ferner bildet sich dieselbe, wenn verdünnte Säuren oder Diastase auf Stärkemehl, sowie wenn verdünnte Säuren auf Cellulose einwirken. Die Glykosen lassen sich in Dextrose (eigentliche Glykose oder krystallisationsfähige Glykose) und in Levulose (nicht-krystallisationsfähige Glykose, Schleimzucker) unterscheiden.

Die Dextrose oder krystallisationsfähige Glykose krystallisiert weniger gut als Saccharose und bildet gewöhnlich warzenförmige oder blumenkohlähnliche, krystallinische Häufchen, in welcher Form sie

*) Die ammoniakalische Bleiacetatlösung wird in der Weise *ex tempore* dargestellt, dass man einige CC einer wässrigen Bleiacetatlösung tropfenweise mit Ätzammon versetzt, nach jedem Zusatze umschüttelnd, so lang die anfangs etwa entstehende Trübung wieder verschwindet. Eine bleibende Trübung wird durch Zusatz von etwas Bleiacetatlösung beseitigt.

dann 2 Äquivalente Krystallwasser enthält. Aus absolutem Alkohol krystallisiert sie in mikroskopischen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Die Krystallwasser haltende Dextrose verliert dieses Wasser bei 70—80° Wärme, nachdem sie vorher in flüssigen Zustand übergegangen war. Bei 140° verliert sie Wasser, aus ihren Elementarbestandteilen gebildet, und geht zunächst in Glykosan, dann in Caramel über. Die trockene Destillation giebt dieselben Produkte wie beim Rohrzucker.

Der Geschmack ist weniger süß als der des Rohrzuckers. In Wasser und wässrigem Weingeist ist sie leicht löslich, jedoch weniger löslich als Rohrzucker. Eine gesättigte wässrige Lösung hat ein spezifisches Gewicht von 1,206 und enthält 45 Proz. wasserfreie Dextrose; 100 Teile kalten 90proz. Weingeistes lösen 2 Teile, in der Siedehitze 20 Teile Dextrose. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Äther scheidet sich die Dextrose als dicker Syrup aus. In kaltem absoluten Weingeist ist sie unlöslich, ebenso in Äther, Chloroform etc. 60 Teile heisser Amylalkohol lösen 1 Teil trockene Dextrose.

Mit Ätzalkalilauge oder Kalkmilch erwärmt, färbt sich Dextrose zunächst rotgelb und dann braun unter Bildung von Humussubstanz, während sie auch andererseits mit den Alkalien und alkalischen Erden salzartige Verbindungen eingeht. Diese zersetzen sich aber sehr leicht und sind daher schwer rein darzustellen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt schwärzt sie sich nicht und bildet damit eine gepaarte Säure, Glykose-Schwefelsäure.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht geht die Dextrose in Humussubstanzen über.

Mit Chlornatrium giebt sie mehrere Verbindungen, von denen sich eine, — aus 1 Molekül Natriumchlorid, 2 Molekülen Glykose und 1 Molekül Krystallwasser bestehend, — beim Eindampfen von diabetischem Harn bisweilen abscheidet.

Mit Stannichlorid verwandelt sie sich in eine schwarze Masse.

Ammoniakalische Bleiacetatlösung fällt ein Bleisaccharat, welches sich in dem kalten Fällungsmittel leicht löst, beim Erhitzen bis zum Kochen sich aber abscheidet, bräunlichrot färbt und dann in der erkalteten Flüssigkeit fast nicht wieder löst.

Kalische Kupferlösung wird von der Dextrose nach kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert, unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul. Beim Erwärmen erfolgt dieser Prozess sofort (Dextrin verhält sich ebenso).

Cupriacetatlösung wird in der Siedehitze in gleicher Weise reduziert (nicht durch Dextrin und Rohrzucker).

Ferrieyankalium in kalischer Lösung wird von der Dextrose zu Ferrocyanalium reduziert (nicht aber von Dextrin und Rohrzucker).

Ammoniummolybdänatlösung wird in der Siedehitze allmählich

reduziert und die farblose Flüssigkeit färbt sich blau (nicht durch Dextrin und Rohrzucker).

Ammoniakalische Silberlösung, mit Dextrose bis zum Aufkochen erwärmt, wird unter Abscheidung von grauschwarzem Silbermetall reduziert, ohne Ansatz eines Silberspiegels. (Dextrin verhält sich ebenso).

Jodlösung giebt mit Dextrose keine Farbenreaktion.

Die wässrige Lösung der Dextrose lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab. Ihr Drehungsvermögen ist = 56° . (Siehe weiter unten.)

Levulose oder Laevulose, unkrystallisierbarer Fruchtzucker, Schleimzucker, findet sich in Gesellschaft mit gleichviel Dextrose im Invertzucker, welcher aus dem Rohrzucker unter Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entsteht und sich ferner im Honig und im Zucker aus sauren Früchten fertig gebildet vorfindet. Aus dem Invertzucker stellt man sie nach Dubrunfaut dadurch her, dass man 10 Teile desselben in 100 Teilen Wasser löst und mit 6 Teilen Kalkhydrat versetzt. Nach einiger Zeit wird die zu einem Brei erstarrte Masse abgepresst. Der feste Teil ist eine Verbindung der Levulose mit Kalkerde, der flüssige ist Dextrose, zum Teil an Kalkerde gebunden. Wird die Kalklevulose, in Wasser zerteilt, mit Kohlensäure oder Oxalsäure behandelt, so scheidet Calciumcarbonat oder -oxalat ab und Levulose geht in Lösung.

Die Levulose bildet rein eine hygroskopische, dickflüssige Substanz von einem süßen Geschmack, welcher zwischen dem des Rohrzuckers und der Dextrose liegt. Sie ist leicht löslich in Wasser und wässrigem Weingeist, unlöslich in absolutem Weingeist. Bis 100° erwärmt, beginnt sie sich zu verändern, verliert bei 170° Wasserbestandteile, wird zu Levulosan und giebt bei stärkerer Erhitzung dieselben Zersetzungsprodukte wie die Dextrose. Mit Kalkhydrat bildet sie eine Verbindung.

Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird die Levulose leichter zersetzt als die Dextrose, dagegen zeigt sie sich gegen die Einwirkung der Alkalien und auch der Hefe widerstandsfähiger. Wird Invertzucker durch Hefe in Gärung versetzt, so unterliegt zuerst die Dextrose der Umsetzung in Weingeist und Kohlensäure. Gegen chemische Reagentien verhält sich die Levulose der Dextrose gleich.

Levulose lenkt die Polarisationssebene bei 15° C um 106° nach links ab; das Mass der Ablenkung wird aber durch die Temperatur abgeändert; bei 90° C beträgt sie z. B. 53° .

Besondere Reaktionen auf Glykose sind:

1. die Franqui und van de Vyvèresche mittelst kalischer Wismutlösung. Dieses Reagens wird in folgender Weise dargestellt:

In ein Kölbchen giebt man gleiche Teile (10 g) des officinellen basisch salpetersauren Wismutoxyds und Weinsäure nebst 80 g destillierten Wassers, erwärmt und setzt so lange unter Umschütteln eine mässig konzentrierte Ätzkalilösung hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Dann

giebt man noch etwas Ätzkalilösung hinzu. Die Lösung lässt sich in einer mit poliertem Glasstopfen verschlossenen Flasche lange Zeit unverändert aufbewahren. Kalische Wismutlösung verhält sich gegen arabisches Gummi und Dextrin, auch gegen Milchzucker, ähnlich wie gegen Glykose. Behufs Prüfung einer Flüssigkeit, z. B. diabetischen Harns, auf Glykosegehalt, füllt man damit ein etwas weites Reagierglas zu $\frac{1}{5}$ an, erhitzt, setzt dann mehrere Tropfen des Reagens hinzu und kocht einige Minuten. Es tritt eine tiefbraune, zuletzt schwarzbraune Färbung der kochenden Flüssigkeit ein als Zeichen der Gegenwart von Glykose. In der Ruhe setzt sich das reduzierte Wismut in Form eines schwarzen Pulvers ab.

Obgleich diese Reaktion so charakteristisch ist, dass sie kaum verwechselt werden kann, so ist dennoch bei Harnuntersuchung, um Irrtümern auszuweichen, darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Harn Schwefelwasserstoff enthalten kann, welcher die Bildung von schwarzem Schwefelwismut veranlassen würde. Einige Tropfen Bleiessig würden die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs sofort bestätigen. Ebenso kann ein albuminuröser Harn eine Bräunung und Trübung und die Entstehung von Schwefelwismut veranlassen. Eine Portion des Harns ist also vor der Prüfung auf Glykose auch mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure zu versetzen, aufzukochen und im Falle eines entstandenen Coagulums zu filtrieren.

2. Wismutsubnitrat bei Gegenwart von Natriumkarbonat nach R. Böttger. Versetzt man eine Glykoselösung mit gleichviel konzentrierter Natriumkarbonatlösung und etwas Wismutsubnitrat und kocht zwei Minuten lang, so findet Reduktion und Schwärzung des weissen Wismutoxyds statt.

Milchzucker, Lactose, $C_{12}H_{22}O_{11} + HO$ oder $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ist ein Bestandteil der Milch der Säugetiere und in den nach Abscheidung des Caseïns mit verdünnter Schwefelsäure hinterbleibenden Molken enthalten. Er schießt aus seiner konzentrierten Lösung in farblosen, durchscheinenden, harten, rhombischen Krystallen von 1,53 spezifischem Gewicht an, welche in 6 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, in $2\frac{1}{2}$ Teilen heissem Wasser, nicht aber in starkem Weingeist, Äther etc. löslich sind. Beim Erhitzen bis auf 150° verliert er sein Krystallwasser und wird bei 175° zu Lactocaramel, welcher aus zwei verschiedenen rechtsdrehenden Zuckerarten besteht. Bei weiterer Erhitzung giebt er die Zersetzungsprodukte des Rohrzuckers.

Durch längeres Kochen seiner wässrigen Lösung, schneller durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure oder konzentrierter Lösungen organischer Säuren, wird Milchzucker in Galactose verwandelt und in seinem Drehungsvermögen modifiziert. Galactose unterscheidet sich vom Milchzucker in sofern, dass sie sich durch Hefe direkt in Gährung versetzen lässt und sich dabei in Weingeist und Kohlensäure umsetzt.

Die Lösungen der fixen Ätzkalien verändern den Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dieser geht mit ihnen sogar Verbindungen ein, welche in Weingeist nicht löslich sind, beim Erwärmen bis zu 100° sich aber bräunen. Kalkhydrat erzeugt eine in Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche Verbindung. Überschüssiges Kalkhydrat fällt eine schwerlösliche basische Verbindung.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt verkohlend, besonders beim Erwärmen.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in Galactose (vergleiche oben).

Bierhefe vermag die Milchzuckerlösung nicht in Gährung zu versetzen, wofern die Gegenwart gewisser tierischer Substanzen nicht zuvor eine Umwandlung in Galactose veranlasst.

Mit Chlornatrium geht der Milchzucker keine Verbindung ein.

Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt in der Milchzuckerlösung kaum eine weisse Fällung. Eine solche verschwindet auf Zusatz von mehr Wasser, kommt auch beim Kochen nicht wieder zum Vorschein; die farblose Flüssigkeit färbt sich aber dann rötlichbraun. Bei Digestionswärme löst Milchzuckerlösung Bleioxyd und bildet damit eine in Wasser lösliche und eine darin unlösliche Verbindung.

Kalische Kupferlösung (Fehling) wird schon bei gewöhnlicher Temperatur, in der Wärme sofort unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul reduziert.

Cupriacetatlösung wird erst nach längerem Kochen mit der Milchzuckerlösung schwach oder nur zu einem geringen Teile reduziert.

Ammoniummolybdänatlösung wird vom Milchzucker selbst nach dem Kochen nicht verändert und kaum angedeutet bläulich gefärbt.

Ammoniakalische Silbernitratlösung, mit Milchzuckerlösung bis zum Aufkochen erhitzt, wird reduziert unter Abscheidung von grauschwarzem Silber und gleichzeitiger Bildung eines hellgrauen Metallspiegels.

Milchzuckerlösung dreht die Polarisationssebene nach rechts und es beträgt die spezifische Drehkraft +59,3°. Frisch bereitete Milchzuckerlösungen haben eine um $\frac{3}{8}$ grössere Drehkraft, welche aber beim Stehen der Lösung langsam, bei 100° C schnell abnimmt, bis sie konstant = 59,3° ist.

Die quantitative Bestimmung der Zuckerarten lässt sich direkt (indem man den Zucker darstellt und wägt), sowie auf physikalischer Grundlage und indirekt durch das chemische Verhalten derselben bewerkstelligen.

I. Die direkte Bestimmung besteht in der Extraktion der zuckerhaltigen Substanz, je nach der Natur dieser letzteren, mit destilliertem Wasser oder unter Digestionswärme mit einem 60—70 proz. Weingeist, und Eindampfen des Auszuges zur Trockne, Zerreiben des trocknen Verdampfungsrückstandes zu Pulver, Auswaschen dieses Pulvers mit ab-

solu-tem Weingeist oder einer Mischung aus 3 Theilen absolutem Wein-geist und 1 Theil absolutem Äther, Trocknen des Pulvers bei circa 50° C und Wägen.

II. Die Bestimmung des Zuckers auf Grund des spezifischen Ge-wichts seiner wässrigen Lösung giebt nur dann ziemlich genaue Resultate, wenn neben Zucker keine andern Körper ausser Zucker in der letzteren enthalten sind.

Eine Tabelle, die das Verhältnis des spezifischen Gewichtes zum Gehalt an Zucker und Malzextrakt angiebt, findet sich bei der Unter-suchung des „Bieres“.

Um die dort mitgeteilte Tabelle auch für höhere Temperaturen, wie sie bei der Prüfung der Zuckerlösungen vorkommen, gebrauchen zu können, bedient man sich der folgenden Korrektionstabelle, welche an-giebt, in welchem Masse die Temperatur das spezifische Gewicht be- einflusst.

Das spezifische Gewicht nimmt für jeden Grad C ab oder zu, und zwar bei einem Gehalte von

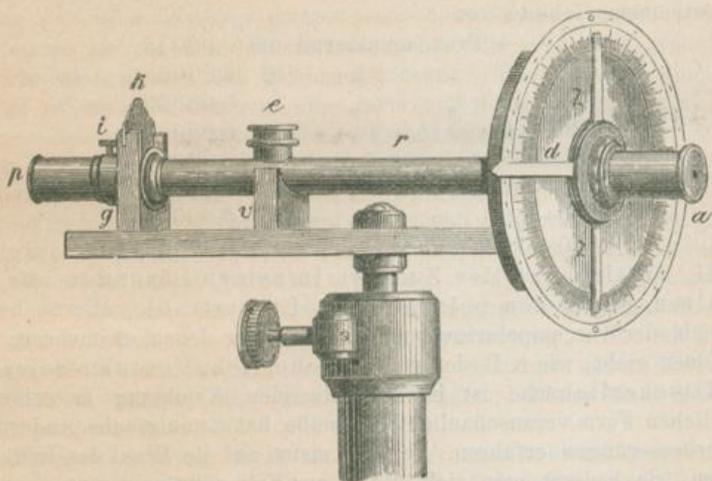
1— 4 Proz.	annähernd um	0,00015
5—10	„	0,0002
11—19	„	0,00025
20—29	„	0,00028
30—39	„	0,00032
40—49	„	0,00036
50—59	„	0,0004
60—72	„	0,00045

III. Bestimmung des Zuckers in seinen Lösungen aus dem Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl. Hierzu bedient man sich der Circumpolarisationsapparate, von denen es mehrere Kon- struktionen giebt; wie z. B. den von Mitscherlich, Ventzke-Soleil u. a. Der Mitscherlichsche ist in der folgenden Abbildung in seiner ur- sprünglichen Form veranschaulicht; derselbe hat mannigfache Änderungen und Verbesserungen erfahren, die sich meist auf die Wahl des Indikators beziehen. So bedient man sich in dem zur Zeit gebräuchlichsten grossen Apparate von Wild an Stelle der ursprünglich verwendeten Quarzplatten ähnlich geschliffener Platten von Kalkspat, bei welcher Anordnung man statt des bekannten Farbenwechsels das Auftreten und Verschwinden von Interferenzfransen als Massstab für die Richtung der Polarisations- ebenen hat. Wie aus der Theorie der Circumpolarisation bekannt ist, haben gewisse Substanzen in ihrer klaren Lösung das Vermögen, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, und zwar entweder nach rechts oder nach links; oder es geht ihnen dies Vermögen ab und sie sind optisch inaktiv. Das spezifische Drehungsvermögen einer (optisch-aktiven) Substanz ist eine bestimmte Grösse und gehört zu den wesentlichen Eigenschaften derselben. Andererseits ergiebt sich, dass das Drehungsvermögen der Lösung einer optisch-aktiven Substanz dem

Gehalte der Lösung proportional ist, so dass aus der Grösse des Drehungsvermögens sich der Prozentgehalt der Lösung berechnen lässt.

Bei dem ursprünglichen Mitscherlich'schen Instrumente ruht auf einem Stativ von Metall oder Holz eine horizontale Holzschiene, auf welcher bei a und p Nicolsche Prismen „Nicols“ angebracht sind, von welchen dasjenige bei p , Polarisator genannt, in eine Metallhülse gefasst ist und durch eine Schraube (i) festgestellt werden kann. Vor diesem letzteren befindet sich noch eine Kombination von einem rechts und einem links drehenden Plättchen aus Quarz (*double plaque*) oder eine plankonvexe Glaslinse eingesetzt. Der Nicol bei a , der Ocularnicol oder Analysator, ist fest in das Ocularrohr eingesetzt und mit der Handhabe d und dem Zeiger α , welcher gewöhnlich noch mit einem Nonius versehen ist, in fester Verbindung.

Fig. 167.



Mitscherlich'scher Polarisationsapparat.

Die hinter Zeiger und Handhabe liegende Metallscheibe mit Kreisteilung steht fest, so dass der daran laufende Zeiger den Drehungswinkel, die Ablenkung der Polarisationssebene, mit Sicherheit angiebt. In der Gabel g , vermittelst des Schiebers k , gewinnt die Hülse des Polarisators eine gesicherte Lage, welche gestattet, denselben um seine Axe zu drehen und ihn dann in der gewünschten Lage durch die Schraube i festzuhalten. Zwischen beide Nicols wird das Rohr r mit der zu prüfenden Flüssigkeit eingesetzt. Dieses Rohr besteht aus Glas, in eine Messinghülse eingeschlossen, oder auch aus Messing und auf der Innenwand mit gutem Kopallack oder Firnis überzogen. An den Enden ist das Rohr mit

Glasplättchen, welche eingeschraubt werden, dicht geschlossen. Behufs Füllung des Rohres wird ein Glasplättchen abgenommen, das Rohr mit der Flüssigkeit bis zum äussersten Rande gefüllt und nach einigen Minuten das Glasplättchen wieder eingeschraubt, und zwar so, dass nicht das geringste Luftbläschen in das Rohr eintritt. Die Erreichung dieses letzteren Umstandes hat seine Schwierigkeit, weshalb die Füllung sicherer durch ein Eingussröhrchen *e* geschieht. Die Länge des Rohres, welches teilweise durch den gablichen Aufsatz *v* gehalten wird, beträgt genau 200 *mm* oder 20 *cm*.

Beim Gebrauch des Circumpolarisationsapparates stellt man circa 4 *cm* entfernt vom Polarisator *p* eine Öl- oder Petroleumflamme aus einem Rundbrenner, die eingeschlossen wird von einem an dem Saume der Flamme sich verengenden Glaszylinder. Um von aussen zudringendes Licht abzuhalten, umgiebt man den Glaszylinder mit einem Thon- oder Schwarzblechzylinder, welcher in der Höhe der Flamme einen mit Tubus versehenen Ausschnitt hat. In die Mündung des Tubus setzt man die Metallhülse des Polarisators (*p*) ein.

Zum Gebrauch stellt man zuerst die brennende Lampe an ihren Platz, dann das Prisma *a* unter Fortrücken des Hebels *d* so, dass der Zeiger *z* auf 0° hinweist. Dann blickt man durch *a* nach der Lampenflamme und stellt die Hülse des Polarisators *p* unter Drehung um ihre Axe, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes die gleiche Übergangsfarbe, rot oder blau, zeigen. Der Apparat ist gut eingestellt, wenn ein zarter, schwarzer, vertikaler Streif das umgekehrte, in der Mitte des Gesichtsfeldes liegende Bild der Flamme halbiert, und die Zeiger an der Kreisteilung auf 0° oder 180° gestellt sind. Nun stellt man den Polarisator nicol mittelst der Schraube *i* fest und schaltet das mit der Lösung irgend eines Körpers gefüllte Rohr *r* zwischen beide Nicols ein. Zeigt nun das Gesichtsfeld dieselbe Übergangsfarbe oder ist der schwarze Streif unverrückt in dessen Mitte, so ist der Körper nicht circumpolarisierend oder optisch-inaktiv. Ist das Gesichtsfeld heller oder von anderer Farbe, der vorhin vertikale schwarze Streif nicht mehr in der Mitte, so ist der Körper optisch-aktiv. Man sucht nun durch Drehung des Analysatornicols vermittelst der Handhabe *d* die Übergangsfarbe aus Blau und Rot in die Mitte des Gesichtsfeldes oder die vertikalhalbierende Stellung des zarten schwarzen Streifens auf dem Gesichtsfelde wiederum herzustellen. Gelingt dies durch Drehung des Analysators nach rechts oder nach links, so ist der Körper rechts drehend (+) oder links drehend (—). Ist die genannte Beschaffenheit des Gesichtsfeldes erreicht, so hält man mit der Bewegung der Handhabe *d* inne und liest, der Deutung des Zeigers *z* folgend, Grad und $\frac{1}{10}$ Grad am Gradbogen ab. Bei der Drehung treten auf dem Gesichtsfelde verschiedene Farben, z. B. bei der Drehung nach rechts erst Gelb, dann Grün, Blau, Violett und Rot auf.

Zur Bestimmung der spezifischen Drehung $([a]_D)$ eines Körpers gehört eine Lösung desselben, deren Gehalt dem Gewichte nach für 1 *ccm* Flüssigkeit ermittelt ist, ferner die Temperatur und die Länge des Beobachtungsrohres (*r*). Hat man die Drehung = *a* gefunden und ist die Länge des Beobachtungsrohres = 1 in Decimeter ausgedrückt, der Gehalt in 1 *ccm* Flüssigkeit von dem circumpolarisierenden Körper = *p*, so ist die spezifische Drehung für 1 *g* des circumpolarisierenden Körpers in 1 *ccm* Flüssigkeit bei 1 *dm* Länge des Beobachtungsrohres für gelbes Licht

$$[a]_D = \pm \frac{a}{p \cdot l}$$

Vergleichende Tabelle

der direkt abgelesenen Grade und der wegen Bleiessigzusatzes korrigierten Grade mit Angabe des Zuckergehaltes in 100 *ccm* und 100 *g* des Runkelrübensaftes, von Frese.

Abgelesene Grade	Korrigierte Grade	Volumprozent Zucker	Spez. Gewicht der Lösung	Gewichtsprozent Zucker
8	8,8	6,6	1,0255	6,44
8,25	9,07	6,8	0263	6,63
8,50	9,35	7,01	0271	6,83
8,75	9,62	7,22	0279	7,02
9	9,90	7,43	0287	7,22
9,25	10,17	7,63	0295	7,41
9,50	10,45	7,84	0303	7,61
9,75	10,72	8,04	0311	7,80
10	11,00	8,25	0319	7,99
10,25	11,27	8,45	0326	8,18
10,50	11,55	8,66	0335	8,38
10,75	11,82	8,87	0343	8,58
11	12,10	9,08	0351	8,77
11,25	12,37	9,28	0358	8,96
11,50	12,65	9,49	0366	9,15
11,75	12,92	9,69	0374	9,34
12	13,20	9,90	0382	9,54
12,25	13,47	10,10	0390	9,72
12,50	13,75	10,31	0398	9,92
12,75	14,02	10,52	0406	10,11
13	14,30	10,73	0414	10,30
13,25	14,57	10,93	0422	10,49
13,50	14,85	11,14	0431	10,68
13,75	15,12	11,34	1,0438	10,86

Abgelesene Grade	Korrigierte Grade	Volum- prozent Zucker	Spez. Gewicht der Lösung	Gewichts- prozent Zucker
14	15,40	11,55	1,0445	11,06
14,25	15,67	11,75	0453	11,24
14,50	15,95	11,96	0461	11,43
14,75	16,22	12,17	0469	11,62
15	16,50	12,38	0477	11,82
15,25	16,77	12,58	0485	11,99
15,50	17,05	12,79	0493	12,19
15,75	17,32	12,99	0501	12,37
16	17,60	13,20	0509	12,56
16,25	17,87	13,40	0517	12,74
16,50	18,15	13,61	0524	12,93
16,75	18,42	13,82	0533	13,12
17	18,70	14,03	0541	13,31
17,25	18,97	14,23	0548	13,49
17,50	19,25	14,44	0556	13,68
17,75	19,52	14,64	0564	13,86
18	19,80	14,85	0572	14,04
18,25	20,07	15,05	0580	14,23
18,50	20,35	15,26	0588	14,41
18,75	20,62	15,47	0596	14,60
19	20,90	15,68	0604	14,79
19,25	21,17	15,88	0611	14,97
19,50	21,45	16,09	0619	15,15
19,75	21,72	16,29	0627	15,33
20	22,00	16,50	0635	15,51
20,25	22,27	16,70	0643	15,69
20,50	22,55	16,91	0651	15,88
20,75	22,82	17,12	0660	16,06
21	23,10	17,33	0667	16,24
21,25	23,37	17,53	0674	16,42
21,50	23,65	17,74	0682	16,61
21,75	23,92	17,94	0690	16,78
22	24,20	18,15	0698	16,97
22,25	24,47	18,35	0706	17,14
22,50	24,75	18,56	0714	17,32
22,75	25,02	18,77	0722	17,51
23	25,30	18,98	0729	17,69
23,25	25,57	19,18	0738	17,86
23,50	25,85	19,39	0746	18,04
23,75	26,12	19,59	1,0753	18,22

Hätte man z. B. für eine Lösung von 100 *ccm* mit 30 *g* Zucker-Gehalt oder 0,3 *g* Zucker in 1 *ccm* Lösung in der 2 *dem* langen Beobachtungsröhre den Analysator um 44,3° nach rechts drehen müssen, so ist die spezifische Drehung dieses Zuckers für gelbes Licht ($[\alpha]_D$) = 73,84, denn

$$\frac{44,3}{0,3 \times 2} = 73,84.$$

Durch Experiment ist festgestellt, dass 100 *ccm* einer wässrigen Lösung von 30 *g* reinem Rohrzucker in einer 2 *dem* oder 200 *mm* langen Schicht einen Drehungswinkel von 40° nach rechts erfordern, um ein zur Hälfte blau, zur Hälfte violett gefärbtes Gesichtsfeld zur Erscheinung zu bringen. Eine Lösung von 1 *g* Rohrzucker in 100 *ccm* Wasser würde demnach einen Drehungswinkel von $1,333^{\circ} \left(\frac{40}{30} = 1,3333 \right)$ erfordern. Hätte man eine Zuckerlösung mit einer Drehung von 36°, so wäre ihr Gehalt in 100 *ccm* = 27 *g* Zucker. ($40:36 = 30:x = 27$ oder $\frac{36}{1,33333} = 27$). Will man die Gewichtsmenge des Zuckers in einer Gewichtsmenge der Lösung bestimmen, so zieht man das spezifische Gewicht der Lösung heran. Man habe z. B. das spezifische Gewicht der Zuckerlösung von einer Drehung nach rechts um 36° zu 1,106 gefunden, (d. h. jene 100 *ccm* Lösung wiegen 110,6 *g*), so wären auch in dieser Menge der Lösung ($110,6:27 = 100:x =$) 24,4 Proz. reiner Zucker enthalten.

Im Saft der Runkelrüben, der Früchte etc. begleiten den Zucker Stoffe, welche die Drehungskraft wesentlich modifizieren. Andererseits kann zu der Prüfung in dem Polarisationsapparat nur eine völlig klare, möglichst farblose Flüssigkeit zur Verwendung kommen. Die Fällung jener Stoffe und die Klärung des Zuckersaftes geschieht mittelst Bleiessig.*) 100 *ccm* des Zuckersaftes versetzt man mit 10 *ccm* Bleiessig, schüttelt um, lässt 15 Minuten absetzen und filtriert. Hierdurch hat die Zuckerlösung eine Verdünnung erfahren und ihr Drehungswinkel muss einer Korrektur unterworfen werden. Hätten z. B. 100 *ccm* Zuckerlösung, nach dem Versetzen mit 10 *ccm* Bleiessig und filtriert, einen Drehungswinkel von 23° ergeben, so hat diese letztere Zahl nur eine Beziehung zu dem Gehalt von 110 *ccm*. Nach dem Ansatz von $100:110 = 23:x$ ($= 25,3$) ist 25,3° der Drehungswinkel für die Zuckerlösung vor dem Zusatze des Bleiessigs. Diese Zahl nennt man den korrigierten Grad.

*) Um eine klare polarisationsfähige Zuckerlösung darzustellen, empfiehlt Dr. Scheibler Thonerdehydrat als feuchte Masse — gefällt aus Alaun oder Thonerdesulfat durch Ammonium und Auswaschen mit Wasser, — mit der Zuckerlösung zu mischen, zu durchschütteln und dann der Filtration zu unterwerfen.

Eine Modifikation erfährt das Mass der Rechtsdrehung des Rohrzuckers in einem Pflanzensaft oder Fruchtsaft, wenn darin auch Invertzucker, Glykose, Levulose, Dextrin etc. gegenwärtig sind.

Der Circumpolarisationsapparat von Ventzke-Soleil (Ventzke-Soleilscher Saccharimeter) giebt genauere Resultate, ist aber komplizierter in seiner Einrichtung und auch doppelt so teuer als der Mitscherlichsche Apparat. Den Gebrauch desselben hier anzugeben und zu erklären, wäre überflüssig, da diesem Instrument beim Einkauf auch eine Gebrauchsanweisung beigelegt ist. Es wird bezüglich dieses Instrumentes genügen, die Ventzkesche Vergleichungstabelle auf Seite 454 folgen zu lassen.

Vergleichung der Grade der verschiedenen Polarisationsinstrumente:

1° Mitscherlich	= 0,75	g Rohrzucker in 100 ccm
1° Soleil	= 0,16147	g " " 100 ccm
1° Ventzke-Soleil	= 0,26048	g " " 100 ccm
1° Mitscherlich	= 4,645°	Soleil
1° Mitscherlich	= 2,879°	Ventzke-Soleil
1° Ventzke-Soleil	= 0,347°	Mitscherlich
1° Soleil	= 0,215°	Mitscherlich
1° Soleil	= 0,62°	Ventzke-Soleil
1° Ventzke-Soleil	= 1,613°	Soleil.

Polarisationsmikroskop. Die grösseren Polarisationsinstrumente hat man in neuerer Zeit bei Prüfung des diabetischen Harns dadurch zu ersetzen gesucht, dass man das mit Nicolschen Prismen versehene Mikroskop von Ocular und Objektiv befreit und in den Mikroskoptubus oder einen besonderen passenden Tubus, eine oben und unten geschlossene Glasröhre, total gefüllt mit der zu prüfenden klaren Zuckerlösung, einsetzt.

Nachdem der Polarisator in die Öffnung des Objektisches eingesetzt, der Beleuchtungsspiegel wie bei jeder gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtung gestellt ist und dann Objektiv und Ocular abgenommen sind, setzt man den Analysator auf und dreht diesen allmählich um seine Axe, bis man an einen Punkt angelangt ist, an welchem beide Hälften des Gesichtsfeldes gleichmässig intensiv und gleichfarbig (z. B. blau) erscheinen. Dieser sogenannte neutrale Punkt wird genau erforscht und an einer mit einer Kreisteilung korrespondierenden Skala, welche sich im Umfange des Analysators befindet, bemerkt. Hierauf stellt oder hängt man nach Wegnahme des Analysators in den Mikroskoptubus eine unten dicht durch eine ebene Glasplatte geschlossene Glasröhre, in der Weise, dass ihre Axe zugleich in der Axe des Mikroskopes liegt.

In diese Glasröhre giesst man nun die klare filtrierte Zuckerlösung und bedeckt sie mit einer Glasplatte.

Tabelle

zur Vergleichung der am Soleilschen Polarisations-Instrumente gefundenen Grade mit dem entsprechenden Zuckergehalt.
Nach Ventzke. (Ventzkes Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsinstr.)

Grade	Prozente		Grade	Prozente		Grade	Prozente	
	ohne	mit		ohne	mit		ohne	mit
	Bleiessig			Bleiessig			Bleiessig	
1	0,26	0,29	38	9,55	10,51	75	18,19	20,01
2	0,53	0,58	39	9,77	10,75	76	18,40	20,24
3	0,79	0,87	40	10,03	11,03	77	18,65	20,52
4	1,05	1,16	41	10,25	11,28	78	18,85	20,74
5	1,29	1,42	42	10,50	11,55	79	19,10	21,01
6	1,55	1,71	43	10,75	11,83	80	19,31	21,24
7	1,82	2,00	44	10,98	12,08	81	19,55	21,51
8	2,08	2,29	45	11,22	12,34	82	19,79	21,77
9	2,32	2,55	46	11,46	12,61	83	20,00	22,00
10	2,58	2,84	47	11,71	12,88	84	20,24	22,26
11	2,84	3,12	48	11,93	13,12	85	20,43	22,47
12	3,10	3,41	49	12,17	13,39	86	20,67	22,74
13	3,35	3,69	50	12,40	13,64	87	20,88	22,97
14	3,60	3,96	51	12,65	13,92	88	21,12	23,23
15	3,85	4,24	52	12,88	14,17	89	21,31	23,44
16	4,10	4,51	53	13,12	14,43	90	21,55	23,71
17	4,35	4,79	54	13,33	14,66	91	21,79	23,97
18	4,60	5,06	55	13,57	14,93	92	22,00	24,20
19	4,85	5,34	56	13,78	15,16	93	22,17	24,39
20	5,10	5,61	57	14,02	15,42	94	22,43	24,67
21	5,35	5,89	58	14,27	15,70	95	22,66	24,93
22	5,60	6,16	59	14,41	15,85	96	22,87	25,16
23	5,85	6,44	60	14,75	16,23	97	23,10	25,41
24	6,10	6,71	61	14,95	16,45	98	23,27	25,60
25	6,35	6,99	62	15,20	16,72	99	23,52	25,87
26	6,60	7,26	63	15,43	16,97	100	23,68	26,05
27	6,85	7,54	64	15,67	17,24			
28	7,10	7,81	65	15,90	17,49			
29	7,32	8,05	66	16,15	17,77	0,1	0,02	0,03
30	7,58	8,34	67	16,35	17,99	0,2	0,05	0,06
31	7,82	8,60	68	16,60	18,26	0,3	0,07	0,08
32	8,08	8,89	69	16,81	18,49	0,4	0,10	0,11
33	8,30	9,13	70	17,05	18,76	0,5	0,13	0,14
34	8,55	9,41	71	17,30	19,03	0,6	0,15	0,17
35	8,80	9,68	72	17,50	19,25	0,7	0,18	0,20
36	9,05	9,96	73	17,74	19,51	0,8	0,21	0,23
37	9,30	10,23	74	17,95	19,75	0,9	0,24	0,26

Die Glasröhre muss so gefällt und so bedeckt sein, dass sich zwischen Glasplatte und der Flüssigkeit auch nicht eine Spur eines Luftbläschens befindet. Da man die Glasröhre also übervoll füllen muss, so umwickelt man sie mit Fließpapier, damit das etwa Überlaufende von demselben aufgesogen wird. Nach dieser Vorrichtung wird der Analysator wieder aufgetzt und gedreht, bis das Auge wiederum denselben neutralen Punkt, d. h. gleiche Intensität und die gleichen Farben auf beiden Hälften des Gesichtsfeldes, beobachtet. Die Stellung der Skala zur Kreisteilung wird nun eine andere sein. Je nachdem die Glasröhre eine rechts oder links drehende Flüssigkeit enthält, wird die Differenz in einer Drehung nach rechts oder links bestehen. Die Differenz entspricht dem Gehalt der Flüssigkeit an Substanz in Bezug auf die Länge der Glasröhre. Ist die Polarisation (Circumpolarisation) so abgemessen, dass jeder Strich der Skala z. B. 1 Proz. Zucker angiebt, so hat man nur nötig, die Striche der Skala innerhalb der Divergenz abzuzählen. Gewöhnlich ist dem Instrument eine Tabelle beigegeben, oder man entwirft eine solche, indem man Flüssigkeiten mit bestimmtem Gehalte damit beobachtet.

Die zu prüfenden Flüssigkeiten müssen völlig klar sein. Ein diabetischer Harn, welcher durch Filtration nicht klar wird, muss entweder mit tierischer Kohle behandelt oder zuvor mit Bleiessig ausgefällt werden. Ein Gehalt an Albumin ist notwendig zu entfernen, denn diese Substanz lenkt nach links ab. Hätte man z. B. 100 *ccm* albuminösen Harn, so würde man denselben mit Essigsäure versetzen, aufkochen, filtrieren, und das Filter so lange mit Wasser nachwaschen, bis 100 *ccm* Filtrat erreicht wären.

Auf sehr grosse Genauigkeit in den Resultaten ist wohl nur in den seltensten Fällen zu rechnen, jedenfalls wird diese Vorrichtung bei der Untersuchung diabetischen Harnes genügen. Der Fehler beträgt circa 0,5 Proz.

IV. Bestimmung des Zuckers mittelst kalischer Kupferlösung (Methode von Trommer, Fehling, Barreswill). Dieselbe hat schon bei der Ermittlung des Zuckergehaltes im „Weine“ Erwähnung gefunden. Es ist daran zu erinnern, dass Rohrzucker auf diese Lösung direkt nicht reduzierend wirkt und behufs seiner Bestimmung mittelst der Fehlingschen Lösung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zuvor in Glykose übergeführt werden muss. Zur quantitativen Bestimmung des Rohrzuckers neben Glykose verfährt man in folgender Weise: Man bestimmt zunächst in der verdünnten Zuckerlösung bei einer Temperatur von 60—70° die Glykosemenge, dann macht man ein anderes bestimmtes Volum der verdünnten Zuckerlösung mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer, kocht einige Minuten im offenen Porzellengefäss bis auf das verwendete Volum Zuckerlösung ein und bestimmt nun wiederum den Zuckergehalt der kochend heissen Flüssigkeit mittelst der kalischen Kupferlösung. Die Differenz des in

beiden Bestimmungen gefundenen Zuckergehaltes entspricht der Menge des gegenwärtig gewesenen Rohrzuckers.

1000 *ccm* der zu diesem Zwecke verwendeten kalischen Kupferlösung werden durch 5 *g* Glykose zersetzt oder reduziert; oder 10 *ccm* der kalischen Kupferlösung zeigen 0,05 *cg* Glykose an. Die Menge der Glykose multipliziert mit 0,95 ergibt die entsprechende Menge Rohrzucker.

Milchzucker reduziert das Kupferoxyd in einem andern Mengenverhältnis als Glykose und zwar werden 1000 *ccm* der kalischen Kupferlösung durch 6,66 *g* krystallisierten Milchzucker reduziert, oder 10 *ccm* der kalischen Kupferlösung durch 0,0666 *g* Milchzucker. Wird dagegen der Milchzucker durch 15 Minuten langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Galaktose, übergeführt, so ist der Reduktionswert derselbe wie durch Glykose, d. h. 0,05 *g* der gefundenen Galaktose oder Glykose sind = 0,05 *g* Milchzucker.

Nach Friedrich Weil versetzt man die Glykoselösung mit einer bestimmten Menge überschüssiger kalischer Kupferlösung, so dass nach beendigter Reaktion die vom Kupferoxydul durch Filtration gesonderte Flüssigkeit noch blau gefärbt erscheint. Nach dem Ansäuern dieser Flüssigkeit mit Salzsäure bestimmt man das darin gelöste Kupfer mit Zinnchlorürlösung (vergl. Bd. I, S. 559) massanalytisch und zieht die hier gefundene Kupfermenge von der Gesamtmenge des in Form kalischer Kupferlösung verwendeten Kupfers ab. 317 metallisches Kupfer entsprechen 180 Glykose oder 171 Rohrzucker.

V. Bestimmung des Zuckers mittelst alkalischer Mercuricyanidlösung; Knappsche Methode. Dieselbe beruht in der Reduktion, welche diese Lösung durch Glykose, nicht aber durch Saccharose, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber erfährt. Das Reagens bereitet man wie folgt:

Man löst 10 *g* reines trockenes Mercuricyanid in destilliertem Wasser, setzt 100 *ccm* Natronlauge von 1,145 spezifischem Gewicht hinzu und verdünnt bis zu 1000 *ccm*.

Will man zur Einstellung dieser Lösung Glykose als Urtitersubstanz verwenden, so muss man den im Handel vorkommenden Traubenzucker — auch den sogenannten chemisch reinen — in der Siedehitze mit absolutem Alkohol ausziehen und den sich aus dieser Lösung beim Erkalten abscheidenden wasserfreien Traubenzucker nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen als solchen nehmen. Es ist ermittelt, dass 400 *mg* Mercuricyanid durch 100 *mg* wasserfreien Traubenzucker beim Sieden in alkalischer Lösung reduziert werden.

Die Titrierung wird ganz wie bei der Fehlingschen Probe ausgeführt; man bringt 40 *ccm* der Mercuricyanidlösung in einer Porzellanschale zum Sieden und lässt die etwa auf einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Prozent verdünnte Zuckerlösung zufließen, bis alles Quecksilber ausgefällt ist.

Die Endreaktion wird am besten erkannt, indem man mit dem Glasstabe Tüpfelproben auf einem mit Ammoniumsulfid imprägnierten Papier ausführt. Nach einiger Übung kann man selbst $\frac{1}{10}$ *ccm* der circa halb-prozentigen Traubenzuckerlösung genau titrieren.

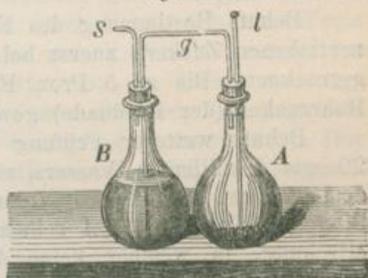
Die Berechnung stützt sich auf die Thatsache, dass zur Reduktion von 4 Teilen Mercuricyanid 1 Teil Glykose erforderlich ist und, da die Normallösung 10 *g* des ersteren im Liter enthält und nach der soeben gebrachten Anweisung 40 *ccm* zum Versuch genommen wurden, so wird durch diese Menge 1 *dg* Glykose angezeigt.

VI. Bestimmung des Zuckers durch Gährung. Wenn man Glykose in genügend verdünnter wässriger Lösung, mit Hefe gemischt, bei einer Wärme von circa 30° stehen lässt, so tritt die weinige Gährung ein und 1 Molekül Glykose zerfällt dabei in 2 Moleküle Weingeist und 4 Moleküle Kohlendioxyd. 1 Molekulargewicht des auf diese Weise freigemachten Kohlendioxydes entspricht daher $\frac{1}{2}$ Molekulargewicht Glykose.

Der Apparat, worin der Gährprozess bewirkt wird, hat die Konstruktion des Will-Fresenius'schen Kölbchenapparats. In das Kölbchen *A*, circa 60 *ccm* fassend, giebt man 33,3 *g* oder *ccm* der 5—10-prozentigen Glykoselösung, 0,3 *g* Weinsäure und ein bohngrosses Stück Presshefe oder eine entsprechende Menge Bierhefe hinzu, schüttelt um, verbindet das Kölbchen *A* mit dem Schwefelsäurekölbchen *B*, schliesst das Rohr *l* mit dem Wachsstopfen und nimmt die Tara des Apparats samt Inhalt. Man stellt nun den Apparat an einen 30—35° warmen Ort. In 3 Tagen ist die Gährung beendigt. Man erwärmt nach Beseitigung des Wachsstopfens das Kölbchen *A*, um die von der Gährflüssigkeit zurückgehaltene Kohlensäure frei zu machen, entfernt den Rest Kohlensäure in dem Apparat durch Saugen an dem Rohr *S* und wägt den Apparat. Was er jetzt weniger wiegt, giebt mit 2,0454 multipliziert die Menge der vergohrenen Glykose oder des krystallisierten Milchezuckers, mit 1,9432 multipliziert die Menge des Rohrzuckers an. Das Resultat ist immer nur ein annäherndes.

Die Bestimmung des Rohrzuckers und Milchezuckers, nach den Methoden IV, V und VI ist immer nur dann ausführbar, wenn diese Zuckerarten zuvor durch Kochung mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose übergeführt worden sind. Der Rohrzucker wird in seiner wässrigen Lösung durch ein 7 Minuten langes, der Milchezucker durch ein 20 Minuten langes Kochen in Glykose verwandelt. Auf 1,0 *g* des Zuckers nimmt man circa 2,5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 konzentrierte Säure und 5 Wasser). Nach der Überführung in Glykose stumpft man die Säure

Fig. 168.



mit Ätzalkali ab, wobei ein geringer Alkaliüberschuss der Prüfung alkalischen Reagentien nicht schadet. Behufs der Bestimmung des Zuckers durch Gährung stumpt man mit Ammoniak ab.

Rohrzucker, gewöhnlich einfach Zucker genannt, kommt in verschiedener Form und Reinheit in den Handel. Von der Raffinade (No. 1) fordert man eine fast völlige Reinheit, abgesehen von den Blaufarbenzusätzen, welche ihr zur Hebung der Weisse gemacht sind. Raffinade Nr. 2, Melis, Farin, sind mehr oder weniger unreine Zucker, der Farin von gelblicher oder gelber Farbe sogar oft eine sehr schmutzige Waare.

Der Rohrzucker, der rohe Rübenzucker, enthält Kalkverbindungen, Chlornatrium, Dextrin, Schmutz, der Kolonialrohrzucker saure Substanzen, Albuminkörper, Sand, Zellgewebsreste, Schmutz, die Farine und mancher Rohrzucker selbst eine tierische Vegetation, über welche Cameron (in Dublin) berichtet, dass sie durch mikroskopisch kleine, den Krätzmilben nicht unähnliche Milben und ein den Scarabaeen angehörendes Insekt, welchem jene Milben als Nahrung dienen, repräsentiert werde. Der vorliegenden Untersuchung in krümeliger oder pulveriger Form eines Zuckers ist zunächst die mikroskopische Untersuchung voranzuschicken.

Behufs Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes werden 10 g des zerriebenen Zuckers zuerst bei gelinder Wärme, dann bei 110° C ausgetrocknet. Bis zu 5 Proz. Feuchtigkeit hängt dem reinen käuflichen Rohrzucker (der Raffinade) gewöhnlich an.

Behufs weiterer Prüfung übergiesst man 10 g des Zuckers mit 20 *cem* destillierten Wassers, erwärmt bis zur Lösung und versetzt nach dem völligen Erkalten 1 Volum dieser Zuckerlösung mit 3—4 Volum 90 proz. Weingeist. Bei reinem Rohrzucker erfolgt eine klare, farblose Mischung, in welcher keine Abscheidung trübender Stoffe stattfindet. Diese klare Flüssigkeit verhält sich gegen Silbernitrat indifferent; eine weisse Trübung würde auf die Gegenwart eines Chlorids hinweisen. Dieses ist Calciumchlorid, wenn einige Tropfen Oxalsäurelösung (nicht Ammoniumoxalatlösung) eine weisse Trübung oder Fällung erzeugen. Aus der weingeistigen Mischung setzen sich im Verlauf einer Stunde ab: blaue Farbesubstanz (Bergblau, Ultramarin, Indigo), Sulfat, Karbonat, Phosphat der Kalkerde, Albuminkörper und Schmutzteile. Bleibt die Mischung bis nach einer Stunde milchig trübe, so ist die Gegenwart von Dextrin sehr wahrscheinlich. Eiweissartige Stoffe geben mit Bleiessig, Gallusgerbsäurelösung, Sublimatlösung Trübungen oder Niederschläge.

Etwaige anorganische Stoffe, welche in der oben gewonnenen weingeistigen Mischung sich nicht vollständig absetzen, wie einige Kalium- und Natriumsalze (Chlorkalium, Chlornatrium), werden in der Asche gefunden. Die Einäscherung ist eine sehr schwierige Operation und muss wegen des starken Schäumens des verkohlenden Zuckers nicht nur in

einem sehr geräumigen Tiegel, sondern auch in einer Muffel, anfangs bei gelinder, dann allmählich verstärkter, zuletzt bei starker Rotglühhitze geschehen. Wenn nicht gerade eine ganz exakte Bestimmung gefordert ist, sammelt man diese Alkalien in dem Bodensatz von der oben angegebenen weingeistigen Mischung (aus 33,3 proz. Zuckerlösung mit 4 Volumen Weingeist), nachdem man dieselbe, mit 1—2 g Ammoniumsulfat versetzt, zuerst an einem lauwarmen, dann 5—10 Stunden unter bisweiligem Umschütteln an einem kalten Orte hat stehen lassen.

Der Bodensatz wird mit absolutem Weingeist ausgewaschen, getrocknet, gegläht und dann auf seine Bestandteile untersucht.

Die Erkennung von Glykose und Dextrin im Rohzucker ist nicht schwierig und erfolgt durch die für beide Kohlehydrate angegebenen Reagentien; die quantitative Bestimmung derselben nach der oben S. 455 ff. gegebenen Anweisung. Payen giebt zur annähernden Bestimmung der krystallisierbaren Rohrzuckerbestandteile folgendes empirisches Verfahren an: 15 g des zu feinem Pulver zerriebenen Zuckers werden mit 4 cm 95 proz. Weingeist in einen Glascylinder eingetragen, dessen unterer Teil bis zu einem Inhalt von 36,5 cm 100 gleiche Teile graduiert ist (weil 15 g Zuckerpulver das Volum von 36,5 cm einnehmen). Zu diesem Gemisch aus Zuckerpulver und Weingeist werden 15 cm eines Gemisches gegeben, welches durch Maceration aus 80 cm 85 proz. Weingeist, 4 cm Essigsäurehydrat und 4 g Kandiszuckerpulver bereitet und über Kandiszucker aufbewahrt, also mit Zucker gesättigt ist. Nach mehrmaligem Umschütteln lässt man absetzen, welchen Vorgang man unter sanftem Aufstossen des Glascylinders unterstützt. Der Raum, welchen das Zuckerpulver nun einnimmt, ist gleich dem Prozentgehalt des Rohzuckers an krystallisierbaren Bestandteilen.

Eine sichere Prüfungsmethode zur Unterscheidung des Kolonialzuckers vom Rübenzucker ist nicht bekannt geworden.

In Betreff des Gehalts der Runkelrüben, des Saftes und der bei der Zuckerdarstellung resultierenden Pressrückstände mögen folgende von C. Wolff bekannt gemachten Untersuchungsergebnisse als Anhalt dienen:

Es enthalten	100,0 frische Runkelrüben	23,2 Presslinge	76,8 Saft
Wasser	81,56	15,61	65,45
Asche	0,89	1,27	?
Cellulose	1,33	1,47	—
Zucker	11,88	1,72	10,17
Proteinkörper	0,87	2,84	0,60
Sonstige Nährstoffe	3,47	0,28	0,58
	100,00	23,20	76,80

Traubenzucker, Stärkezucker, Krümelzucker, kommt in Sirupform und in krümligen oder festen weisslichen oder weissen Massen in den Handel. In grösster Menge ist er aus Kartoffelstärkemehl durch

Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Abstumpfung der Säure mittelst Kalk dargestellt. In diesem Falle besteht er aus 60—70 Proz. Glykose, 10—15 Proz. Dextrin einschliesslich des Amylins, 10—20 Proz. Feuchtigkeit (Wasser) und 3—6 Proz. Kalkerde, Calciumsulfat und Alkalisalzen. Ein Traubenzucker ist um so wertvoller, je weniger er „Dextrinkörper“ bei möglichst hohem Glykosegehalt aufweist. Er ist sehr rein, wenn sein Gipsgehalt nur Spuren beträgt, wenn er mit 2 Teilen destilliertem Wasser eine klare, blass gelbliche oder gelbe Lösung giebt, welche mit einem gleichen Volum 60 proz. Weingeist geschüttelt, nach einigen Minuten eine klare Flüssigkeit giebt und auch mit verdünnter Ammoniumoxalatlösung versetzt, nicht sofort, sondern erst nach einer halben bis ganzen Minute schwach getrübt und endlich mit Jodwasser versetzt nicht blau gefärbt wird (lösliche Stärke). Da reine Glykose, in einer doppelten Menge destilliertem Wasser gelöst, eine klare blassgelbliche Lösung giebt, welche sich mit einem 4—6 fachen Volum 90 proz. Weingeist mischen lässt, ohne im geringsten getrübt zu werden, so hat man ein Mittel an der Hand, den Dextringehalt zu bestimmen.

In einem tarierten Reagiercylinder löst man 2,5 g des Stärkezuckers in 5 *ccm* destilliertem Wasser, mischt die Lösung unter starkem Schütteln mit einem 5 fachen Volum 90 proz. Weingeist und stellt eine Stunde beiseite. Das Dextrin wird dadurch vollständig niedergeschlagen, während in dem Weingeist unbedeutende Mengen desselben in Suspension zu verharren pflegen. Man giesst den Weingeist in ein Cylindergefäss ab, löst das in dem Reagiercylinder hängen bleibende Dextrin in circa 2 *ccm* Wasser und fällt es aus dieser Lösung nochmals durch ein mehrfaches Volum Weingeist. Nach einstündigem Absitzen giesst man den Weingeist wieder ab, löst das zurückbleibende Dextrin in Wasser und trocknet die Lösung im Wasserbade ein, bis sich das Gewicht des Verdampfungsrückstandes konstant erweist. Nach einem Tage hat sich aus dem abgegossenen Weingeist das Dextrin abgesondert und kann in gleicher Weise gesammelt und gewogen werden. Ein Gehalt von 10 Proz. Dextrin ist als niedrig zu bezeichnen und ein solcher Traubenzucker gehört zu den besseren Fabrikaten. Die bei der Ausfällung des Dextrins gesammelte weingeistige Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen die Glykose. Diese wird nun in Wasser gelöst mit kalischer Kupferlösung (vergl. S. 455) bestimmt.

Der Stärkesirup des Handels ist klar, sehr dickfliessend, blassgelb und enthält neben Stärkezucker circa 40 Proz. Wasser.

Milchzucker (*Saccharum lactis*) kommt im Handel in bisweilen zu Krusten verwachsenen, weissen, durchscheinenden, oft weiss bestäubten Krystallen vor. Der Geschmack ist süsslich, das Pulver zwischen den Zähnen knirschend und scheinbar sandig. Ein schlechter Milchzucker ist gelblich oder gelb und hat einen ranzigen Geruch. Verfälschungen mit Alaun, Kochsalz, Kandiszucker in Krystallen sind beobachtet worden. Er unterscheidet sich von andern Zuckerarten leicht, denn er bedarf

bei mittlerer Temperatur 6—7 Teile Wasser zur Lösung. Eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung hat höchstens ein spezifisches Gewicht von 1,060. Einen Sirup vermag er nicht zu bilden. In 90 proz. Weingeist ist er so gut wie unlöslich. Eine Beimischung von Rohrzucker verrät sich durch einen süsseren Geschmack und lässt sich aus der heissen Lösung in 4 Teilen Wasser durch 90 proz. Weingeist extrahieren.

Die wässrige Lösung des Milchzuckers lenkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahles nach rechts ab und zwar beträgt der Drehungswinkel bei 20° C a(D) 52,53°. Die frisch bereitete Lösung zeigt das Verhalten der Birotation, d. h. sie ergiebt im Anfange eine doppelt so starke Ablenkung und geht beim Aufbewahren langsam bis zur konstanten Ablenkung von 52,53° herunter. Gegen alkalische Kupferlösung, sowie auch gegen Bismutsubnitrat in der mit kohlensaurem Natrium versetzten Lösung, verhält sich der Milchzucker der Glykose ähnlich. Er lässt sich auch mit Fehlingscher Lösung titrieren, nur findet ein anderes Reduktionsverhältnis statt und zwar reduzieren 0,0675 g die gleiche Menge Kupferoxyd, wie 0,05 g Glykose, welche bekanntlich zur Reduktion von 10 *cem* der Fehlingschen Lösung ausreichen.

Auf einen Rohrzuckergehalt prüft man, indem man einige Tropfen Schwefelsäure auf einen Porzellanteller ausbreitet und etwas des zu prüfenden Milchzuckerpulvers darauf streut. Reiner Milchzucker bleibt auch nach Verlauf einer Stunde noch farblos oder es tritt höchstens eine schwach rötliche Färbung ein, während bei einem Gehalte an Rohrzucker infolge der verkohlenden Wirkung der Schwefelsäure eine schwarzbraune Färbung sich zeigt. Eine etwaige Beimischung von Stärkezucker würde sich beim Eintragen des Milchzuckers in eine kochende Mischung von 4 g Bleiessig und 2 g Salmiakgeist verraten. Reiner Milchzucker giebt dabei einen rein weissen Niederschlag, während dieser bei Gegenwart von Glykose gelbrot ausfallen würde.

Indischer Sirup (*Syrupus hollandicus* oder *Syrupus communis*) (Melasse) bildet eine dunkelbraune, in dünner Schicht klare, halbflüssige Masse von sehr süssem Geschmack. Mit Wasser bis zum dünnen Sirup versetzt, lässt er sich mit einem doppelten Volum 60 proz. Weingeist ohne oder mit nur geringer Trübung mischen. Er enthält bei circa 1,44 spezifischem Gewicht 25—30 Proz. krystallisierbaren Zucker 40—45 Proz. Dextrose und Levulose. Der käufliche indische Sirup ist häufig ein Gemisch von circa gleichen Teilen Stärkesirup und Indischem Sirup (verschnittener Sirup), er ist daher nur braungelb und trübt sich wegen Dextringehaltes beim Vermischen mit 60 proz. Weingeist bedeutend. Beim Aufbewahren darf ein solcher Sirup nicht Schimmel ansetzen. Enthält er zuviel Stärkesirup, oder ist er nur Stärkesirup, tingiert mit Zuckerkouleur, so wird er nur einen wenig süssen Geschmack haben und beim Vermischen mit 60 proz. Weingeist Dextrin in grossen braun-grauen Flocken, welche sich an die Wandung des Gefässes anlegen,

absetzen. Der Indische Sirup enthält übrigens starke Spuren Kalkerde und Schwefelsäure und grössere Mengen Chlornatrium und Chlorcalcium. Dieser letztere Gehalt ist oft ein Verräter der Melasse in Mischungen.

Ein Gehalt von Ammoniumverbindungen oder Aminbasen lässt sich durch Kochen des Sirups mit Kali- oder Natronlauge erkennen.

Der Aschengehalt der Raffineriemelasse (4 bis 8 Proz.) und noch mehr der Rübenmelasse (etwa 10 Proz.) ist ein weit beträchtlicherer als der des Kolonialsirups (etwa 1,5 bis 3 Proz.)

Zuckerkouleur (Karamel) ist ein bedeutender Handelsartikel, welcher von den Likörfabrikanten, Brauern, Konditoren etc. zum Färben von Getränken und Speisen viel verwendet wird. Sie stellt einen dickfliessenden, schwarzbraunen, süßbitter (nach gebranntem Zucker) schmeckenden Sirup dar, welcher früher aus Rohr- oder Runkelrübenzucker und Kaliumkarbonat, heute meist nur noch aus Stärkezuckersirup durch Kochung unter Zusatz von Natriumkarbonat dargestellt wird. Die nach der alten Methode dargestellte und dabei nicht zu heiss gewordene Zuckerkouleur mit circa $\frac{1}{2}$ Volum Wasser zur dünneren Sirupkonsistenz gebracht, giebt mit einem 3fachen Volum 90proz. Weingeist eine klare oder fast klare braune Mischung; dagegen ist die aus Stärkesirup bereitete Kouleur in demselben Weingeist nur zu 10—15 Proz. löslich. Die erstere giebt, in Wasser gelöst, mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung im Überschuss einen braunen Niederschlag, das Filtrat ist aber noch tingiert; die andere wird unter denselben Verhältnissen sehr stark gefärbt und das Filtrat ist kaum gefärbt.

Ist bei der Bereitung der Zucker überhitzt worden, so dass das Präparat mehr als 10 Proz. Karamelen und Karamelin enthält, so ist er, auch aus krystallisiertem Zucker bereitet, weniger löslich in Weingeist. Der Geschmack ist dann kaum süßlich, sondern stark bitter. Es ist ein Vorzug der Ware, wenn sie hauptsächlich aus (40—50 Proz.) Karamelan besteht und Karamelen und Karamelin in Summe nicht über 10 Proz. betragen. Karamelan bestimmt man in der Weise, dass man die dickfliessende Zuckerkouleur mit einem gleichen Volum destilliertem Wasser verdünnt, dann mit einem 5fachen Volum 90proz. Weingeist wiederholt durchschüttelt und endlich absetzen lässt. Karamelan nebst Invertzucker ist vom Weingeist gelöst. Diese weingeistige Lösung im Wasserbade eingetrocknet, dann in der 20fachen Menge destilliertem Wasser gelöst und unter Zusatz von Hefe der Gährung überlassen, giebt ein Filtrat, welches zur Trockne abgedampft und bei 110° ausgetrocknet den Karamelengehalt der in Untersuchung genommenen Zuckerkouleur angiebt. Was der Weingeist nicht löste, ist Karamelen, Karamelin, vielleicht auch Dextrin. Alle diese Bestandteile der Zuckerkouleur verhalten sich gegen kalische Kupferlösung und Silberlösung wie Glykose.

Eine aus Melasse bereitete Zuckerkouleur ist reich an Chloriden.

Honig (*Mel*) ist das bekannte physiologische Sekret der Honigbienen. Er kommt von verschiedener Beschaffenheit in den Handel, mehr oder weniger dickflüssig, in frischem Zustande vollkommen klar, gelb bis braungelb, oder von mehr oder weniger krystallinischen Körnchen durchsetzt und weisslich gelb. Der Geschmack ist süss und wird, wie auch der Geruch, von der Sammelzeit merklich beeinflusst.

Man will auch schon giftige Eigenschaften bei einem von Giftpflanzen gesammelten Honig wahrgenommen haben.

Das Aussehen des Honigs, wie er im Handel vorkommt, ist ein sehr verschiedenartiges; es hängt in erster Linie davon ab, auf welche Weise die Trennung desselben von den Waben stattgefunden hat. Er ist anfangs durchsichtig und mehr zähflüssig; mit der Zeit geht er in den krystallinischen Zustand über, es scheiden sich anfangs körnig-krystallinische Gebilde aus und schliesslich ist der Honig durch seine ganze Masse krystallinisch erstarrt. Es gilt das Gesagte eigentlich nur für unseren „Landhonig“, der sogenannte „amerikanische“ oder „Havana-honig“, der von wilden Bienen gesammelt wird, ist minder rein und scheidet häufig eine dünnflüssigere Schicht an seiner Oberfläche aus, die in der Regel stark sauer reagiert. Auch der normale Honig hat infolge eines Gehaltes an Ameisensäure stets eine ganz schwach saure Reaktion.

Der Honig besteht aus Glykose (Dextrose und Levulose), dann aus kleinen Mengen leimähnlicher Substanz, Farbstoff, Wachs, Riechstoffen, verschiedenen Blumenstaubkörnchen und einer geringen Menge von Ameisensäure. Dextrin enthält der Honig nicht, selbst wenn die Bienen mit dextrinhaltigem Stärkezucker gefüttert wurden. Das spezifische Gewicht ist circa 1,4.

Der Honig ist schlecht, wenn er von dünner Sirupkonsistenz ist, oder stark sauer reagiert, oder in Gährung begriffen ist, oder sein Geschmack auf der Zunge eine gewisse Schärfe zeigt. Nach längerem Stehen scheidet er sich häufig in eine untere, krystallinisch körnige und eine obere dünnflüssigere Schicht, welche letztere sehr leicht zur Gährung disponiert oder stark sauer reagiert, während die erstere körnige Schicht sich meist unverdorben erweist.

Der Honig kommt sehr häufig verfälscht in den Handel. Ein gewöhnliches Verfälschungsmittel ist Stärkesirup, Melasse, Melasse vermischt mit Stärkesirup; seltener sind die Verfälschungen mit Getreidemehl, Erbsenmehl, Kartoffelmehl, eingedicktem Rübensaft, Dextrin, Tragant, Wasser. Am allerschwierigsten bleibt der Nachweis von Stärkesirup, wenn derselbe von guter Qualität und fast frei von Calciumsulfat, Dextrin und löslicher Stärke war.

Behufs Prüfung löst man 5 g des Honigs in 45 *ccm* 70 proz. Weingeist (0,890 spezifisches Gewicht) unter öfterem Umschütteln und ohne Anwendung von Wärme. Es resultiert entweder eine fast klare oder eine nur soweit trübe Lösung, dass sie noch durchscheinend bleibt. Beim längeren Stehen sondert sich aus dieser Lösung ein weissgelblicher

oder gelblichgrauer unbedeutender Bodensatz. Diesen letzteren sammelt man in einem Filter und teilt ihn in 3—4 Portionen. Die eine derselben prüft man unter dem Mikroskop für sich oder mit etwas Jodwasser gemischt. Stärkemehlkörner würden sich teils durch die Form, teils durch die violette oder blaue Färbung infolge des Jodwasserzusatzes zu erkennen geben. Lassen sich zugleich keine Pollenkörperchen, erkennbar an ihren eigentümlichen Formen, wahrnehmen, so ist der Honig vielleicht nur Stärkesirup. In diesem Falle wird der Bodensatz entweder $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{3}$ vom Volum der weingeistigen Mischung einnehmen und, einige Male in wenig Wasser gelöst und mit 90 proz. Weingeist ausgefällt, eine Substanz liefern, welche alle Eigenschaften des Dextrins hat. Zur quantitativen Bestimmung des Dextrins löst man 10 g des Honigs in einem halben Volum Wasser und vermischt diese Lösung mit einem 10 fachen Volum 90 proz. Weingeist. Nach dem Absetzen, was in 24 Stunden geschehen sein kann, dekantiert man den Weingeist, löst den sirupähnlichen Rückstand in einem gleichen Volum Wasser und versetzt zuerst mit soviel 90 proz. Weingeist, dass nach dem Umschütteln immer noch eine ziemlich klare Flüssigkeit resultiert. Diese Flüssigkeit versetzt man nun mit einem mehrfachen Volum 90 proz. Weingeist, so dass alles Dextrin abgeschieden wird. Nach dem Absetzen löst man den Bodensatz in 45 proz. Weingeist und trocknet ihn im Wasserbade aus, um ihn dann zu wägen. 1 Teil Dextrin entspricht ungefähr 5 Teilen käuflichen Stärkezuckers oder 6,5 Teilen Stärkesirup.

Calciumsulfat ist kein normaler Bestandteil des Honigs. Würde eine filtrierte, dünne, wässrige Lösung des Honigs, mit Salpetersäure sauer gemacht, mit Chlorbaryum eine Trübung geben, so ist, wenn gleichzeitig ein Dextringehalt gefunden wurde, eine Verfälschung mit Stärkesirup um so unzweifelhafter. Hierbei übersehe man aber nicht, dass auch ein Stärkesirup im Handel vorkommt, welcher frei von Calciumsulfat und löslicher Stärke ist. Letztere giebt sich zu erkennen beim Vermischen der wässrigen (nicht filtrierten) Honiglösung auf Zusatz einer verdünnten Jodlösung durch eine violette Farbenreaktion. — Bei Gegenwart von Melasse fehlt auch nicht Chlornatrium und die wässrige Honiglösung wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen starken Silberchloridniederschlag geben. Reiner Honig giebt nur selten auf Zusatz von Silbernitrat eine bedeutende Trübung. Der Gesamtschmelzgehalt des reinen Honigs beträgt 0,1 bis 0,2 Proz. Bei einem Gehalte an Melasse erhebt er sich weit über dieses Mass hinaus.

Die deutsche Pharmakopöe nimmt bei der Prüfung des von ihr nur allein aufgenommenen gereinigten Honigs (*mel depuratum*) auf die genannten Verfälschungsmittel Rücksicht, indem sie verlangt, dass beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Weingeist keine Trübung eintreten darf; dass man ferner beim Verdünnen des gereinigten Honigs mit dem vierfachen Gewichte Wasser eine klare, neutralreagierende

Flüssigkeit erhalten müsse, die sowohl durch Silbernitrat, als auch durch Baryumnitrat nicht mehr als opalisieren darf.

Eine starke Beimischung von Traubenzucker würde auch das Linksdrehungsvermögen abschwächen oder ganz aufheben.

Bei reinem Bienenhonig sind neben fertig gebildeter Glykose nur sehr wenig inversionsfähiger Zucker oder ähnliche Körper vorhanden. Findet man daher in einem zur Untersuchung vorliegenden Honig, dass sich sein Glykosegehalt durch Inversion (mehrständiges Behandeln mit 2 prozentiger Salzsäure im Wasserbade) wesentlich mehr als um 10 Prozent vermehren lässt, so ist entweder Rohrzucker oder Stärkezucker zugesetzt.

Dextrin, Stärkegummi, $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_6H_{10}O_5$ (*Dextrina, Dextrinum*), entsteht aus der Stärke durch die Wirkung der Diastase, beim Behandeln derselben mit verdünnten Säuren und wird durch Erhitzen des Stärkemehls auf 200° und darüber dargestellt. Das für den technischen Verbrauch in den Handel kommende Dextrin, wenn durch Erhitzen erzeugt, auch *Leikom* oder *Leiogomme* genannt, ist gewöhnlich mehr oder weniger gefärbt, mehr oder weniger schmutzig und auch selten frei von löslicher Stärke und Stärkezucker. Ein sehr weisses Dextrin des Handels (Sorte Nro. 1 oder 00) ist ein Gemisch von Dextrin und löslicher Stärke. In der Pharmacie und Medizin gebraucht man ein ziemlich reines Dextrin, welches grössere oder geringere Spuren Stärkezucker enthält und durch Einwirkung von Oxalsäure auf Kartoffelstärke erzeugt wird. Dextrin ist ein gewöhnlicher Bestandteil des Pflanzen- und tierischen Körpers und wurde früher als Pflanzengummi oder Extraktivstoff bezeichnet. Es fehlt auch nicht im tierischen Körper und wurde im Pferdefleisch, in der Leber mit Hafer gefütterter Pferde, im Blute der Herbivoren im Darminhalte nach dem Genusse von stärkemehlhaltigen Speisen angetroffen. Dextrin ist ein steter Bestandteil des Stärkezuckers, Bieres, Malzextrakts.

Reines Dextrin ist gelblich weiss oder fast farblos, in Stücken dem Arabischen Gummi ähnlich, in Pulverform gelblich weiss oder weiss, geruch- und geschmacklos. Bis zu 130° erhitzt färbt es sich gelblich, bei 220° beginnt es unter Bräunung zu schmelzen. Es bildet, mit dem gleichen Gewichte Wasser gelöst, eine sirupdicke, blassgelbliche Flüssigkeit, welche sich mit einem 1,5fachen Volum 60proz. Weingeist (0,913 spezifischem Gewicht) und auch mit einem 3fachen Volum 50proz. Weingeist (0,934 spezif. Gewicht) unter wiederholtem Schütteln klar mischen lässt. In 90proz. Weingeist (0,833 spezifischen Gewicht) ist Dextrin unlöslich. Beim Versetzen einer nicht zu verdünnten Dextrinlösung mit 90proz. Weingeist findet eine weisse Trübung statt und Dextrin setzt sich in etwas grossen, weisslichen Flocken teils an die Wandung des Gefässes, teils sinkt es zu Boden und fliesst hier endlich zu einer honigdicken, durchscheinenden Masse zusammen; die weisse

Trübung erhält sich aber gewöhnlich viele Stunden hindurch. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkol etc. ist Dextrin nicht löslich.

Gegen Reagentien verhält sich Dextrin der Glykose einigermassen ähnlich, jedoch gegen Kupferacetat sowie gegen ein Gemisch von Kupferacetat mit Bleiacetat, dann gegen Ferridcyankalium in kalischer Lösung und Ammoniummolybdänat völlig indifferent. Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt einen weissen, breiartigen, weder in vielem Wasser, noch in der Wärme löslichen Niederschlag.

Verdünnte Schwefel- oder Salzsäure verwandeln das Dextrin in der Wärme in Glykose. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung, in der Wärme unter Schwärzung; konzentrierte Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Ätzkalilösung färbt Dextrin nicht.

Kalische Kupferlösung wird von Dextrin bei einer Wärme von 80—90° zersetzt. Wird Dextrinlösung zuerst mit Ätzkalilösung gemischt, dann mit etwas Cuprisulfatlösung versetzt und bei 85° C digeriert, so scheidet sich rotes krystallinisches Kupferoxydul ab.

Jodlösung giebt mit Dextrin keine Farbenreaktion.

Die Dextrinlösung lenkt die Polarisationssebene nach rechts ab.
(α)_D = + 176°.

Von der löslichen Stärke unterscheidet sich das Dextrin dadurch, dass es mit Jodlösung keine violette Farbenreaktion giebt und von Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt wird.

Die Nachweisung und Bestimmung des Dextrins ist wegen seiner Unlöslichkeit in starkem Weingeist nicht schwierig. Wo die Abscheidung mittelst Weingeist nicht ausführbar ist, fällt man mit einem Überschuss ammoniakalischer Bleiacetatlösung und zersetzt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die Austrocknung des Dextrins geschieht im Glycerinbade bei 110° C.

Das Dextrin für technische Zwecke kommt in 4—5 verschiedenen Sorten, die sich in der Farbe und Löslichkeit in kaltem Wasser unterscheiden, in den Handel. Ein Gehalt bis zu 15 Proz. löslicher Stärke ist im allgemeinen für technische Zwecke ohne Belang. Verfälscht wird es angetroffen mit Gipspulver, Kochsalz, zerfallenem Glaubersalz. Solche Beimischungen werden entweder in der in bekannter Weise gewonnenen Asche des Dextrins bestimmt oder man kocht die Dextrinlösung mit reiner Salpetersäure, dampft die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und äschert den Verdampfungsrückstand ein. Die Asche darf nicht über 2 Prozent betragen, denn der Aschengehalt eines guten, bei 110° getrockneten Dextrins übersteigt 1,1 Prozent nicht.

Eine den Wert des Stärkekummis herabdrückende Verunreinigung ist ein Gehalt an geröstetem Kleber. Wird nämlich ein noch Kleber enthaltendes Stärkemehl behufs Umwandlung in Dextrin erhitzt, so wird die Klebersubstanz trocken und geht in eine verkohlte, in Wasser unlösliche Masse über, ehe sich die Dextrinbildung vollendet hat. Ein

solches unreines Dextrin ist in der Zeugdruckerei gar nicht verwendbar. Beim Auflösen des Dextrins in 45proz. Weingeist bleibt die Klebersubstanz ungelöst.

Die Prüfung des reinen Dextrins, wie es für arzneiliche Zwecke Anwendung findet, geschieht auf folgende Weise: Dasselbe muss in dem gleichen Gewichte Wasser vollkommen löslich sein und damit eine schleimige, neutral reagierende Flüssigkeit geben. An kochenden Alkohol soll es höchstens bis zu 5⁰/₁₀ abgeben. (Traubenzucker). Ferner darf es durch Jod nicht blau gefärbt werden, mithin muss es frei sein von Stärke. Auf einen etwaigen Gehalt an Oxalsäure (von der Bereitung herrührend) prüft man in der wässrigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung durch Calciumchlorid.

Lösliche Stärke entsteht aus dem Stärkemehl bei längerem Kochen mit Wasser, durch Einwirkung von Alkalilösung, Diastase, neben Glykose beim Kochen mit verdünnten Säuren, neben Dextrin beim Erhitzen des Stärkemehls und bildet gleichsam ein Übergangsglied bei der Umwandlung des Stärkemehls in Dextrin. Eine besondere Verwendung hat die lösliche Stärke weder in der Technik, noch in der Medizin gefunden. Erwähnung findet sie hier nur, weil man ihr häufig als Verunreinigung des Stärkezuckers und des Dextrins begegnet. Sie ist in dem *Liquor Amyli volumetricus* gelöst enthalten. (Vergl. auch S. 474.)

Die lösliche Stärke hat die prozentische Zusammensetzung des Stärkemehls, unterscheidet sich aber von letzterem durch ihre Auflöslichkeit in kaltem Wasser, vom Dextrin durch ihre Unlöslichkeit in 50proz. Weingeist und durch die blaue Färbung, welche ihre Lösung beim Vermischen mit Jodlösung annimmt. Die aus der wässrigen Lösung durch Weingeist ausgefällte und dann getrocknete lösliche Stärke bildet eine amorphe, weissliche Masse oder ein weisses Pulver; die aus der wässrigen Lösung durch Eintrocknen gewonnene eine dem Dextrin ähnliche Substanz.

Arabisches Gummi und andere Gummiarten. Es kommen im Handel eine Menge Gummiarten vor, unter welchen das Arabische Gummi in der Technik und Medizin eine grosse Verwendung findet. Ein hauptsächlichster Bestandteil des Arabischen Gummis ist an Calcium gebundenes Arabin, Arabinsäure, welche aus der wässrigen, mit Salzsäure sauer gemachten Gummilösung durch Weingeist abgeschieden, mit Weingeist gewaschen und dann getrocknet und zerrieben eine amorphe, geschmacklose Masse von saurer Reaktion darstellt, die sich noch feucht leicht in Wasser löst, eingetrocknet aber sehr an Löslichkeit in Wasser verloren hat und dann im Wasser zum Teil nur aufquillt, jedoch auf Zusatz von etwas Alkalilösung oder Kalkwasser ihre völlige Löslichkeit wiedergewinnt. Aus seiner wässrigen Lösung wird das reine Arabin beim Vermischen mit Weingeist nicht gefällt, was aber sofort

geschieht, wenn etwas von einer neutralen Salzlösung oder etwas Säure hinzugesetzt wird. Beim Erhitzen bis auf 150° verliert es 1 Äq. Wasser und ist dann völlig unlöslich in Wasser, indem es in Metagummsäure oder Paraarabin verwandelt ist. Die Gegenwart des Arabins verhindert die Krystallisation leichtlöslicher Substanzen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Glykose über. Die Polarisationssebene lenkt es nach links ab.

Das *Gummi Arabicum* kommt in einer ganzen Menge von Sorten in den Handel, die sich durch den Grad ihrer Färbung und Verunreinigung mit Holz u. s. w. unterscheiden und dem entsprechend in der Preislage starke Abweichungen zeigen. In den letzten Jahren ist der Export aus den Ursprungsländern infolge der sudanesischen Wirren gänzlich ausgeblieben und der Preis des arabischen Gummis auf eine exorbitante Höhe gebracht worden.

Das Arabische Gummi, Mimosengummi (*Gummi Arabicum*, *Gummi Mimosae*), in auserlesener, sehr weisser Waare (*electum s. albissimum*), bildet rundliche, weisse oder schwach gelbliche, durchscheinende, mehr oder weniger von zahlreichen Rissen durchsetzte und dann undurchsichtige, weissliche, beim Drücken in kleinere Stücke zerspringende, auf dem muschligen Bruche glasglänzende, durchsichtig irisierende Stücke, ohne Geruch und von fadem, schleimigem, nicht oder kaum säuerlichem Geschmack. Es lässt sich zu einem weissen Pulver zerstoßen und ist weder in Stücken, noch als Pulver hygroskopisch. Asche: 1,5 bis 2,5 Prozent.

In chemischer Hinsicht ist das reine Arabische Gummi eine Verbindung von Arabin (Arabinsäure) mit Calcium nebst kleinen Mengen Kalium und Magnesium; es ist unlöslich in Weingeist, Äther etc., löslich in Wasser, mit diesem zu gleichen Teilen eine klare, farblose, honigdicke, mit 2 Teilen Wasser eine sirupdicke Lösung (von 1,13 spezifischem Gewicht) gebend, welche mit einem $2\frac{1}{2}$ fachen Volum 35 proz. Weingeist nach einigem Schütteln eine klare oder fast klare Flüssigkeit giebt, durch 90 proz. Weingeist aber unter Abscheidung des Calciumarabinats in weissen Klumpen getrübt wird. 100 Teile 45 proz. Weingeist lösen höchstens 5 (4,5) Teile Gummi. Die wässrigen Lösungen des Arabischen Gummis werden, längere Zeit mit Luft in Berührung, sauer und enthalten dann geringere oder grössere Mengen Glykose. Eine solche saure Lösung reduziert dann, mit einigen Tropfen Ätzkalilauge alkalisch gemacht, kalische Kupferlösung beim Erwärmen bis zu 50° C. Durch Trocknen bei 90 — 100° C verliert das Arabische Gummi 10—15 Proz. Feuchtigkeit; wenige Grade über 100 ausgetrocknet, hat es einen Teil seiner Löslichkeit in Wasser eingebüsst und quillt dann darin zum Teil nur auf. Nicht zu konzentr. Gummilösungen schäumen sowohl beim Schütteln als auch beim Kochen stark (Unterschied vom Dextrin).

Eine konzentrierte Gummilösung, mit einem mehrfachen Volum konzentr. Schwefelsäure gemischt, bräunt sich unter Selbsterwärmung

und wird nach wenigen Minuten schwarzbraun (ebenso das Dextrin des Handels); — mit Ätzkalilösung gemischt, giebt sie eine schwache weissliche Trübung, aber keine Bräunung, selbst nicht beim Erhitzen bis zum Aufkochen. Mit neutraler Bleiacetatlösung lässt sich die wässrige Gummilösung in jedem Verhältnis mischen, während dieselbe mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung oder mit Bleiessig einen weissen, dicken, schlammigen Niederschlag giebt; — mit Gallusgerbsäure keine Reaktion (Unterschied vom flüssigen Leim); — auf kalische Kupferlösung wirkt sie, nachdem sie mit Ätzkali alkalisch gemacht ist, erst bei 100° reduzierend, oder bei gelinderer Wärme nach 5—15 Stunden, — auf ammoniakalische Silberlösung selbst nicht beim Erwärmen. — Mit Ammoniummolybdänat aufgekochte Gummilösung färbt sich nicht blau; dann im Wasserbade eine Stunde erhitzt, wird sie milchig trübe (Dextrinlösung bleibt klar und nimmt einen blaugrünlichen Farbenton an). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Arabin des Gummis in Glykose über. — Eine 20proz. Salpetersäure verwandelt das Arabin in der Siedehitze in Oxalsäure, Schleimsäure, Weinsäure, Malonsäure. — Die Lösung des Gummis, mit wässriger Oxalsäure versetzt, wird fast milchig getrübt (Unterschied vom Dextrin). — Einige (5) *ccm* der (nicht zu konzentrierten) Gummilösung mit einigen Tropfen gesättigter Mercurichloridlösung versetzt und gemischt, werden durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit oder Ätzkalilösung weder getrübt, noch gefärbt; wird aber die mit Ätzkalilösung versetzte Flüssigkeit dann im Wasserbade erwärmt, so findet Trübung unter Abscheidung von grauem Quecksilberoxydul statt (Dextrin verhält sich ähnlich). — Werden 5 *ccm* einer Lösung von 1 Teil des Arabischen Gummis in 2 Teilen Wasser mit 5—8 Tropfen einer konzentrierten Ferrichloridlösung versetzt, so erstarrt das Gemisch sofort zu einer gelben Gallerte, welche auch mit vielem Wasser durch Schütteln nicht in Lösung gebracht werden kann und sich nach dem Schütteln immer wieder in durchsichtigen, gelben Stückchen zu Boden setzt (Dextrinlösung gelatiniert mit Ferrichlorid nicht). Eine dünne Gummilösung gelatiniert auf Zusatz von Ferrichlorid nicht und die Mischung wird auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit oder Ätzkali nicht getrübt (die Dextrinlösung, mit Ferrichlorid und dann mit Alkali versetzt, lässt Ferriterhydrat fallen). Eine Lösung eines Gemisches aus Arabischem Gummi und Dextrin verdickt sich mit Ferrichlorid in gleicher Weise, setzt sich aber beim Schütteln mit Wasser weisslich trübe ab.

Wird Arabisches Gummi mit Ferrichloridlösung von 1,215 spezifischem Gewicht unter längerer Digestion im Wasserbade erhitzt, und öfter geschüttelt, so löst sich von dem Gummi nur ein geringer Teil. Versetzt man dann circa 3 *ccm* der von dem ungelösten Gummi abgegossenen Flüssigkeit mit 3 *ccm* 90proz. Weingeist, so wird eine eisenhaltige Verbindung in Flocken abgeschieden, welche nach Zusatz von 10—12 *ccm* Wasser weder durch Schütteln, noch durch Wärme

des Wasserbades wieder in vollständige Lösung übergeht. (Dextrin löst sich leichter in der erwähnten Ferrichloridlösung und der durch Weingeist in dieser Lösung bewirkte Niederschlag löst sich beim Verdünnen mit Wasser schon unter Schütteln auf.) Auch Boraxlösung bewirkt im Gummischleim die Abscheidung einer steifen Gallerte.

Der Unterschied des Arabischen Gummis vom Dextrin ergibt sich aus dem vorstehend angegebenen chemischen Verhalten beider Substanzen. Es ist wohl darauf zu achten, dass 1. das Arabische Gummi in natürlichen Stücken keine Glykose enthält, Dextrin aber davon nie ganz frei ist und selbst glykosefreies Dextrin kalische Kupferlösung schon in einer Temperatur von 80° reduziert; (ein in der Wärme getrocknetes Gummi enthält jedoch auch etwas Glykose); dass 2. die Lösung des Gummis durch Oxalsäurelösung stark und weiss getrübt, eine Dextrinlösung aber dadurch nicht oder kaum verändert wird, und 3. konzentrierte Lösungen des Arabischen Gummis mit Ferrisalzen gelatinöse Mischungen geben, nicht aber Dextrinlösungen. — Nun ist noch eine Probe anzugeben, um Dextrinstückchen neben Stückchen Arabischen Gummis zu erkennen: Man bringt in ein Glas mit flachem Boden und senkrechter Seitenwandung 10—20 kleine Stückchen des verdächtigen Arabischen Gummis, übergiesst sie mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisenchloridlösung von 1,480 bis 1,484 spezifischem Gewicht und destilliertem Wasser, so dass die Stückchen gerade davon bedeckt sind, benetzt die Stückchen schnell und genügend durch Umrühren und stellt $\frac{1}{2}$ —1 Minute beiseite. Mit Ablauf der bemerkten kurzen Zeit sitzen die Gummistückchen bei sanfter Bewegung des Gefässes fest am Boden desselben, nicht aber gegenwärtige Dextrinstückchen.

Jod giebt mit Arabischem Gummi keine Farbenreaktion (wohl aber oft das Dextrin des Handels).

Das Senegalgummi (*Gummi Senegal*) ist eine dem Arabischen Gummi äusserlich ähnliche Gummisorte, nur sind die Stücke meist weniger rundlich und von mehr gelblicher als rötlicher Färbung. Die Stücke sind weniger rissig, als dies beim arabischen Gummi der Fall ist; sie bekommen aber auch durch die ganze Masse Risse, wenn sie bei Wasserbadtemperatur oder über Schwefelsäure getrocknet werden. In chemischer Beziehung weicht das Senegalgummi kaum von dem Arabischen Gummi ab. Es zeigt jedoch eine grössere Neigung zum Aufquellen, so dass es sich in der Kälte nur schwieriger löst.

Ausser den genannten giebt es noch einige geringere Gummisorten im Handel; sie bestehen aus mehr oder weniger bräunlichen, rötlichen oder gelben Stücken (Sennaargummi, Suakingummi, Geddahgummi, Salabreda, Capgummi etc.), auch wohl untermischt mit Gummi, welches sich teilweise oder gar nicht in Wasser löst und darin nur aufquillt.

Ein mit Schwefligsäure gebleichtes Arabisches Gummi wie es sich im Handel in Form von kleinen Körnern oder als grobes Pulver bisweilen vorfindet, lässt sich erkennen, wenn seine wässrige Lösung

entweder mit Oxalsäure nicht weiss getrübt, oder wenn sie durch Chlorbaryum oder durch verdünnte Schwefelsäure getrübt wird; sowie dadurch, dass die alkalisch gemachte Lösung kalische Kupferlösung schon bei 40°C reduziert, oder wenn die einfach wässrige Lösung einen schwach ammoniakalischen Cochenilleaufguss entfärbt.

In der Färberei und Zeugdruckerei verlangt man von einem guten brauchbaren Gummi, dass es 1. zarte Farben nicht zerstöre oder modifiziere, 2. sich mit der Beize von gewisser Zusammensetzung vertrage, sich zu einer gleichmässigen Mischung damit vereinigen lasse, und die Beize in ihrer Wirkung nicht abschwäche, 3. dass es mit der Farblösung nicht gelatineiere oder klümprige Mischungen gebe. Eine Prüfung des Gummis ist in jedem speziellen Falle erforderlich. Behufs Bestimmung der verdickenden Kraft und Klebrigkeit hat man Viscosimeter und besondere Aräometer, welche aber keine sicheren Resultate gewähren.

Stärke, Stärkemehl (*Amylum*) ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$) oder ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Das Stärkemehl ist die erste organische Verbindung, der wir in den Chlorophyllkörnern als Produkt eines Reduktionsprozesses begegnen, welcher sich in der Pflanze an der als wesentlicher Nahrung aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure vollzieht. Dasselbe findet sich deshalb in allen Pflanzen, die selbständig zu assimilieren vermögen und wird sehr häufig in gewissen Teilen derselben mit der Bedeutung als „Reservebaustoff“ zu gewissen Zeiten in grösserer Menge als Zellinhaltskörper abgelagert. In grösster Menge findet man das Stärkemehl in dem Marke der Palmen, den Samen der Getreidearten, der Hülsengewächse, der Kastanien, Eichen, in den Wurzelknollen, Zwiebeln, Wurzeln.

Die Absonderung des Stärkemehls aus den Pflanzenteilen oder pulverigen Gemischen (Mehl) zum Zwecke der quantitativen Bestimmung lässt sich meist auf mechanischem Wege ausführen, indem man den frisch zerriebenen oder getrockneten und gepulverten Pflanzenteil mit kaltem Wasser mischt, auf ein Haarsieb bringt und daselbst unter Aufgiessen und Umrühren mit kaltem Wasser wäscht. Das Stärkemehl fliesst mit dem Wasser durch die Maschen des Haarsiebes und setzt sich beim Beiseitstellen des abgelaufenen Wassers zu Boden. Getreidekörner lässt man behufs Ermittlung ihres Stärkemehlgehaltes in kaltem Wasser aufquellen, um sie dann mit Wasser zerrieben in das Haarsieb zu bringen etc. Die als Bodensatz gesammelte Stärke wird zuerst durch Schütteln mit 45 proz. Weingeist, welchem man 0,1 Proz. Ätzkali zugesetzt hat, dann mit 60 proz. Weingeist, zuletzt mittelst Äthers ausgewaschen und entweder in lauer Wärme getrocknet, wenn man sie mikroskopisch untersuchen, oder bei 100 bis 110° getrocknet, wenn man sie dem Gewichte nach bestimmen will. Statt des Trocknens der pulverigen Substanz im Haarsiebe, schliesst man dieselbe auch wohl in ein Beutelchen von feiner Leinwand ein und knetet dieses

unter Darauffliessenlassen von kaltem Wasser, wobei das Wasser mit darin suspendierten Stärkekörnchen durch die Leinwand dringt. Enthält die pulvrige Substanz neben Stärkemehl auch Harze, fette und flüchtige Öle, so muss sie zuvor mit Schwefelkohlenstoff, Äther und Weingeist behandelt werden, ehe man sie mit Wasser ausknetet. Ist die Isolierung und Wägung des Stärkemehls auf diese Weise nicht zu erreichen, so führt man es durch Digestion und Kochen mit verdünnter (3 proz.) Schwefelsäure in Glykose über und bestimmt die letztere mittelst kalischer Kupferlösung*); 180 Glykose entsprechen 162 Stärkemehl. Über die Bestimmung des Stärkemehls in den Kartoffeln siehe unter Kartoffelstärke.

Unter dem Mikroskop erscheint die Stärke in Form charakteristisch gestalteter, bald kugliger, ovaler oder länglicher, oft aber auch konischer, birnförmiger oder eckiger, durchsichtiger Körperchen von verschiedener Grösse, die bei hinreichender Vergrösserung eine deutliche Schichtung um einen bald konzentrisch, bald mehr exzentrisch gelegenen Kern erkennen lassen. Die Grösse der Stärkemehlkörnchen ist sowohl bei verschiedenen Pflanzen, als auch bei einer und derselben Stärkemehlart eine sehr verschiedene; bei der Kartoffelstärke beträgt der Durchmesser 0,06 bis 0,1 *mm*, bei der Weizenstärke haben die Grosskörner 0,035 bis 0,039, die Kleinkörner nur etwa 0,08 *mm* Durchmesser. In manchen Pflanzenteilen, wie z. B. in der Getreidefrucht, findet man gewöhnlich nur zwei Grössen, sehr kleine (Kleinkörnchen) und solche, welche 5—10 mal im Durchmesser grösser sind (Grosskörnchen), ohne dass also eine mittlere Grössenstufe vorhanden wäre. Entweder sind die Stärkekörnchen einzeln (Einzelkörnchen) oder es hängen mehrere zusammen (zusammengesetzte Stärkekörnchen, Teilkörnchen).

Das reine Stärkemehl ist farblos oder weiss, ohne Geruch und Geschmack, und luftbeständig. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hält es, ohne feucht zu erscheinen, 10—15 Proz. Feuchtigkeit mechanisch zurück. Beim Erwärmen bis zum Siedepunkt des Wassers entweicht dieser Wassergehalt, nicht ohne die Struktur der Körnchen zu verändern. Bei einer Erhitzung bis über 160° wandelt sich die Stärke, das Stadium der löslichen Stärke durchlaufend, in Dextrin um und bei stärkerer Hitze giebt sie pyrogene Produkte, wie der Zucker. Das spezifische Gewicht der lufttrocknen Stärke beträgt mindestens 1,5 und das der in der Wasserbadwärme getrockneten Stärke geht selbst bis zu 1,6 hinauf. Beim Drücken grösserer Mengen zwischen den Fingern

*) Man erreicht dies am besten, indem man 3 *g* Stärke oder von stärkearmen Substanzen eine entsprechend grössere Menge (bei 100 bis 110° getrocknet) mit 200 *ccm* Wasser und 20 *ccm* reiner 25proz. Salzsäure in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 3 Stunden lang kocht, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Natronlauge neutralisiert, auf 500 *ccm* verdünnt und im Filtrate hiervon die Menge des gebildeten Traubenzuckers durch Fehlingsche Lösung ermittelt.

oder beim Zerreiben macht sich ein eigentümlich knirschender Ton bemerkbar.

Stärke ist in kaltem Wasser, Weingeist, Äther, Chloroform, Amylalkohol etc. nicht löslich; in Wasser von 75° C quillt sie, ohne sich zu lösen, unter Zerreißen der konzentrischen Schichten ihrer Körnchen auf und bildet die dickschleimige, oft gallertartig erstarrende Masse, welche man Stärkekleister zu nennen pflegt. Wird der bei dieser Temperatur gebildete Kleister unter — 1° C abgekühlt, so gefriert das Wasser unter Abscheidung der häutigen Trümmer der Stärkekörnchen. Kocht man Stärkekleister längere Zeit, so verliert er allmählich seine schleimige Beschaffenheit und geht in eine klare, leicht filtrierbare Flüssigkeit über, die lösliche Stärke, Amylogen, enthält und infolge dessen die Polarisations ebene nach rechts ablenkt — $(a)_j = +215^\circ$ — und durch Spiritus gefällt wird. Beim Stehen des Kleisters an der Luft wird er unter Bildung von Milchsäure sauer. — Mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure) längere Zeit digeriert oder kürzere Zeit gekocht oder mit Diastase maceriert, wird der Stärkekleister dünnflüssig und in Dextrin und Glykose übergeführt.

Ein wichtiges Reagens auf Stärkemehl ist eine dünne Jodlösung, Jodwasser (Wasser mit wenig weingeistiger Jodlösung versetzt) oder Jodjodkaliumlösung. Übergießt man Stärkemehl oder mischt man Stärkekleister mit der Jodlösung, so färben sie sich schwarzblau, blau oder violettblau, es entsteht Jodstärke. Beim Kochen des Jodstärkekleisters verschwindet die Farbe, sie stellt sich aber beim Erkalten wieder ein. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes, durch Abwaschen mit Weingeist, durch Einwirkung von Ätzkali, Chlor, Salpetersäure, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff wird die Jodstärke entfärbt. — Brom färbt den Stärkekleister gelb. — Beim Zusammenreiben von circa 3 Teilen trockner reiner Stärke mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine fast ungefärbte, etwas durchscheinende Masse, welche, nach Verlauf von 40—50 Minuten mit Weingeist ausgewaschen, in kaltem Wasser lösliche Stärke auf dem Filter zurückläßt. Dasselbe Resultat erfolgt bei der 2—3 stündigen Erhitzung des Stärkemehls mit konzentrierter Essigsäure (Eisessig) auf 100° C. — Verdünnte, 2—3 proz. Ätzkalilauge bewirken ein starkes Aufquellen der Stärke zu einem Kleister: Kartoffelstärke quillt damit zu einem 75fachen Volum auf. — In ammoniakalischer Cuprisulfatlösung quillt Stärke auf, ohne sich jedoch zu lösen. — Kalkwasser, Barytwasser, ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugen im Stärkekleister Niederschläge. — Gallusgerbsäure fällt die Stärke im Kleister sofort aus (Stärketannat), welcher Niederschlag sich anfangs bei Überschuss von Kleister wieder löst, bei Überschuss von Gerbsäure aber völlig abscheidet. Dieser Niederschlag ist in der Wärme in Wasser löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder aus.

Die lösliche Stärke, das Übergangsglied bei der Umwandlung der Stärke in Dextrin, bildet trocken ein weisses Pulver, welches sich in kaltem und heissem Wasser löst und damit eine sirupdicke Flüssigkeit giebt. Sie wird aus ihrer wässrigen Lösung durch Weingeist abgeschieden. Ihre wässrige Lösung wird durch Jodlösung blau gefärbt (Unterschied vom Dextrin) und giebt mit Kalk-, Barytwasser und ammoniakalischer Bleiacetatlösung Niederschläge. Durch verdünnte Säuren wird sie in Dextrin und Glykose verwandelt. Die Lösung der löslichen Stärke lenkt die Polarisations-ebene konstant nach rechts ab. $(\alpha)_D^{20} = +211^\circ$. (Vergl. S. 467).

Liquor Amyli volumetricus nennt die Pharmakopöe die in der Massanalyse häufig gebrauchte Jodzinkstärkelösung. Sie wird dargestellt, indem man 4 Teile Stärkemehl und 20 Teile Zinkchlorid mit 100 Teilen destillierten Wassers unter Ersatz des Verdampfenden bis zur völligen Lösung der Stärke kocht, dann noch 2 Teile Zinkjodid zufügt, mit Wasser zum Liter verdünnt und filtriert. Sie dient als Indikator.

Inulin ($C_{12}H_{10}O_{10}$) oder ($C_6H_{10}O_5$) ist dem Stärkemehl verwandt und findet sich an Stelle der Stärke in den unterirdischen Teilen vieler Kompositen, vorzugsweise in der Cichorienwurzel, den Georginenknollen, der Alantwurzel. Es bildet ein weisses Pulver, welches nur wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist und mit letzterem keinen Kleister bildet, aus seiner wässrigen Lösung aber durch Weingeist ausgefällt, durch Kochen mit Wasser oder durch Digestion mit verdünnten Säuren in Levulose verwandelt wird. Jod färbt Inulin nicht dauernd gelb oder gelbbraun. Ammoniakalische Lösungen von Kupfer- und Silbersalzen werden beim Kochen mit Inulinlösung reduziert. Ammoniakalische Bleiacetatlösung erzeugt einen Niederschlag, nicht aber Kalkwasser, Barytwasser und Gallusgerbsäure. In der frischen Pflanze befindet sich das Inulin in gelöstem Zustande. Beim Eintrocknen der Pflanzenteile hinterbleibt es als gestaltlose, den Zellraum vollkommen ausfüllende Masse, die sich durch Wasser und verdünnte Mineralsäuren ausziehen lässt. Legt man einen mikroskopischen Schnitt durch einen inulinhaltigen Pflanzenteil in starken Alkohol, so scheidet sich das Inulin nach einiger Zeit in Form von charakteristischen, strahlig-krySTALLINISCHEN Gebilden, den sogenannten Sphärokrystallen im Zellraume aus.

Lichenin, Moosstärke ($C_{12}H_{10}O_{10}$) oder ($C_6H_{10}O_5$), findet man im Isländischen Moose und anderen verwandten Flechten. Trocken ist es gelblich, in kaltem Wasser nur anquellend, geruch- und geschmacklos. In kochendem Wasser löst es sich vollständig zu einer schleimigen Flüssigkeit, welche erkaltet eine Gallerte (die nicht leimt) darstellt. Durch längeres Kochen wird die Fähigkeit der Gallertbildung zerstört. Durch Einwirkung verdünnter Säuren wird es in Glykose verwandelt. Wenn man die Gallerte, die man durch Abkochen des Isländischen Moores mit der 20fachen oder grösseren Menge Wassers erhält, mit

gleichviel Wasser verdünnt und mit Weingeist vermischt, so scheiden sich dicke Flocken aus, die, wenn sie durch Filtration getrennt und noch vor dem Eintrocknen mit Jod bestreut werden, eine blaue Farbe annehmen. Dieses in Wasser lösliche Kohlehydrat ist nicht identisch mit dem Lichenin, welches in Wasser nur aufquillt und mit Jod eine gelbe Farbenreaktion giebt. Der heiss bereitete, wässrige Auszug des Isländischen Moores wird durch ammoniakalische Bleiacetatlösung oder durch Bleiessig, auch durch Gallusgerbsäure gefällt, nicht aber durch Kalk- oder Barytwasser.

Stärkemehlarten des Handels. Im Handel findet man Weizenstärke, Kartoffelstärke, Reisstärke, Maisstärke, Arrow-root etc. Einige derselben finden sich in einem hohen Grade von Reinheit; doch sind auch zahlreiche Verfälschungen, sowohl der einzelnen Stärkearten unter einander, als auch absichtliche Beimengungen fremdartiger Körper bekannt geworden.

Die Untersuchung beginnt mit der Bestimmung des Wassergehalts des Stärkemehls. Grünes Stärkemehl, d. h. frisch bereitetes und nicht getrocknetes Stärkemehl, hält nach dem Abtropfen 45—46 Proz. Feuchtigkeit zurück. Bei mittlerer Temperatur (18—22° C) an der Luft getrocknetes Stärkemehl enthält 15—18 Proz. Feuchtigkeit, bei circa 30° getrocknet 12—13 Proz. und dasselbe kann bei längerer Aufbewahrung in feuchter Luft, bis zu circa 30 Proz. Feuchtigkeit anziehen. Bei 100° längere Zeit (24 Stunden) getrocknet, wird das Stärkemehl völlig wasserleer, es darf also eine trockene Stärke, im Wasserbade ausgetrocknet, einen grösseren Gewichtsverlust als 12—13 Proz. nicht erleiden. Ein einfaches Verfahren, den Feuchtigkeitsgehalt der Stärke zu bestimmen, verdanken wir dem Dr. C. Scheibler, welcher über dasselbe in der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag hielt. Es besteht darin, 1 Gewichtsteil der Stärke mit 2 Gewichtsteilen Weingeist von 0,834 spezifischem Gewicht zu durchschütteln und gegen 1 Stunde beiseite zu stellen. Der Weingeist entzieht, wie Scheibler fand, der Stärke die Feuchtigkeit nur bis auf einen bleibenden Feuchtigkeitsgehalt von 11,4 Proz. Dagegen entzieht eine Stärke mit weniger als 11,4 Proz. Wassergehalt dem mit ihr in Berührung stehenden Weingeist wiederum Wasser. Der chemisch gebundene Wassergehalt der Stärke beträgt 10 Proz. Der Weingeist wird durch die Aufnahme von Wasser spezifisch schwerer und aus dieser Vermehrung des spezifischen Gewichtes lässt sich der über 11,4 Proz. hinausgehende Wassergehalt der Stärke leicht annähernd bemessen. Aus den Resultaten von mehr denn einem Dutzend Versuchen hat Dr. Scheibler eine Tabelle für einen Weingeist von 0,8339 spezifischem Gewicht aufgestellt, welche bis zu 65 Wasserprozenten in der Stärke angiebt. („Berichte d. deutschen chem. Gesellsch.“ II. Jahrg., S. 171.) Diese Methode der annähernden Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Stärke dürfte sich

für die Praxis im Stärkehandel bequem abkürzen lassen und die Tabelle überflüssig machen, wenn man den normalen Feuchtigkeitsgehalt gut lufttrockener Stärke = 12 Proz. annimmt und 2 Teile irgend eines Weingeistes von 88—90 Proz. mit 1 Teil der Stärke wiederholt schüttelt, 1—2 Stunden stehen lässt, den Weingeist dekantiert oder abfiltriert und bei derselben Temperatur wieder auf das spezifische Gewicht prüft. Die Differenz der beiden spezifischen Gewichte *minus* 1 giebt den Wassergehalt der über den normalen Wassergehalt in der Stärke enthalten ist, an. Diese Rechnung ist bis 20 Proz. Wassergehalt über den Normalgehalt jedoch nur insoweit eine richtige, als Differenzen von 0,3 Prozent nicht in Betracht kommen; bei 20 bis 25 Proz. Wassergehalt über den Normalgehalt fällt in der Rechnung das *minus* 1 weg, bei 26 bis 30 Proz. verwandelt man das *minus* 1 in *plus* 1.

Hätte man 33,3 g Stärke mit 66,6 g Weingeist von 0,835 spezifischem Gewicht bei 17,5° C während einer Stunde einigemal durchschüttelt, dann den Weingeist abfiltriert und dieser zeigte nun bei 17,5° C ein spezifisches Gewicht von 0,846, so enthält die Stärke $(0,846 - 0,835 = 11 - 1 =)$ 10 Proz. Wasser über den normalen Wassergehalt (von 12 Proz.). Zeigte der abfiltrierte Weingeist ein spezifisches Gewicht von 0,857, so enthielt die Stärke $(0,857 - 0,835 = 22)$ 22 Proz. Wasser über den normalen Gehalt.

Die Resultate aus sechs Versuchen stimmten mit dieser Rechnung stets bis auf Differenzen von 0,3 Proz. überein. Bei höherer Temperatur als 17—18° C war die Differenz bedeutender, und der Weingeist gab z. B. nach einer Maceration bei 22° C durchschnittlich 0,6 Proz. zu viel Wassergehalt an.

Prüfung des Stärkemehls auf Verunreinigungen, aus der Bereitung herstammend, sowie auf betrügerische Beimischungen. Das Stärkemehl des Handels enthält gewöhnlich kleine Mengen Dextrin und Glykose (0,5—3,0 Proz.), auch wohl Milchsäure (bis 0,5 Proz.). Nur in seltenen Fällen sind diese Substanzen in so geringer Menge für den technischen oder ökonomischen Gebrauch störend. Man bestimmt sie durch Ausschütteln der Stärke und Auswaschen mit destilliertem Wasser, Filtration der wässrigen Flüssigkeit durch ein doppeltes, vorher befeuchtetes Filter, Eindampfen des Filtrats und Trocknen des Verdampfungsrückstandes bei 110° C. Der Rückstand kann neben Dextrin und Glykose (letztere wird mit 60proz. Weingeist extrahiert) in Wasser lösliche Salze, zerfallenes Glaubersalz, Kochsalz enthalten und muss auf diese Substanzen geprüft werden. Geringe Trübungen, welche durch Baryumnitrat und Silbernitrat in der wässrigen, mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung auftreten, sind ohne Bedeutung, weil das Stärkemehl mit Brunnenwasser gewaschen und behandelt ist. Im Falle starker Fällungen durch die erwähnten Reagentien, äschert man den Verdampfungsrückstand auf die im folgenden angegebene Weise ein und prüft die Asche.

Eine Beimischung von gemahlenem Gips oder zerfallenem Glaubersalz ist häufig vorgekommen, dagegen dürften Verfälschungen mit Schwerspat, Kreide, weissem Thon, weissem Bolus, gemahlenem weissem Marmor höchst selten sein. Zur Bestimmung dieser Verfälschungen übergiesst man in einem Kölbchen oder einem 2 cm weiten Reagiercylinder 1 g der pulvrigen Stärke mit einem Gemisch aus 5 ccm 25 proz. Salpetersäure und 10 ccm destilliertem Wasser (ein Aufbrausen würde die Gegenwart eines der angegebenen Karbonate andeuten) und digeriert im Wasserbade, bis Verflüssigung resp. Lösung eingetreten ist; dann kocht man die Flüssigkeit bis auf ihr halbes Volum ein und verdünnt diesen Rückstand mit einem gleichen Volum Wasser. Diese so gewonnene Flüssigkeit stellt bei reiner käuflicher Stärke eine farblose, klare oder kaum etwas trübe Lösung dar, an deren Grunde sich vielleicht einige Partikel Sand oder Kieselsäure ansammeln (ein Bodensatz deutet auf absichtliche mineralische Zusätze wie Schwerspat oder Gips); dieselbe darf weder beim Vermischen mit einem doppelten Volum Weingeist, noch auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, Baryumnitrat und Silbernitrat getrübt werden oder gar eine Fällung erleiden. Eine unbedeutende, sich allmählich einstellende Trübung ist hier, wie schon erwähnt wurde, nicht zu berücksichtigen.

Will man die Aschenbestandteile quantitativ bestimmen, so wird die salpetersaure Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, wiederum eingedampft, bei Luftzutritt gegläht und diese letzteren Operationen so oft wiederholt, bis der Glührückstand keine Kohle mehr enthält. Die Aschenbestandteile einer guten Stärke betragen kaum 0,3 Prozent, und können bei einer schlechten Kartoffelstärke, inkl. Sand, bis zu 1 Prozent (der bei 100° getrockneten Stärke) als zulässig angenommen werden.

Prüfung auf organische Verfälschungsmittel. Verfälschungen dieser Art bestehen in Vermischung einer Stärkeart mit einer anderen, z. B. Verfälschung der Weizenstärke mit Kartoffelstärke oder in einer Beimischung von Reismehl oder Weizenmehl oder von Mehl anderer Getreidearten.

Die Verfälschungen lassen sich leicht durch das Mikroskop erkennen, weil die Stärkearten und Mehlartern sich durch charakteristisch geformte Stärkemehlkörnchen unterscheiden und das Mehl eines Samens auch die Trümmer der Samenhäute und Hüllen enthält.

Die spezielle Unterscheidung der Stärkemehlartern ergibt sich aus der im folgenden zusammengestellten Charakteristik und dem chemischen und physikalischen Verhalten der einzelnen Stärkearten, und es sind bei jeder derselben auch die Prüfungen auf Beimischungen verwandter Stoffe angegeben.

Weizenstärke. Die Weizenstärke des Handels bildet sehr weisse, unregelmässige, eckige und oft mehr oder weniger längliche, trockene, mit den Fingern schwer zu zerdrückende Stücke oder zer-

rieben ein blendend weisses, mattes, nicht krümliges oder lockeres Pulver mit einem schwachen bläulichen Schimmer. 1 g der Stärke, mit einem Gemisch aus 6 *cem* 25proz. Salzsäure und 4 *cem* Wasser 5—10 Minuten geschüttelt, giebt eine gelatinöse Mischung, welche aber keinen Krautgeruch besitzt (Unterschied von der Kartoffelstärke).

Fig. 169.



Weizenstärkemehlkörnchen
200 mal vergrössert.

Unter der Lupe glänzen die Stärkemehlkörnchen bei greller Beleuchtung, jedoch nicht in dem Masse, wie die der Kartoffelstärke. Unter dem Mikroskope zeigen die Weizenstärkemehlkörnchen eine mehr oder weniger rundliche oder fast nierenförmige Gestalt und verschiedene Grösse. Charakteristisch ist für die Weizenstärke, dass sie aus nahezu kreisrunden Körnchen besteht, unter denen ziemlich gleichviel Grosskörnchen und Kleinkörnchen vorhanden sind, während Mittelgrössen fast gänzlich fehlen. Der centrale Kern und die konzentrischen Schichten der Körnchen sind nur bei 500facher Vergrösserung zu erkennen. 1 Teil der Weizenstärke giebt mit 100 Teilen kochendem Wasser einen farblosen, aber etwas milchigen Schleim mit einem bläulichen Schimmer. Die Unterscheidung von Weizenstärke und Kartoffelstärke ist nicht schwierig. Zur Erkennung einer Verfälschung mit der billigeren Kartoffelstärke giebt das Mikroskop genügende Anhaltspunkte, denn die Körnchen der Kartoffelstärke sind grösser, von einer unregelmässigen, meist birnenförmigen Gestalt und es lassen sich daran schon bei 200—300facher Vergrösserung der exzentrische Kern und die um denselben gelegenen Schichtungen erkennen. Ein sehr vortreffliches Prüfungsverfahren ist von Redwood angegeben, nach welchem die mit etwas kaltem Wasser in einem porzellanenen Mörser zerriebene Weizenstärke nach der Verdünnung mit kaltem Wasser ein Filtrat giebt, welches durch Jodwasser nur gelblich gefärbt wird. Die Kartoffelstärke, in gleicher Weise behandelt, giebt dagegen ein Filtrat, welches auf Zusatz von Jodwasser eine violettblaue bis blaue Farbenreaktion liefert. Dieses Verhalten erlaubt, selbst eine geringe Beimischung von Kartoffelstärke zur Weizenstärke zu erkennen. Das Mengenverhältnis beider Stärkemehlarten in der Mischung muss mittelst des Mikroskops annähernd geschätzt werden. Für die Bereitung mancher Appreturmassen ist es ein wesentliches Erfordernis, dass Weizenstärke keine Kartoffelstärke enthalte.

Die Kartoffelstärke bildet pulvrige, krümlige Stücke, die sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen. Das Pulver ist feinkörnig, im Sonnenlichte seidenglänzend, aber weniger weiss als das Weizenstärkemehl; die weisse Farbe hat einen gelblichen Schimmer. Der mit 100 Teilen kochend heissem Wasser daraus bereitete Kleister ist durchscheinend mit grauem Farbenton und nicht milchig. Wird 1 g der Kartoffelstärke mit 10 *cem* einer Salzsäure, welche durch Mischung von 6 *cem* 25proz. reiner Salzsäure und 4 *cem* Wasser dargestellt ist, 5—10 Minuten lang geschüttelt, so gesteht die Mischung

zu einer Gallerte und duftet einen Krautgeruch, ähnlich dem Geruch nach frischen, unreifen Bohnenhülsen, aus. Unter dem Mikroskope findet man die Kartoffelstärkemehlkörner grösser als

Fig. 170.

die der Weizenstärke, mehr oval oder birnenförmig und mit schalenförmigen, um einen (oder zwei, gewöhnlich am schmälern Teile liegenden) Mittelpunkt (Kern) laufenden Linien gezeichnet. Die Kartoffelstärke ist spezifisch schwerer als die Weizenstärke.



Kartoffelstärkemehlkügelchen
200mal vergrössert.

Eine Beimischung von Getreidemehl zur Kartoffelstärke lässt sich teils durch das Mikroskop, teils durch das von R. Böttger angegebene Verfahren erkennen. Letzteres besteht darin, dass man ungefähr 1 g der gepulverten Kartoffelstärke (oder auch jeder anderen Stärke) in einer Porzellanschale mit 180—200 *ccm* Wasser übergiesst, zum Kochen erhitzt und dann mittelst eines Glasstabes heftig durchrührt. Kleberfreies Stärkemehl giebt nach dem Umrühren nicht den mindesten Schaum; dagegen entsteht bei Gegenwart von Mehl beim Umrühren der kochenden Flüssigkeit augenblicklich ein dicker Schaum, welcher auch nach dem Umrühren nicht alsbald wieder verschwindet.

Eine Verfälschung der Kartoffelstärke mit Reismehl ergibt sich aus der charakteristischen Form der einzelnen und zusammengesetzten Reisstärkemehlkörner. (Siehe die Fig. auf nächster Seite.)

Die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln durch das spezifische Gewicht nach Fresenius und Schulze geschieht in der Weise, dass man in eine fast gesättigte Kochsalzlösung (1 Salz und 3 Wasser), welche sich in einem passend grossen Becherglase befindet, 10—12 Kartoffeln, die vorher mit Wasser angefeuchtet und mit einem Tuche abgerieben sind, einträgt und dann unter Umrühren noch soviel Wasser zusetzt, bis sich die halbe oder die grössere Menge der Kartoffeln in der sanft bewegten Flüssigkeit schwebend erhält, die andere Hälfte aber zu Boden sinkt. Dann bestimmt man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, welches auch das mittlere spezifische Gewicht der Kartoffeln ist. Lüdersdorff suchte durch eine Reihe von Versuchen das Verhältnis zwischen dem Stärkemehlgehalt der Kartoffeln und dem spezifischen Gewicht derselben festzustellen und fand gewisse Faktoren, welche durch Multiplikation mit dem spezifischen Gewicht auch den Gehalt der Kartoffeln an Trockensubstanz, deren hauptsächlichster Teil Stärkemehl ist, ergeben:

spez. Gew. der Kartoffeln	Faktor für den Stärkemehl- gehalt	Faktor für den Trocken- gehalt
1,061—1,068	9	16
1,069—1,074	11	18
1,075—1,082	13	20
1,083—1,096	15,5	22,5

spez. Gew. der Kartoffeln	Faktor für den Stärkemehl- gehalt	Faktor für den Trocken- gehalt
1,097—1,106	17	24
1,107—1,114	19	25
1,115—1,119	20	27
1,120—1,129	21	28

Gesetzt, man hat das mittlere spezifische Gewicht einer grösseren Anzahl Kartoffeln zu 1,106 gefunden, so enthalten sie $(1,106 \times 19 =)$ 21,014 Prozent Stärkemehl oder $(1,106 \times 26 =)$ 28,756 Trockensubstanz. Das Resultat der Bestimmung ist immer nur ein annäherndes, für die Praxis des Kartoffelstärkefabrikanten aber ein befriedigendes.

Fig. 171.

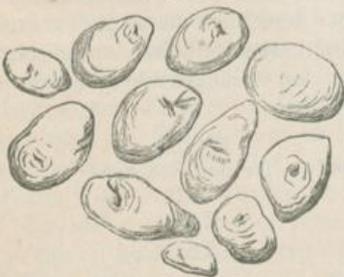


Reisstärkemehlkörner, einzeln und zusammenhängend 300mal vergrössert.

Reisstärke ist in neuerer Zeit mehr in Gebrauch gekommen, auch wird sie häufig zu kosmetischen Wasch- und Schminkepulvern verwendet. Der in Pulver verwandelte Reis, Reismehl, dient als Verfälschungsmittel teurer Stärkearten. Im übrigen steht die Reisstärke der Weizenstärke sehr nahe. Ihre Körnchen haben eine polygonale Form und bilden auch zusammengesetzte Stärkekörnchen, welche sich in ihren Konturen der Eiform nähern.

Marantastärke, Arrow-root, das Stärkemehl der *Maranta arundinacea* Linn., wird als diätetisches Arzneimittel gebraucht. Die beste und reinste Handelssorte ist das Bermuda-Arrow-root. Sie bildet ein mattweisses, geruch- und geschmackloses, sehr feines Pulver, dessen Teilchen unter der Lupe wie kleine glänzende Bläschen erscheinen. Mit 100 Teilen heissem Wasser giebt sie einen geruch- und farblosen, durchsichtigen Schleim, welcher sich mit verdünnter Jodlösung violettblau färbt. Wird 1 g der Marantastärke mit einem Gemisch aus 6 ccm 25 proz. Salzsäure und 4 ccm Wasser 5—10 Minuten geschüttelt, so erleidet sie kaum eine Veränderung und scheidet sich in der Ruhe als Bodensatz ab. Zwischen den Fingern oder beim Zerreiben knirscht sie wie jedes andere Stärkemehl. Sie ist spezifisch schwerer als andere Stärkemehlarten.

Fig. 172.



Marantastärkemehlkörnchen, 400mal vergrössert.

Die Marantastärkemehlkörnchen erscheinen, unter dem Mikroskop betrachtet, meist eiförmig oder elliptisch und sind im ganzen kleiner als die der Kartoffelstärke, welche am häufigsten als Verfälschung angetroffen wird. Bei letzteren sind die Schichten scharf hervortretend und daher auffallend sichtbar, bei ersteren dagegen sind diese Schichten sehr zart und nur wenig sichtbar. Statt des punktförmigen Kerns der Kartoffelstärkekörnchen zeigt sich an den Körnchen der Ma-

rantastärke eine kurze, selten 3 bis 4 strahlige, jedoch nicht scharf geschnittene Querspalte oder eine kleine, runde, schattige Vertiefung, meist in der Mitte oder nach dem stumpferen Ende zu, während der Kern bei den Körnchen der Kartoffelstärke fast immer am spitzeren Ende liegt. Im Durchmesser sind die Körnchen circa 0,022 bis 0,060 mm lang. Unter dem Namen Arrow-root kommen aber auch noch andere Stärkemehlarten in den Handel, oder die Marantastärke ist damit vermisch, ohne dass damit eine Substituierung oder Verfälschung von Seiten der Verkäufer beabsichtigt ist. Stärkemehlarten, die die Marantastärke ersetzen, sind z. B.:

Das Brasilianische Arrow-root, Tapiocca, Kassavastärke, welches im wärmeren Amerika aus den Knollen der *Manihot utilissima* Pohl und *Manihot Aipi* Pohl gewonnen wird. Sie ist ein schmutzig matt-

Fig. 173.



Kassavastärkemehlkörnchen.
400 mal vergrössert.

weisses, sehr feines Pulver. Die Körnchen sind denen der Marantastärke ähnlich, jedoch mehr paukenförmig oder abgestumpft-dreieckig gestaltet oder an der Grundfläche mit zwei bis vier sich schneidenden Flächen abgestumpft, indem sie ursprünglich aus zusammengesetzten Körnchen hervorgegangen sind. Auf ihrer Grundfläche liegend erscheinen sie kugelig. Die konzentrischen Schichten sind sehr zart und undeutlich.

Das Malabar-, Bombay- oder Curcuma-Arrow-root, Tikor, Tickmehl, wird in Ostindien aus den Wurzelstöcken und Wurzeln von

Fig. 174.



Curcuma-Arrow-root 400 mal vergrössert.

Curcuma leucorrhiza Roxb., *C. angustifolia* Roxb. und anderen Curcumaarten gewonnen. Es ist ein mattweisses, feinkörniges Pulver, das beim Drücken zwischen den Fingern nur schwach knirscht. Die Stärkemehlkörnchen sind verschieden gestaltet, flach scheibenförmig, langgezogen in eine, auch in zwei und mehr stumpfe Spitzen auslaufend. Der Kern liegt an der äussersten Spitze und ist von sehr zarten, sehr gut sichtbaren, konzentrischen Schichten umgeben.

Fig. 175.



Tacca-Arrow-root 400 mal vergr.

Tahiti- oder Tacca-Arrow-root wird von *Tacca pinnatifida* und *oceanica* Forst. abgeleitet. Es ist dem Brasilianischen Arrow-root sehr ähnlich, soll aber einen schwachen Geruch nach Schimmel haben. Die Körnchen sind teils eckig, teils haben sie gerade Seitenflächen. Diese Sorte trifft man selten im Handel.

Hager, Untersuchungen.



Arum-Arrow-root.
400 mal vergr.

Portland- oder Arum-Arrow-root aus den Knollen von *Arum maculatum*. Die Stärkekörnchen sind sehr klein, teils von runder, teils von eckiger Form und mehrere hängen gemeinlich traubenförmig zusammen.



Maisstärkekörnchen
200 mal vergrössert. 400 mal

Maisstärke ist in neuerer Zeit auch unter dem Namen „Maizena“ in den Handel gekommen. Die Konturen der Körnchen erscheinen unter dem Mikroskop annähernd polygonisch. Der Kern ist deutlich zu erkennen, dagegen keine Schichtung.

Der Stärkemehlgehalt der verschiedenen stärkemehlhaltigen Körper beträgt in

	Proz.		Proz.
Bohnen	38—45	Linsen	38—44
Bohnenstroh	18—22	Mais	60—68
Buchweizen	40—45	Maismehl	72—78
Buchweizenmehl	60—65	Reis	80—88
Erbsen	48—52	Roggen	58—64
Gerste	55—60	Roggenmehl No. I.	60—62
„ Jerusalemer	40—43	„ „ II.	55—60
Gerstenmehl	62—65	„ „ III.	50—55
Hafer (geschältem)	55—60	Roggenkleie	35—40
Hirse	53—56	Weizen	55—60
Kartoffeln (frischen)	12—20	Weizenkleie	22—30
„ (lufttrockenen)	20—26	Weizenmehl	60—70
		„ No. III.	55—60

Getreidemehl. Mehl. Kleie. Die Getreidefrucht giebt beim Mahlen Kleie, grobes oder Schwarzmehl und Weissmehl. Sie ist eine Kariopse, eine einsamige, nicht aufspringende Frucht, deren Hülle oder Pericarpium mit dem Samen innig verwachsen ist. Das Pericarpium besteht aus drei mit einander verwachsenen Schichten, von welchen die beiden inneren reich an Stickstoffverbindungen (Proteinstoffen) und Phosphaten sind, auch Fett enthalten. Sie schliessen den weissen Kern ein, welcher hauptsächlich aus Stärkemehl besteht. Das Pericarpium liefert die Kleie, der Kern das Mehl. Das gemahlene Gemisch beider giebt das Grob- oder Schwarzmehl in mehreren Abstufungen, je nachdem in dem Mehle die Teile des Pericarpiums mehr oder weniger vorwalten. Jemehr das Mehl des Kernes darin vertreten ist, um so weisser, um so wertvoller ist es, wenigstens nach den in dem gewöhnlichen Leben geltenden Ansichten. Bestandteile der Getreidefrucht sind: Holzfaser oder Zellsubstanz Stärkemehl, Dextrin, Zucker, Fett, Proteinstoffen (Kleber, Eiweiss), Aschenbestandteile. Die bei 100° C getrockneten Getreidefrüchte enthalten in 100 Teilen

Zellsubstanz: Weizen 2,5—4, Roggen 3—4, Gerste 3,5—5, Hafer 5—7,5, Mais 5—6,5;

Stärkemehl: Weizen 60—75, Roggen 55—65, Gerste 55—65 Hafer 50—65, Mais 60—75, Reis 80—85;

Dextrin und Zucker (in Summa): Weizen 6—8,5, Roggen 9—12, Gerste 9—11, Hafer 8—10, Mais 3—6;

Fett: Weizen 1,25—2,5, Roggen 1,5—2,5, Gerste 2—3, Hafer 4—6, Mais 6—9;

Proteïnsubstanzen, die Summe des Fibrins, Leimes, Kaseins und Albumins (mit durchschnittlich 16 Proz. Stickstoffgehalt): Weizen 16—20, Roggen 12—14, Gerste 12—16, Hafer 13—17, Mais 11—13

Aschenbestandteile (in Summa): Weizen 2—3, Roggen 2—3, Gerste 2,5—3,5, Hafer 2,5—3,5, Mais 1—2. — Die Bestandteile der Asche sind nicht von konstanter Zusammensetzung; z. B. ergaben die bei 100° getrockneten Weizenfrüchte, aus drei verschiedenen Gegenden bezogen, 1,9—2,2—2,8 Proz. Asche und diese enthielt in 100 Teilen:

	KO	NaO	CaO	MgO	PO ₅	SO ₃	SiO ₃	Fe ₂ O ₃	NaCl
oder K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₃	Fe ₂ O ₃	NaCl	
	30,2	2,19	2,6	11,2	48,2	0,2	4,0	0,11	0,82
	32,3	1,6	2,1	12,4	45,6	1,1	3,2	1,4	0,3
	25,8	7,05	3,3	13,2	43,5	0,55	4,3	2,1	0,2

In lufttrockenem Zustande hält die Getreidefrucht 11—15 Prozent Feuchtigkeit.

Wie man sieht, können die einzelnen Mineralbestandteile des Getreidekornes, die bald mehr, bald weniger im Mehl vertreten sind, in quantitativer Hinsicht nicht als Unterscheidungsmerkmale der Mehlsorten und Mehlartern angenommen werden. Die Aschenbestandteile gehen dagegen im Mehle in dem Masse zurück, als die von Mineralstoffen verhältnismässig reicheren Hüllenbestandteile (Kleie) von der eigentlichen Mehlbereitung ausgeschlossen werden.

Kleber. Der Kleber, gleichsam die Summe der Stickstoffverbindungen des Mehles, ist der Teil, dessen Qualität neben Stärkemehl den Wert des Mehles bedingt. Der Kleber kann aus dem Weizenmehle dadurch abgeschieden werden, dass man aus dem Mehle mit Wasser einen zähen Teig macht und diesen nach einer halben Stunde unter einem Wasserstrahle so lange zwischen den Fingern knetet, bis das ablaufende Wasser nicht mehr weisslich trübe, sondern klar ist. Das Wasser enthält die Stärke suspendiert, Glykose und Dextrin gelöst. Die zwischen den Fingern zurückbleibende, elastisch zähe Masse ist derjenige Teil des Mehls, den man Kleber nennt, und welcher aus Pflanzenkasein, Pflanzenleim, hauptsächlich aber aus Pflanzenfibrin besteht und kleine Mengen von Fett enthält. Will man den Kleber dem Gewichte nach bestimmen, so breitet man ihn flach aus und trocknet ihn bei 100°. Da aber beim Kneten mit dem Wasser ein Teil des Klebers (Albumin

und Kasein) mit dem Stärkemehl fortgespült wird, so ist dafür nach von Bibra $\frac{1}{3}$ von der direkt gesonderten Klebermenge in das Resultat der Wägung hinein zu ziehen; oder man scheidet ihn in der im folgenden angegebenen Weise von der Stärke, trocknet und wägt ihn. Der frisch abgeschiedene Kleber enthält circa 70 Proz. Wasser; nach dem Austrocknen stellt er eine rein braune, spröde, hornartige Masse dar, welche nur langsam in Wasser die zähe Konsistenz wieder annimmt.

Obige Methode der Kleberabscheidung gelingt nur beim Weizenmehl, weil der Kleber anderer Getreidearten gleichzeitig mit der Stärke durch Wasser auswaschbar ist. — In diesem Falle ist ein anderes Verfahren der Abscheidung notwendig. 10 g des Mehls mischt man mit 50 *ccm* einer Mischung aus 10 *ccm* 10proz. Ammoniakflüssigkeit, 30 *ccm* Wasser und 60 *ccm* 90proz. Weingeist oder auch nur mit einer 1proz. wässrigen Ammoniakflüssigkeit, maceriert mehrere Stunden unter öfterem Umschütteln, lässt absitzen, dekantiert und wäscht den auf einem Filter gesammelten Bodensatz mit der gleichen ammoniakalischen Flüssigkeit aus. Der Filtrückstand enthält die ganze Menge des Stärkemehls nebst Pflanzenfaser und Fett. Das Filtrat, vereinigt mit der dekantierten Flüssigkeit, enthält die Kleberbestandteile, Dextrin, Glykose. Es wird im Wasserbade zur Trockne gebracht nach dem Erkalten mit kaltem Wasser zerrieben und auf diese Weise Dextrin und Glykose entfernt. Alsdann wird wieder auf dem Wasserbade getrocknet und der Rückstand als reiner Kleber gewogen. Man kann die Quantität der Proteinstoffe auch aus der Menge des Stickstoffs bestimmen, die man nach einer der hierfür bekannten chemischen Methoden ermittelt. (Bd. I, S. 751). 16 Stickstoff entsprechen 100 Proteinstoffsubstanz.

Der Kleber eines guten Weizens ist im feuchten Zustande gelblich oder grauweiss, elastisch und zähe, geschmacklos und von schwachem Geruch. Er bildet den hauptsächlichsten Nahrungsstoff im Getreide; seine Menge beeinflusst die „Teigbildung“ in hohem Grade. Brotmehl enthält 10—15 Proz. Kleber.

Kommt es bei Kleberbestimmungen auf grosse Genauigkeit an, so behandelt man den Kleber zuerst mit Äther, um ihm anhängendes Fett zu entziehen, dann mit kaltem absolutem Weingeist, welcher den sogenannten Pflanzenleim löst, zuletzt mit heissem Weingeist, um das Pflanzenkasein zu lösen. Was Weingeist nicht löst, ist Pflanzenfibrin. Der bei 100° C getrocknete Kleber aus Weizenmehl besteht (nach von Bibra) aus 79—81 Proz. Pflanzenfibrin, 8—10 Proz. Pflanzenleim, 4—9 Proz. Pflanzenkasein und 5—7 Proz. Fett. Das Pflanzenfibrin wird von stark verdünnter Ätzkalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden. Es enthält 1 Prozent Schwefel. Pflanzenleim ist in heissem und kaltem Weingeist, auch in verdünnten Laugen der Alkalien und in Ammoniakflüssigkeit löslich, und wird aus dieser Lösung bei der Neutralisation durch Säuren wieder unverändert abgeschieden; mit einem Überschuss der Säure geht er aber unlösliche

Verbindungen ein. Er enthält nach von Bibra 0,88 Prozent Schwefel. Das Pflanzenkasein wird nur durch heissen Weingeist gelöst, verhält sich gegen Reagentien dem Pflanzenleim ähnlich und enthält 0,65 Proz. Schwefel. Das Pflanzenalbumin löst sich neben Glykose und Dextrin in dem Wasser, womit das Mehl behufs Absonderung des Klebers gewaschen wird. Beim Aufkochen dieses von der Stärke befreiten Wassers scheidet sich das Albumin als Gerinnsel ab, so dass es leicht gesammelt, getrocknet und gewogen werden kann. Der Albumingehalt schwankt zwischen 1,0 bis 1,5 Prozent.

Stärkemehl. Lässt man das Wasser, mit welchem man den Mehlteig zur Absonderung des Klebers gewaschen hat, stehen, so bildet sich ein Bodensatz, der, einige Male durch Vermischen mit kaltem Wasser und Abgiessen desselben gewaschen, aus dem Stärkemehl des Mehles besteht. Da die Stärkemehlkörner der verschiedenen Gewächse auch verschiedene Gestalt haben, so ist für sie die optische Untersuchung entscheidend; das Auffinden von vereinzelt Stärkemehlkügelchen einer anderen Getreideart ist jedoch nicht als Beweis einer Verfälschung anzusehen. Der Stärkemehlgehalt eines guten Getreidemehls beträgt 60 bis 70 Prozent, die Stärke in mit Alkohol gewaschenem und bei 100° C getrocknetem Zustande gerechnet. — Behufs genauer Bestimmung des Stärkemehls wird das durch Äther vom Fett und dann durch Auswaschen mit Wasser vom Zucker und Dextrin befreite Mehl mit Wasser, das 2 Proz. Schwefelsäure enthält, so lange gekocht, bis durch Jodtinktur keine Bläuung mehr erfolgt, die Lösung mit Baryumkarbonat bis zur Aufhebung der sauren Reaktion geschüttelt, dann filtriert und das Filtrat im Wasserbade eingedampft und ausgetrocknet. Der Trockenrückstand ist Glykose, von welcher 18 Teile 16 Teilen Stärkemehl entsprechen. Viel einfacher und genauer als durch Wägung bestimmt man die Glykose auf volumetrischem Wege mittelst Fehlingscher Lösung (siehe Zucker etc.).

Dextrin und Zucker, die im kalten Wasser leichtlöslichen Teile, betragen im Mehl 8—12 Prozent. Durch Extraktion des Mehles mit kaltem Wasser, Aufkochen des filtrierten Auszuges, nochmalige Filtration behufs Abscheidung des koagulierten Albumins und Eindampfen des Filtrats zur Trockne erhält man diese Stoffe in wägbarer Form.

Der Fettgehalt wird durch Extraktion des bei 100° getrockneten Mehles mit wasserfreiem Äther, Abdunsten des Auszuges und Trocknen des Rückstandes im Wasserbade bestimmt. Er beträgt höchstens 1,5 Proz., in der Kleie bis zu 3,5 Proz.

Kleie, Kleienmehl oder Hülsenteile betragen in einem feinen Mehle höchstens 1,5 Prozent und im weissesten, besten Mehle sind sie höchstens zu 0,5 Proz. vorhanden. Je schwärzer das Mehl, desto grösser der Kleiengehalt. Die Absonderung lässt sich teilweise durch Sieben der Kleiengehalt. Die Absonderung lässt sich teilweise durch Sieben des getrockneten Mehles ausführen, wobei die gröberen Kleienteile im Siebe zurückbleiben. Zur quantitativen Bestimmung der Hülsenteile wird

ein Mehlsquantum von 100 g mit vielem Wasser gemischt, im Wasserbade erwärmt und dann durch ein feines Haarsieb koliert. Der Rückstand wird wieder mit warmem Wasser übergossen, digeriert, koliert und so fort, bis das ablaufende Wasser völlig klar erscheint. Der Rückstand auf dem Haarsieb wird schliesslich gesammelt und bei 100° C getrocknet. Nach Wetzel und Haas entsprechen 100 Teile der getrockneten Weizenhülse 200 Teilen Weizenkleie, und 100 Teile Roggenhülse circa 269 Teilen Roggenkleie im lufttrockenen Zustande.

Da der Fettgehalt der Kleie gemeinlich 3 mal so gross ist als der des eigentlichen Mehles, so kann dieser Umstand einen Anhaltspunkt zur Bestimmung der Kleienteile geben. Man maceriert das Mehl 2 Tage mit reinem Äther und verdunstet den Ätherauszug. Was mehr als 1 Proz. an Fettsubstanz vorhanden ist, kann auf die Kleie gerechnet werden. 3 Teile Fett entsprechen annähernd 100 Teilen Kleie aus Weizen oder Roggen.

Die Kleie enthält alle Bestandteile des Mehles, es sind aber der Zellstoff (Holzfasser, Cellulose), Fett und die Proteinstoffe darin in grösserer Menge vertreten, wie aus folgenden analytischen Resultaten hervorgeht:

	Nach Oudemanns:			nach v. Bibra:
	Weizenkleie	kurze Weizenkleie	Roggenkleie	Gersten- kleie
Wasser	14,07	14,27	14,55	12,000
Fett	2,46	2,88	1,86	2,960
Kleber, Albumin etc.	13,46	12,68	14,50	14,843
Dextrin	5,52	5,24	7,79	6,885
Stärkemehl	26,11	29,74	38,19	42,008
Holzfaser	30,80	27,21	21,35	19,400
Asche	6,52	6,26	3,35	—
Zucker	—	—	—	1,904

In der Kleie ist noch ein Körper enthalten, welchen Mège-Mouries Cerealin genannt hat, und der die Ursache sein soll, dass das Brot aus kleienhaltigem Mehle dunkel und sauer ist. Er soll wie ein Ferment wirken, die Umsetzung des Stärkemehls in Dextrin und Glykose fördern, auf den Kleber unter Ammoniakbildung zersetzend einwirken und daraus eine braune, gummiartige Substanz bilden. Behufs Isolierung des Cerealin soll die Kleie zunächst mit 50 proz. kaltem Weingeist ausgelaugt, der Rückstand dann mit kaltem Wasser maceriert werden und das wässrige Filtrat, welches Cerealin gelöst enthält, bei einer Temperatur noch unter 40° zur Trockne gebracht werden.

Aschenbestandteile. Durch Einäschern des Mehles in kleinen Mengen und sehr starkes Glühen in einer flachen Platinschale erhält man als Rückstand die mineralischen Bestandteile.

Sie betragen bei

	Proz.		Proz.
feinem Weizenmehl	0,8—1,0	Mittelweizenmehl	1,0—2,0
grobem Weizenmehl	2,0—3,0	Weizenkleie	3,5—7,0
feinem Roggenmehl	1,0—1,2	Mittelroggenmehl	1,2—2,5
Roggenkleie	3,5—6,0	Gerstenmehl	2,0—2,5
Hafermehl	2,0—3,0	Maismehl	1,0—1,5
Reismehl	0,2—0,4	Kartoffelstärke	1,0—1,6
Bohnenmehl	2,5—3,0	Erbsenmehl	2,0—2,5
Linsemehl	1,6—2,0	Lupinenmehl	2,0—2,5

Durch Abreiben der Mühlsteine können die Aschenbestandteile um 0,005 Proz. vermehrt sein. Bei einem erheblich grösseren Gehalt an Mhlsteinsand knirscht das Mehl beim Kauen zwischen den Zähnen.

Auf 1000 Teile des Mehles kommen ungefähr:

	bei Weizen	Roggen	Gerste	Hafer	Mais
Kali	5 —6	4 —5	5 —6	5 —6	6 — 8
Natron	0,5 —1	Spur	0,3—0,6	0,5 —1	6 — 7
Kalk	0,5 —1	0,2—0,5	0,3—0,6	1 —2	0,2— 0,5
Magnesia	2 —3	1,5—2	1,5—2,5	1,5, —2,5	3 — 5
Phosphorskureanhydrid	6 — 8	5 —6,5	6 —7	4,5 —6	10 —12
Schwefelskureanhydrid	0,1	Spur	0,2—0,3	0,2 —0,4	Spur
Kieselsäure	0,5 —0,7	0,5—1	4 —7	8 —12	0,1— 0,5
Chlor	Spur	Spur	0,2—6	Spur	
Ferrioxyd	0,05—0,1	0,08	0,1—0,2	0,05—0,15	Spur

Auffallend gross ist der Kieselsäuregehalt bei der Asche des Gersten- und Hafermehls.

Die Feuchtigkeit des Mehles beträgt 8—16 Proz., in seltenen Fllen bis zu 18 Proz. Sie wird durch 2—3 stndiges Austrocknen des in dünner Schicht ausgebreiteten Mehles bei Wasserbadtemperatur ermittelt. Bei einem zur Aufbewahrung bestimmten Mehle beträgt der Gehalt durchschnittlich nur 10 Proz.

Bei der Untersuchung des Getreidemehles können folgende Fragen in Betracht kommen:

I. Ist das Mehl verdorben, oder aus verdorbenem Getreide, oder unreinen Getreide bereitet, oder enthält es fremde, der Gesundheit nachteilige Stoffe?

II. Enthält das Mehl zu viel Feuchtigkeit?

III. Wie viel Kleie enthält das Mehl und wie viel darf es enthalten?

IV. Ist das Mehl mit fremdartigen mineralischen oder erdigen Stoffen beschwert?

V. Von welcher Getreideart stammt das Mehl, oder ist dasselbe mit dem Mehle strkemehlhaltiger Samen anderer Pflanzen verfälscht?

I. Verdorbenes und schlechtes Mehl; aus verdorbenem oder unreinem Getreide bereitetes Mehl. Das Verdorbensein des Mehles kann von verschiedenen Ursachen herrühren; es kann entweder aus schon verdorbenem Getreide bereitet sein, oder ein anfänglich gutes Mehl kann durch zu grossen Feuchtigkeitsgehalt und mangelhafte Aufbewahrung an einem nicht hinreichend trockenen und luftigen Orte nachträgliche Veränderungen erfahren haben. Im ersteren Falle unterscheidet sich dasselbe in seinen physikalischen Eigenschaften — abgesehen von dem in der Regel auftretenden süsslichen Geschmacke — kaum von einem guten Mehle, es lässt sich aber kein richtiges Backwerk daraus herstellen; besonders gilt dies von dem aus gekeimtem Getreide bereitetem Mehle. — Ein infolge mangelhafter Aufbewahrung oder zu grossen Feuchtigkeitsgehaltes verdorbenes Mehl ist in der Regel zusammengeballt, es enthält härtere Klümpchen und hat einen eigenartigen, dumpfen Geruch, einen unangenehmen säuerlichen oder bitteren oder ekelhaften Gaschmack, der im Gaumen eine gewisse Schärfe zurücklässt. Die Farbe ist statt weiss mehr rötlichweiss. Nicht selten findet man in einem solchen Mehle tierische und pflanzliche Organismen und deren Reste, wie z. B. die Mehlmilbe (*Acarus Farinae*), ferner Bakterien, wie das Weizenschlängelchen (*Vibrio Tritici*), die sich schon in der Frucht entwickeln und der Stärkemehlbildung hindernd entgegen treten; diese Organismen lassen sich unter dem Mikroskope leicht erkennen. Die sogenannten Mehlwürmer, die Larven des Mehlkäfers (*Tenebrio molitor*) sind 2—2,5 cm lang und können durch Absieben aus dem Mehle gesondert werden. Über Form und Gestalt dieser animalischen und vegetabilischen Wesen vergleiche weiter unten: optische Prüfung des Getreidemehles. — Eine weitere nachteilige Veränderung können die Mehlbestandteile erfahren, wenn das Getreide zwischen den Mühlsteinen zu heiss wird „erhitztes Mehl“.

Die veränderten Eigenschaften eines verdorbenen Mehles äussern sich in erster Linie an dem stickstoffhaltigen Bestandteile, dem Kleber, und war wird sowohl dessen Menge, als auch seine physikalischen Eigenschaften beeinflusst. Zu den letzteren gehört vor allem die wasserbindende Kraft, die das Mehl dem Klebergehalte verdankt und die in einem direkten Verhältnis zu dem letzteren steht. Man versteht unter der wasserbindenden Kraft des Mehles die Fähigkeit desselben, zur Bildung eines steifen Teiges eine gewisse Wassermenge zu binden und man ermittelt dies Vermögen auf folgende Weise: Man giebt eine beliebige Menge des Mehles in ziemlich dicker Schicht in einen Mörser oder eine Schale, macht in der Mitte mittelst eines Löffels oder Pistilles eine muldenförmige Vertiefung, in die man genau 10 cm Wasser giebt. Nun rührt man mit einem Glasstabe so lange von dem Mehl in das Wasser hinein, bis ein kompakter, am Glasstabe hängenbleibender Teig entstanden ist, wobei eine Berührung des Breies mit der Gefässwandung sorgfältig vermieden werden muss, da man sonst Verlust an Teig be-

kommt. Man bestreut dann die innere Fläche der linken Hand mit dem Mehle, bringt den am Glasstabe haftenden Teigklumpen darauf und knetet solange mit den mit Mehl bestreuten Fingern von dem Mehle darunter, bis man einen nicht mehr an den Fingern klebenden, homogenen, steifen, aber leicht knetbaren Teig erhält, den man wiegt. Ist sein Gewicht P , so findet man nach der Formel:

$$(P - 10) : 10 = 100 : W$$

die wasserbindende Kraft des Mehles als Teile Wasser, die 100 Teile des Mehles zu binden vermögen. Die wasserbindende Kraft sinkt bei brauchbarem Mehl nicht unter 40 Proz.; Weizenmehl bindet bis zu 60 Proz., Roggenmehl bis zu 52,5 Proz. Wasser. Als Mittel für die wasserbindende Kraft kann man bei einem guten Mehle 50 Proz. annehmen, was einem Gewicht des nach dem obigen Verfahren bereiteten Teigklumpens von 30 g entspricht.

Wie schon Birnbaum*) ganz richtig betont hat, sollte man auf die wasserbindende Kraft mehr Gewicht legen, als es bisher bei der Beurteilung des Mehles geschehen ist. Je grösser die wasserbindende Kraft des Mehles, um so grösser wird die Brotmenge sein, die man aus einer bestimmten Menge Mehl gewinnen kann, um so lockerer und gesünder ist aber auch das Brot. Besitzt ein Mehl eine geringe wasserbindende Kraft, so liefert es, namentlich in Privathäusern verbacken, in denen man gewöhnlich die Ingredienzien in bestimmten Mengen nach einem Recepte mischt, ohne auf die charakteristischen Eigenschaften des Mehles so Rücksicht zu nehmen, wie es der Bäcker thut, leicht ein schlechtes, dichtes Brot. Auch bei der Beurteilung der Güte von Brot ist daher die Beachtung der wasserbindenden Kraft des Mehles von grosser Bedeutung.

Mit dem bei der soeben erwähnten Probe erhaltenen Teigklumpen kann man die Isolierung und quantitative Bestimmung des Klebers ausführen. Bei Weizenmehl kann man aus demselben alle Stärke auswaschen, indem man den Teigklumpen so lange zwischen den Fingern unter einem feinen Wasserstrahl knetet, bis das Wasser nicht mehr milchig abläuft und beim Stehen kein Stärkemehl mehr fallen lässt. Gutes Weizenmehl hinterlässt den Kleber hierbei als eine zusammenhängende Masse, die gewogen wird; das Gewicht des feucht gewogenen Klebers geht bei gutem Weizenmehl nie unter 25 Proz. herunter, meist beträgt es 28—30 Proz. Einen noch besseren Anhaltspunkt als die Quantität des Klebers bietet für die Beurteilung eines Mehles die Beschaffenheit des aus demselben isolierten Klebers. Roggenmehl liefert bei der beschriebenen Behandlung keinen zusammenhängenden Kleber und auch aus einem Gemisch von Roggen- und Weizenmehl resultiert

*) „Die Prüfung der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände im Grossherzog Baden“, Karlsruhe, Braunsche Hofbuchhandlung 1883.

in der Regel ein loses Gerinnsel. In ganz ähnlicher Weise wirkt auch das Mehl von Hülsenfrüchten (Kastormehl) auf das Weizenmehl ein. Wenn ein Weizenmehl grössere Beimengungen von Mehl aus Hülsenfrüchten enthält, so ist es kaum möglich, aus demselben einen zusammenhängenden Kleber auszuwaschen; dieser scheidet sich vielmehr als Gerinnsel ab, das man beim Behandeln des Teiges mit Wasser kaum sammeln kann. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei sehr geringwertigem und verdorbenem Mehle. Man kann hier schon den Grad des Vordorbenseins einigermaßen aus der Beschaffenheit des Klebers erkennen, indem dieser mit zunehmender Verderbnis von dem äusserst zähen Zustande, wie ihn ein gesundes Mehl liefert, in eine spröde, kurz abreissende Masse und schliesslich in Gerinnsel übergeht. — Eine zweite Portion eines steifen Teiges fertigt man, jedoch ohne Berücksichtigung der Mengenverhältnisse, um sein Verhalten beim Liegen an der Luft zu beobachten. Der Teig wird zu diesem Zwecke vor Staub geschützt über Nacht stehen gelassen. Ein aus gesundem Mehl hergestellter, steifer Teig muss, leicht bedeckt an der Luft liegend, in wenigen Stunden abtrocknen; thut er dies nicht, sondern bekommt er eine feuchte Oberfläche und zeigt Neigung zu zerfliessen, so war das Mehl verdorben.

Lässt sich, wie dies beim Roggen- oder Gerstenmehl der Fall ist, der Kleber durch Auskneten des Mehlteiges mit Wasser nicht in zusammenhängender Form erhalten, so maceriert man das Mehl behufs der Kleberbestimmung mit kalter, circa 12,5proz. Essigsäure, die den Kleber löst, ohne auf das Stärkemehl einzuwirken. Aus der filtrierten Lösung scheidet man den Kleber durch Neutralisation mit Natriumbikarbonat aus; er sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Man nimmt ihn auf ein nasses Leinwandläppchen, wäscht ihn aus und trocknet ihn im Wasserbade. — Die Abscheidung des Klebers kann auch in folgender Weise geschehen: 10 g des Mehles giebt man in einen Glaskolben, welcher circa 50 *ccm* einer Mischung aus 10 *ccm* 10proz. Ammoniakflüssigkeit, 15 *ccm* Wasser und 60 *ccm* 90proz. Weingeist enthält, maceriert eine Stunde, bringt dann die Mischung auf ein Filter, wäscht den Filterrückstand mit derselben ammoniakalischen Mischung aus und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der hier verbleibende Trockenrückstand wird nun mit kaltem Wasser behandelt, welches Zucker und Dextrin löst, nicht aber den Kleber. Dieser wird im Wasserbade getrocknet und gewogen. Endlich kann die Quantität des Klebers im Mehle aus dem Stickstoffgehalt (Bd. I, S. 751) bestimmt werden, wobei ein etwaiger Ammoniumsalzgehalt des verdorbenen Mehles in Abrechnung zu bringen ist. (Das Ammoniak wird durch Kochen des Mehles mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung abgeschieden.)

Ein schlechtes, gesundheitsschädliches Mehl ist auch ein solches, welches erhebliche Mengen von Sporen niederer Pflanzen oder sonstige Teile parasitischer Gebilde des Getreides enthält. Hierher gehören:

Die Flugbrand- oder Russbrandsporen (*Ustilago Carbo* Tulasne), welche bei mässiger optischer Vergrösserung einen schwärzlichen Staub darstellen. Sie kommen übrigens selten im Mehl vor.

Die Schmierbrand- oder Steinbrandsporen (*Tilletia Caries* Tulasne) erscheinen unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrösserung als schwarze, kugel- oder linsenförmige Körperchen, welche das Mehl oder den Mehlteig übelriechend und missfarbig machen.

Das Mutterkornmehl (Mutterkorn, *Claviceps purpurea* Tulasne) macht das Getreidemehl (Roggenmehl) unbedingt gesundheitsschädlich und es wird z. B. die „Kribbelkrankheit“ (*Ergotismus*) als eine Folge des Genusses mütterkornhaltigen Brotes angesehen. Das Mikroskop reicht hier nicht aus, das Mutterkornmehl im Getreidemehl zu entdecken. S. 205 u. ff. sind bereits Ausweisungen zum Nachweise des Mutterkorns gegeben. Hier mag noch eine von Wittstein herrührende empirische Prüfungsmethode erwähnt werden.

Das verdächtige Mehl wird mit einer Ätzkalilauge von 1,33 spezifischem Gewicht angerührt. Bei Gegenwart von Mutterkornmehl entwickelt sich, je nach der Menge desselben, alsbald oder etwas später der Geruch nach Heringslake. Bei Gegenwart von nur 2 Proz. Mutterkornmehl im Roggenmehl (2 Proz. dürfte schon ein hoher Gehalt sein) entwickelt sich anfangs ein widerlich süsslicher, laugenhafter Geruch, den reines Roggenmehl unter denselben Umständen zu entwickeln pflegt; aber nach mehreren Minuten, besonders beim Erwärmen, tritt der Geruch nach Häringslake unverkennbar hervor.

Kuhweizenmehl, Wachtelweizenmehl (Samenmehl von *Melampyrum arvense*) verschlechtert das Getreidemehl. Das aus einem damit verunreinigten Mehle bereite Brot hat einen mehr oder weniger bitteren Geschmack, auch wohl ein bläuliches oder rötlichbläuliches Aussehen. Behufs Erkennung dieser Verunreinigung soll man circa 15 g des Mehles mit einer 25—30proz. Essigsäure zu einem Teige kneten und dann im Sandbade allmählich vorsichtig erhitzen, bis Feuchtigkeit und Säure ziemlich verdampft sind. Durchschneidet man den Teig, so sollen sich auf der Schnittfläche Flecke oder Streifen von rötlichvioletter Farbe zeigen. Der Genuss des Bieres und Brotes, welche aus mit Kuhweizen verunreinigten Getreidefrüchten bereitet sind, soll Kopfweh erzeugen.

Mehl des Taumellolchs oder Taumelkorns (Früchte von *Lolium temulentum*) verleiht dem Getreidemehl giftige Eigenschaften. Zum Nachweise dieser Verunreinigung soll man eine Portion Mehl mit 85proz. Weingeist digerieren und nach dem Erkalten filtrieren. Das Filtrat hat bei reinem Getreidemehl eine gelbliche Farbe (vom Kleingehalt herrührend), bei Gegenwart von Taumellolch eine mehr oder weniger grünliche Färbung und einen widerlich zusammenziehenden Geschmack. Beim Eindampfen hinterlässt das Filtrat einen gelbgrünlichen Rückstand, welcher bei reinem Getreidemehl nicht grünlich gefärbt ist und einen süsslichen Geschmack besitzt.

II. Feuchtigkeitsgehalt des Mehles. In dieser Beziehung ist ein natürlicher und ein künstlich bewirkter Gehalt zu unterscheiden. Bekanntlich muss das Getreidekorn behufs des Mahlprozesses angefeuchtet werden. Das Mehl aus den sogenannten amerikanischen Mahlmühlen enthält 10, höchstens 12 Proz. Feuchtigkeit, das der gewöhnlichen Bock- und Wassermühlen 14—15 Proz., höchstens 18 Proz. Ein dieses Mass überschreitender Feuchtigkeitsgehalt ist verdächtig. Die Bestimmung des Wassers geschieht einfach durch 2—3ständiges Austrocknen des in dünner Schicht ausgebreiteten Mehles in der Wärme des Wasserbades von 100° C. Bei einer Wärme bis zu 150° entweicht zwar noch mehr Wasser, es ist dieses Wasser aber als die vom Mehle natürlich gebundene Feuchtigkeit anzusehen. Im übrigen ist zu beachten, dass ein im Wasserbade ausgetrocknetes Mehl in feuchter Luft wieder bis zu 15 Proz. Feuchtigkeit aufnehmen kann. Im gewöhnlichen Leben prüft man das Mehl auf seinen normalen Feuchtigkeitsgehalt durch schnelles Zusammendrücken mit der Hand, wobei es sich nicht ballen darf. In diesem Zustande lässt es sich auch aufbewahren, ohne dumpfig zu werden und ohne die Entwicklung tierischer und pflanzlicher Organismen zu begünstigen.

III. Bestimmung des Kleiegehalts. Die Trümmer der Rindenschichten der Getreidefrucht in dem Mehle sind meist flache, mehr oder weniger gelblich oder bläulich gefärbte Stückchen von viel grösserem Umfange als die Stärkemehlkörnchen. Drückt man eine kleine Schicht Mehl mit dem Messer auf einem weissen Papierblatte auseinander, so lassen sich die Kleienteile mit der Lupe, oft auch mit unbewaffnetem Auge beobachten. Die Bestimmung des Kleiegehalts ist schon oben S. 485 erörtert. Wie viel an Kleie eine Mehlsorte enthalten dürfe, ist eine Frage, auf welche keine bestimmte Antwort zu geben ist. In meiner Praxis habe ich für das feinste Mehl (Nr. 00) 0,5 Proz. Kleie zulässig gehalten und habe stets den zulässigen Gehalt für die nächste Nummer der Mehlsorte viermal so gross angenommen, als in der vorhergehenden Mehl Nr. 1 könnte dann enthalten 2,0 Proz. Kleie, Mehl Nr. 2 bis zu 8 Proz., Mehl Nr. 3 bis zu 32 Proz. Die Bestimmung des Kleiegehalts tritt selten an den Chemiker heran, ist aber dann notwendig, wenn im Prozessfall zwei oder mehrere Mehlsorten mit einander verglichen und auf ihre Identität geprüft werden sollen. In diesem Falle sind dann die zu vergleichenden Mehlsorten auf einen möglichst gleichen Feuchtigkeitsgehalt zu reduzieren und zwar durch Trocknen in derselben Wasserbadwärme, mehrere (z. B. 5) Stunden hindurch. Weizenkleie ist nach dem Trocknen gelb, Roggenkleie braungelb.

IV. Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles und der Kleie mit mineralischen oder erdigen Substanzen sind gerade nicht selten und in Zeiten der Teuerung sogar häufig vorkommend. Verfälschungsmittel sind weisser Thon, weisse Mergelerde, Gipsmehl. Es werden als solche auch Kreide, Talkstein, Mag-

nesit, Dolomit, Schwerspat angegeben. Eine Vermischung verdorbenen Mehles mit 4—5 Proz. Kalkhydrat ist von Chevalier konstatiert worden; eine derartige Beimengung wird gemacht, um die schlechte Beschaffenheit eines verdorbenen Mehles zu verdecken. Eine Roggenkleie, zur Fütterung des Viehes bestimmt, fand man mit 20 Proz. Sand verfälscht. Bei Prüfung auf Sand beachte man, dass sich dieser Körper in der Kleie oder dem Mehle beim Transport abwärts senkt und in grösserer Menge am Grunde der Mehl- oder Kleiensicht ansammelt, so dass es vorkommen kann, dass die oberste Schicht vollkommen frei von Sand gefunden wird. Eine Verfälschung mit mineralischen Stoffen ergibt sich in allen Fällen aus der Aschenmenge, wenn diese die S. 487 angegebenen Mengen um mehr als das Doppelte überschreitet. Es ist hier zwar ein starker Mühlsteindetrit, welcher die Mineralbestandteile des Mehles vermehrt, stets in Anrechnung zu bringen; derselbe überschreitet aber normal nie 0,1 Proz. des Mehles und beträgt gemeinlich nur 0,005 Proz.

Behufs Erkennung der Verfälschung nach ihrer natürlichen unveränderten Beschaffenheit giebt man circa 5 g des wohldurchmischten und lufttrockenen Mehles oder der Kleie in einen Reagiercylinder, übergiesst mit 20—25 ccm Chloroform und schüttelt kräftig. Die Mischung hat ein weissliches Ansehen, ist aber noch so durchscheinend, dass darin Substanzen, welche rasch zu Boden sinken, zu erkennen sind. Dann giebt man 10—15 Tropfen Wasser hinzu und schüttelt während 5 Minuten wiederholt um. Bei reinem Mehl (welches trocken spezifisch ebenso schwer oder schwerer als Chloroform ist) bildet sich nun eine milchige Schicht, welche die Mehlteile einschliesst, nach der Oberfläche des Chloroforms strebt und sich in der oberen Chloroformschicht ansammelt. Bei Gegenwart mineralischer Beimischungen werden diese sich nur zu einem Bruchtheile ihrer Menge alsbald am Grunde des Chloroforms ansammeln, das übrige bei den Mehlpartikeln bleiben. Bei gelinder und oft wiederholter Agitation der oberen Mehlschicht lösen sich aber die anhängenden mineralischen Teilchen los und sinken, ihrer spezifischen Schwere folgend, zu Boden. Bei einer Verfälschung eines Weizenmehles mit weissem Thon (Porzellanthon?) konnten auf diese Weise im Verlaufe einer Stunde fast $\frac{9}{10}$ des letzteren als Bodensatz gesammelt werden.*) Nachdem sich ein für die Untersuchung hinreichender Bodensatz angesammelt hat, giebt man mit Hilfe eines Glasstabes 8—10 Tropfen 25proz. Salzsäure hinzu und vermischt dieselben durch Agitieren mittelst des Glasstabes mit der Mehlschicht, welche sich in wenigen Augenblicken in eine gelatinöse Masse verwandelt und mehrere Minuten später mit einem hölzernen oder hornernen Spatel abgenommen und beseitigt werden kann, um den mineralischen Bodensatz samt Chloroform in eine Schale zu schütten. Sand lässt sich auf diese Weise vom Mehle oder der Kleie vollständig sondern; leichter und bequemer aber bestimmt man den Sand, wenn man 25 g Mehl

*) Birnbaum hat einen Zusatz von 1,5 Proz. nachgewiesen.

mit 200 *ccm* Wasser und 10 *ccm* 25proz. Salzsäure bis zum Aufkochen erhitzt, den Sand absitzen lässt, die Flüssigkeit dekantiert, den Bodensatz mit starkverdünnter Salpetersäure nochmals aufkocht, auswäscht, trocknet und glüht.

Man hat schon öfter das Mehl mit Blei verunreinigt angetroffen, das auf die Weise in das Mehl gelangt ist, dass das letztere auf Mühlsteinen gemahlen wurde, an denen defekte Stellen mit Blei ausgegossen waren. Kann erst in der Asche von mindestens 100 *g* Mehl eine Spur Blei nachgewiesen werden, so dürfte diese Verunreinigung nicht als gesundheitsschädlich angesehen werden.

V. Bestimmung der Abstammung des Getreidemehles und der Beimischungen fremder stärkemehlhaltiger Stoffe. Von den für diesen Zweck üblichen Prüfungsmethoden werden im Nachfolgenden zunächst die chemischen, sodann die physikalischen und schliesslich die optischen Erwähnung finden.

Das Weizenmehl wird, je nachdem es Kleienteile enthält oder nicht, als Semmelmehl und Aftermehl unterschieden. Das Semmelmehl enthält höchstens bis zu 1,0 Proz. Kleienteile, das Aftermehl bis zu 5,0 Proz. Weizenmehl ist rein weiss und an dem eigentümlichen Verhalten seines Klebers beim Behandeln des Teiges mit Wasser, sowie an der Form seiner Stärkemehlkörnchen zu erkennen und von anderen Mehlartern zu unterscheiden. Den besten Anhaltspunkt zur Beurteilung der relativen Güte mehrerer Proben von Weizenmehl gewinnt man durch die Ermittlung der „wasserbindenden Kraft“ (siehe weiter oben).

Das Roggenmehl ist stets weniger weiss als das Weizenmehl; die mittleren Sorten Roggenmehl sind sogar grauweiss, weil beim Mahlen der Roggenfrucht viel mehr Kleienteile in das Mehl übergehen als bei der Weizenfrucht. Das Roggenmehl unterscheidet sich von dem Weizenmehl sowohl durch die Form der Stärkemehlkörnchen, als auch durch das Verhalten seines Klebers; denn wenn man aus dem Mehle mit kaltem Wasser einen dicken Teig macht und diesen in der gleichen Weise, wie beim Weizenmehl, mit Wasser auszuwaschen versucht, so verwandelt er sich zu einem dünnen Breie, ohne Klebersubstanz in zusammenhängender Form zurückzulassen. Im übrigen sind bis auf einen grösseren Kleiergehalt die Bestandteile des Roggenmehls dieselben wie die des Weizenmehles.

Gerstenmehl hat einen gelblichweissen Farbenton und giebt über 2 Proz. kieselsäurereiche Asche. Die Form und Grösse seiner Stärkemehlkörnchen und das Verhalten seines Klebers unterscheiden es vom Weizenmehl.

1. Weizenmehl wird als das beste Mehl geschätzt, hat auch im Handel den höchsten Preis, es ist daher manchen Verfälschungen durch Mehl von Roggen (Roggenmehl), Gerstenmehl, Maismehl, Bohnenmehl, Kartoffelstärke ausgesetzt. Zur Prüfung des Weizenmehls ist zunächst das Verhalten des Klebers zu erforschen und zwar in der Weise, wie

oben S. 489 angegeben ist. Reiner frischer Weizenkleber ist homogen, von hellgelber Farbe, leicht knetbar, ohne den Fingern anzuhafteu oder zu zerreißen oder zu zerbröckeln.

Der auf mechanischem Wege abgeschiedene Kleber aus einem mit Roggenmehl gemischtem Weizenmehle ist weniger homogen, von graugelbbraunlicher Farbe, klebrig und hält beim Kneten weniger zusammen. Hat man diesen Kleber mit ammoniakalischem, verdünntem Weingeist extrahiert, nach der weiter oben angegebenen Methode mit Wasser gewaschen und dann im Filtrum an der Luft trocknen lassen, so wird er dunkelbraun, der Kleber aus reinem Weizenmehl unter denselben Verhältnissen gelbbraunlich. — Der auf mechanischem Wege abgesonderte Kleber aus einem Gemisch von Weizenmehl und Gerstenmehl ist nicht zusammenhängend, bröcklich, nicht klebend, braunrötlich und erscheint aus wurmförmig in einander gedrehten Fäden bestehend. — Der Kleber aus einem Gemisch von Weizenmehl und Hafermehl ist schwärzlichgelb und zeigt an seiner Oberfläche eine Menge kleiner Punkte. — Der Kleber aus einem Gemisch von Weizenmehl und Maismehl ist gelblich, nicht klebrig und etwas fest; dann zu einer kleinen Kugel geformt und auf einen Porzellanteller gelegt, drückt er sich nicht zu einem flachen Kuchen breit.

2. Circa 2 g des fraglichen Weizenmehls werden mit einer farblosen, circa 10 proz. Ätzkalilauge durchschüttelt. Die Lauge löst das Mehl zu einer gelatinösen Masse, welche sich während eines 1—2stündigen Beiseitestellens bei reinem Weizenmehl nicht färbt, bei Gegenwart anderer Mehlar ten (ausser Bohnenmehl und Maismehl) gelblich, gelb oder rötlichgelb wird. Grobes Weizenmehl ist vor diesem Versuche durch Sieben von den Kleienteilen zu befreien.

3. Roggenmehl im Weizenmehl wird nach C. Cailletet in folgender Weise erkannt: In eine trockne Flasche giebt man circa 50 *ccm* Äther und 20 g des zu prüfenden Mehles und schüttelt eine Minute hindurch kräftig um. Den abfiltrierten Äther, welcher das fette Öl des Mehles aufgenommen hat, lässt man in einer Schale bei circa 30° abdunsten, vermischt dann die zurückbleibende fettige Substanz mit circa 1 *ccm* eines Gemisches aus gleichen Volumen 25 proz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und beobachtet die dabei resultierende Färbung. Das fette Öl des Weizens färbt sich hierbei nur gelb, das Öl des Roggens aber kirschrot, ein Gemenge aus Weizen- und Roggenmehl um so intensiver rotgelb, je mehr Roggenmehl vorhanden war.

4) Gerstenmehl im Roggen- oder Weizenmehl. Wird eine Portion Mehl mit viel heissem Wasser gemischt und durch ein Haarsiebchen gegossen, dann 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich aus Gerstenmehl weisses unlösliches Stärkemehl (Hordein) ab. Der sich unter denselben Umständen aus Weizen- und Roggenmehl bildende Bodensatz ist unbedeutend und nicht undurchsichtig weiss. Eine andere

Probe besteht (bei Abwesenheit des Mehles aus Hülsenfrüchten) darin, eine Quantität des Mehles mit der fünffachen Menge 60 proz. Weingeists eine Viertelstunde im Wasserbade bei circa 50° zu digerieren und nach dem Erkalten zu filtrieren. Versetzt man das Filtrat mit Bleiacetatlösung, so entsteht eine Trübung, welche beim Erwärmen bis auf 60° C alsbald in leichte, gelblichweisse, voluminöse Flocken übergeht, die sich abscheiden. Weizenmehl giebt unter denselben Umständen nur eine geringe opalisierende Trübung, Roggenmehl zwar eine etwas stärkere, aber in beiden Fällen findet die Abscheidung eines flockigen Niederschlages nicht statt. Bei Gegenwart von Maismehl findet nur eine geringe, ganz weisse, feinflockige Absonderung statt.

5) Maismehl im Roggen- oder Weizenmehl. Der Ölgehalt des Maismehls ist 2—3mal grösser als der des Roggen- oder Weizenmehls. Schüttelt man das Mehl mit einer 20fachen Menge 10 proz. Kalilauge, so ist die Flüssigkeit nach dem Absitzen klar und (grünlich-)gelb, wenn Maismehl zugegen war; oder schüttelt man das Mehl mit verdünnter Salpetersäure, versetzt alsdann mit Kaliumkarbonatlösung, so bemerkt man nach dem Aufbrausen gelbliche Flocken, welche von orangegelben Punkten umgeben sind. Mehr Sicherheit gewährt die Probe, wenn man circa 2 g des Mehles mit 25 *cem* kaltem Wasser mischt, 15—20 Minuten stehen lässt, dann filtriert und dem Filtrat 3 Tropfen konzentrierte Essigsäure zusetzt. Es entsteht dadurch eine flockige Trübung, beim Erwärmen bis auf 50° C tritt vollständige Koagulation ein und am Grunde der Flüssigkeit sammelt sich ein gelbweisslicher flockiger Niederschlag (Zeïn). Weizenmehl bildet unter denselben Umständen nur eine weisslich opalisierende Flüssigkeit; Roggenmehl giebt höchstens eine flockige Trübung, welche aber beim Erwärmen wieder verschwindet. Wie Roggenmehl verhalten sich auch andere Getreidemehlarten, mit Ausnahme von Buchweizenmehl und Hülsenfruchtmehl.

6) Buchweizenmehl im Weizen- oder Roggenmehl zeigt bisweilen schwärzliche Punkte, von dem Pericarp des Buchweizens herührend. Werden 2 g des Mehles mit 30 *cem* kaltem Wasser geschüttelt und dann nach Verlauf einer halben Stunde filtriert, 10 *cem* des Filtrats mit 6 Tropfen konz. Essigsäure versetzt, so entsteht sofort eine Trübung, aus welcher ein fadiges, zaseriges Gerinnsel hervorgeht, das sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, während die untere Flüssigkeit klar oder opalisierend bleibt.

7) Kartoffelstärke im Weizen- oder Roggenmehl. Zum Nachweise dieser giebt man etwas von dem Mehle in ein Glasschälchen und übergiesst es mit einer circa 20fachen Menge einer aus 2,5 g trockenem geschmolzenem Ätzkali und 100 *cem* destilliertem Wasser bereiteten Lösung und rührt um. Gegenwärtige Kartoffelstärke quillt stark auf und es entsteht gallertartiges Magma. Mischt man ferner 1 Teil des Mehles mit 10 *cem* einer Mischung aus gleichen Volumen 25 proz. reiner

Salzsäure und Wasser und schüttelt kräftig um, so entsteht eine gelatinöse Flüssigkeit, welche allmählich den Geruch nach frischen Bohnenhülsen entwickelt.

Eine annähernde Bestimmung der Menge der etwa beigemischten Kartoffelstärke lässt sich durch Schlämmen des Mehles mittelst verdünnten Weingeistes sehr leicht ausführen, denn die Kartoffelstärkekörnchen sind spezifisch schwerer als die Getreidestärkemehlkörnchen.

8. Hülsenfruchtmehl im Getreidemehl. Das der Verfälschung mit Hülsenfruchtmehl verdächtige Getreidemehl wird mit heissem Wasser zu einem dünnen Teige angerührt und zwischen den Handflächen gerieben. Hierbei entwickelt sich der den Hülsenfrüchten eigentümliche Geruch, welcher sich bei Gegenwart von Bohnenmehl besonders bemerkbar macht. Eine geeignetere Probe beruht in der Absonderung des Legumins. Das fragliche Mehl wird in einem Kölbchen mit 20 Teilen destilliertem Wasser geschüttelt und nach einer halben Stunde auf ein Filter gebracht. Das Filtrat wird bis zum Aufkochen, um Eiweiss zu koagulieren, erhitzt und abermals filtriert. 10 *ccm* des kalten Filtrats, mit 4—6 Tropfen konzentrierter Essigsäure versetzt, geben einen weissen oder weisslichen Niederschlag (Legumin), welcher sich beim Aufkochen als Gerinnsel abscheidet und in der Ruhe zu Boden sinkt. Ist man mit dem Zusatze von Essigsäure vorsichtig gewesen, so wird bei Gegenwart von Bohnenlegumin die Flüssigkeit weit stärker milchig getrübt, als durch das Legumin anderer Hülsenfrüchte. Die Lactescenz dauert hier auch nach dem Aufkochen der Flüssigkeit fort, dann aber bildet sich in der Ruhe ein Bodensatz und die Flüssigkeit wird klar. Erbsenlegumin scheidet sich nach dem Erhitzen schneller ab, schwimmt grossflockiger in der klaren Flüssigkeit und setzt sich in der Ruhe auch schneller ab. Man muss die Fällung notwendig einige Male mit verschiedenen Mengen Essigsäure versuchen, weil ein Überschuss dieser letzteren die Flüssigkeit bei Erbsenlegumin selbst beim Aufkochen milchig lässt. (Erbsen- und Linsenmehl dürfte man übrigens kaum als Verfälschung des Getreidemehles begegnen.) Bei Gegenwart von Buchweizenmehl und Maismehl würden ähnliche Reaktionen erfolgen (vergl. oben unter 6). Wird nach dem Absitzen des Niederschlages ein $1\frac{1}{2}$ faches Volum 10 proz. Ammoniakflüssigkeit hinzugemischt und aufgekocht, so erscheinen alsbald die ungelöst bleibenden Leguminflocken von Erbsen gelb oder gelblich. Zur Beobachtung hält man das Reagierglas dem Lichte zugewendet gegen einen dunkeln Teil des Zimmers: Das wässrige Filtrat aus Weizen- und Roggenmehl wird durch die Essigsäure nicht oder nur in soweit opalisierend trübe, dass es einen ziemlichen Grad der Durchsichtigkeit bewahrt und selbst beim Aufkochen keinen Niederschlag abscheidet.

Wird das durch dreimalige Extraktion mit kaltem Wasser aus einer gewissen Menge Mehl gewonnene und in erwähnter Weise abgeschiedene Legumin in einem tarierten Filter gesammelt, mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet, so giebt das Gewicht einen Anhalt zur Bestimmung der

dem Getreidemehle zugesetzten Menge von Hülsenfruchtmehl. 18 Teile Legumin entsprechen 100 Teilen Bohnen- oder Erbsenmehl oder 80 Teilen Linsenmehl

Zur weiteren Konstatierung der Gegenwart von Bohnenmehl wird aus dem Mehle ein Auszug mittelst verdünnten Weingeistes gemacht, derselbe durch Eindampfen konzentriert und mit einer verdünnten Ferrichloridlösung versetzt; eine sich allmählich einstellende grünschwärzliche Färbung deutet auf Gerbstoff, der in der Samenschale der Bohnen enthalten ist.

Optische Prüfung des Getreidemehls. Eine solche giebt neben den chemischen und physikalischen Prüfungsmethoden in der Mehrzahl der Fälle das bequemste und, bei einiger Übung, auch sicherste Mittel ab, um sowohl die Abstammung eines Mehles als auch die meisten als Verfälschungsmittel zur Anwendung gelangenden Stoffe zu erkennen. Zur Beobachtung wählt man am besten anfangs eine Vergrößerung von 1:100 und steigert dieselbe bis zur 300fachen und darüber. Es

ist sehr zweckmässig, wenn man eine Mikromillimetervorrichtung in dem Mikroskope besitzt, da sehr häufig die Grössenverhältnisse der Stärkemehlkörnchen ein wesentliches Kriterium für ihre Identität sind.

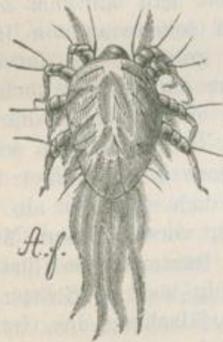
Von den auf optischem Wege erkennbaren Körpern, die im Mehle vorkommen, werden zuerst die zufällig und als abnorm darin enthaltenen Erwähnung finden, und dann eine spezielle Beschreibung der charakteristischen, für die Erkennung der einzelnen Mehlartern wesentlichen Bestandteile des Mehles folgen:

Die Mehlmilbe (*Acarus Farinae*) findet sich in dem Mehle ein, welches an einem nicht hinreichend luftigen Orte aufbewahrt wird oder zu feucht ist. Dieses

ekelhafte Tierchen vermehrt sich in unendlicher Menge, so dass selbst auf 10 Stärkemehlkügelchen des Mehles eine Milbe gezählt werden kann. Ein solches Mehl schmeckt bitterlich und wird im gewöhnlichen Leben mit „miltig“ (milbig) bezeichnet. Das aus einem milbigen Mehle gebackene Brot gilt zwar nicht gerade als der Gesundheit nachtheilig, ist aber doch von widrigem Geschmacke und jedenfalls ekelhaft.

Weizenschlängelchen, Getreidevibrionen (*Fibrio Tritici*). Es ist dies eine einzellige Alge, die sich schon im Fruchtkorn, wenn das gemähte Getreide lange auf dem Felde liegt und starkem Witterungswechsel ausgesetzt ist, auf den Getreideähren ansiedelt. Das Mehl

Fig. 175.



Mehlmilbe, 100fache Vergrößerung.

scheint durch die Gegenwart dieses Gebildes keine Veränderung im Geschmack zu erleiden, jedenfalls ist aber die Veränderung, die der Kleber in derartig unreinigtem Mehle erfahren hat, auf diese Vegetation zurückzuführen.

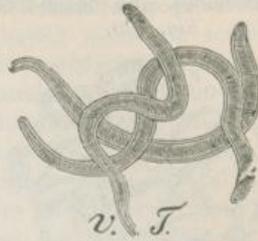
Mehlwürmer sind bekannte wurmähnliche Tiere, welche oft absichtlich als Vogelfutter gezüchtet werden. Der Mehlwurm ist die Larve des Mehlkäfers oder „Müllers“ (*Tenebrio molitor*), eines schwarzen, glänzenden, unten braunroten Käfers mit zart gestreiften Flügeldecken, welcher in Mühlen und Backstuben selten fehlt. Die Larve des Mehlkäfers ist rötlichgelb, etwas harthäutig und in nebenstehender Abbildung wiedergegeben.

Weizenstärkemehlkörnchen zeigen unter dem Mikroskop eine mehr oder weniger rindliche, meist abgeplattete, gleichsam linsenförmige Gestalt. Sie sind meist in zwei Grössen vertreten, und zwar als sehr grosse und sehr kleine, während Zwischenstufen fast gänzlich fehlen. Der Kern oder der Nabel ist bei den grossen noch nicht bei 400facher Vergrößerung zu erkennen. Versetzt man die Stärkemehlkörnchen auf dem Objektglase in eine rollende Bewegung, so findet man sie in der Richtung ihrer Breite gebogen, grubig, nicht symmetrisch. Im übrigen finden sich im Weizenmehle an Gewebselementen besonders hervortretend eine einfache Querszellenschicht mit charakteristisch spaltenförmig verdickten Zellwänden.

Das Auffinden von einzelnen Stärkemehlkörnchen oder Gewebselementen der Roggenfrucht berechtigt noch nicht zu dem Schlusse, dass eine Fälschung damit vorliege; es entscheidet hierüber das quantitative Verhältnis der beiden.

Roggenstärkemehlkörnchen. Diese sind meist kreisrund, in ihrer grossen Form durchschnittlich etwas grösser als die grossen Weizenstärkemehlkörnchen, dagegen in ihrer kleinen Form kleiner als die kleinen Weizenstärkemehlkörnchen. Die grossen Körnchen zeigen einen meist kreuzförmig gestreiften Kern oder Nabel, wodurch sich diese Art Stärkemehl

Fig. 176.



Weizenschlangelchen, 120fache Vergr.

Fig. 177.



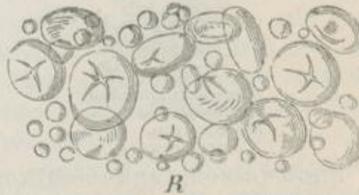
Mehlwurm. Natürliche Grösse

Fig. 178.



Weizenstärkemehlkörnchen, 200fache Vergrößerung.

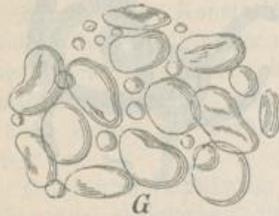
Fig. 179.



Roggenstärkemehlkörnchen, 200fache Vergr. 32*

von anderen Arten wesentlich unterscheidet. Ausserdem kommt im Roggenmehle eine besonders stark entwickelte Querzellenschicht vor.

Fig. 180.



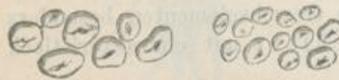
Gerstenstärkemehlkörnchen, 400fache Vergrößerung

Fig. 181.



Haferstärkemehlkörnchen, 450fache Vergrößerung. c. Konglomerat der Stärkekörnchen.

Fig. 182.



Maisstärkemehlkörnchen, 400fache Vergrößerung. 200fache Vergrößerung.

unter dem Mikroskop kleine eckige, scharf ausgeprägt polyedrische Körnchen, daneben Konglomerate derselben von kugliger oder eiförmiger Gestalt.

Fig. 183.



Stärkeemhlkörnchen vom Reis: einzelne u. Konglomerate. 400 f. Vergrößerung.



Kartoffelstärkemehlkörnchen, 200 f. Vergrößerung.

Buchweizenstärkemehlkörnchen sind sehr klein und haben eine polyedrische Gestalt, zeigen aber deutlich einen Nabel und unterscheiden sich hierdurch von den Reisstärkemehlkörnchen.

Gerstenstärkemehlkörnchen sind den Weizenstärkemehlkörnchen einigermassen ähnlich und daher von diesen schwer zu unterscheiden. Sie zeigen im ganzen wenig runde Konturen, einige schwache Längs- und Querrisse, andere haben auch wohl eine längliche Form. Eine Beimischung von Gerstenmehl zu Weizenmehl kommt selten vor. Die Mittelschicht ist beim Gerstenmehl aus zusammengedrückten polygonalen, sehr dünnwandigen Zellen zusammengesetzt und lässt sich nur schwierig erkennen.

Haferstärkemehlkörnchen unterscheiden sich durch ihre Apfelkernform und die spindeligen Verlängerungen der Körnchen am einen Ende, sowie durch die etwas eingedrückte Form. Neben einzelnen Körnchen findet sich hin und wieder ein Konglomerat mehrerer Körnchen, welches eine rundliche Form darbietet. Ihre Unterscheidung von anderen Stärkemehlarten ist daher nicht schwierig. Eine Querzellenschicht ist nicht nachweisbar.

Maisstärkemehlkörnchen. Diese haben einigermassen eine polygone Form und nähern sich den Haferstärkemehlkörnchen, nur zeigen sie deutlich einen Nabel.

Reisstärkemehlkörnchen bilden unter dem Mikroskop kleine eckige, scharf ausgeprägt polyedrische Körnchen, daneben Konglomerate derselben von kugliger oder eiförmiger Gestalt.

Kartoffelstärkemehlkörnchen sind von augenfällig verschiedener Gestalt und Grösse den Getreidestärkekörnern gegenüber. Sie sind gross, mehr oder weniger birnförmig, haben einen am schmälern Ende liegenden Nabel, welchen deutliche konzentrische Schichten umgeben. Auch kommen zusammengesetzte Stärkemehlkörnchen vor.

Hülsenfruchtstärkemehl. Das Stärkemehl der Hülsenfrüchte, wie der Bohnen, Erbsen, Linsen, zeigen im ganzen ovale oder nierenförmige Umrisse, wenige eine runde oder kuglige Form, fast alle haben einen länglichen oder sternförmigen Riss oder Sprung, welcher über den Nabel durch die ganze Fläche des Körnchens verläuft. Viele der Körnchen haben daher die Gestalt der ungebrannten Kaffeebohnen.

Fig. 185.



Stärkemehlkörnchen der Hülsenfrüchte. 300—400fache Vergr.

Fig. 186.



Stärkemehlkörnchen der Samen der Rosskastanie, 300fache Vergrößerung.

Rosskastanienstärkemehlkörnchen. Das entbitterte Stärkemehl des Rosskastaniensamens soll auch schon zur Verfälschung des Weizenmehls benutzt worden sein. Der Nachweis erfolgt aus der teils unregelmässigen, teils spindelartigen Form der Stärkemehlkörnchen, welche an und für sich klein und unter sich von verschiedener Grösse sind.

Was die Ausführung der mikroskopischen Prüfung des Mehles anbelangt, so sei noch das folgende erwähnt: Man bringt zunächst eine ganz kleine Probe des Mehles mit etwas reinem Wasser auf den Objektträger und beobachtet bei steigender Vergrößerung in mit einem leichten Deckglase bedecktem Zustande. Will man die Gewebelemente oder Fragmente besonders deutlich machen, so beobachtet man das Mehl in konzentrierter Kalilauge, wodurch die Stärkemehlkörnchen so sehr quellen, dass sie aus dem Gesichtsfelde verschwinden und nur noch die andern Formelemente sichtbar bleiben. Die Kleberpartien macht man durch Kochenillelösung sichtbar, da nur diese Porteiäsubstanzen den Kochenillefarbstoff dauernd auf sich niederschlagen.

Vogl giebt in seiner Anleitung: „Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche“ folgende Übersicht zur mikroskopischen Bestimmung der Mehlsorten:

A. Stärkekörner durchaus einfach, gerundet, scheibenförmig, grosse und sehr kleine vorhanden mit wenig Mittelstufen. Querzellenschicht stets vorhanden.

{	Querzellen verdickt, grob getüpfelt; an der Innenfläche der Querzellenschicht Schläuche; Kleberschicht einfach.	{	Grosskörner der Stärke 0,0352—	
			0,0396 mm:	Weizenmehl.
{	Querzellen nicht verdickt, ohne Tüpfelung. Schläuche fehlend. Kleberschicht aus drei Zellreihen. Stark verdickte, dicht buchtige Oberhautzellen der Spelzen und kurze, spitz konische Härchen. Stärke-Grosskörner 0,0264 mm:	{	Grosskörner der Stärke 0,0396—	
			0,0528 mm:	Roggenmehl.
				Gerstenmehl.

B. Stärkemehl vorwaltend oder gänzlich aus vieleckigen Formen bestehend. Querzellen meist fehlend.

{	a) Oberhautzellen der Fruchtsamenhaut nicht wellig oder buchtig. Stärkemehl zusammengesetzt und einfach. Zusammengesetzte bestehen in rundlichen Formen meist aus zahlreichen Teilkörnchen.	{	Querzellen vorhanden, sehr zart. Ebenso Schläuche. Einzelkörnchen gleich den Teilkörnchen vieleckig, 0,0066 mm. Keine Haare:	
				Reismehl.
{	b) Oberhautzellen buchtig oder wellenförmig begrenzt. Stärkemehl aus einfachen Körnchen oder höchstens daneben aus einzelnen Aggregaten ganz verschiedener Form bestehend.	{	Querzellen und Schläuche fehlend. Einfache Stärkekörnchen gerundet, 0,0044 mm. Lange Haare:	
				Hafermehl.
{		{	Stärkekörnchen durchaus vieleckig, ohne Kernhöhle, 0,0044—0,0088 mm:	
				Hirsennmehl.
{		{	Stärkekörnchen zum Teil gerundet mit Kernhöhle, 0,0132—0,0220 mm.	
				Alle Körnchen gesondert. Maismehl. Neben gesonderten Körnchen sehr verschieden gestaltete Aggregate oder Gruppen von Körnchen: Buchweizenmehl.

Eben demselben Werke sind nachstehende Illustrationen entnommen, die ausser den charakteristischen Stärkesorten auch noch die übrigen in den verschiedenen Mehlsorten vorkommenden Gewebelemente veranschaulichen.

osse
icht
2—
ehl.
6—
ehl.
ber-
aut-
oss-
ehl.
men

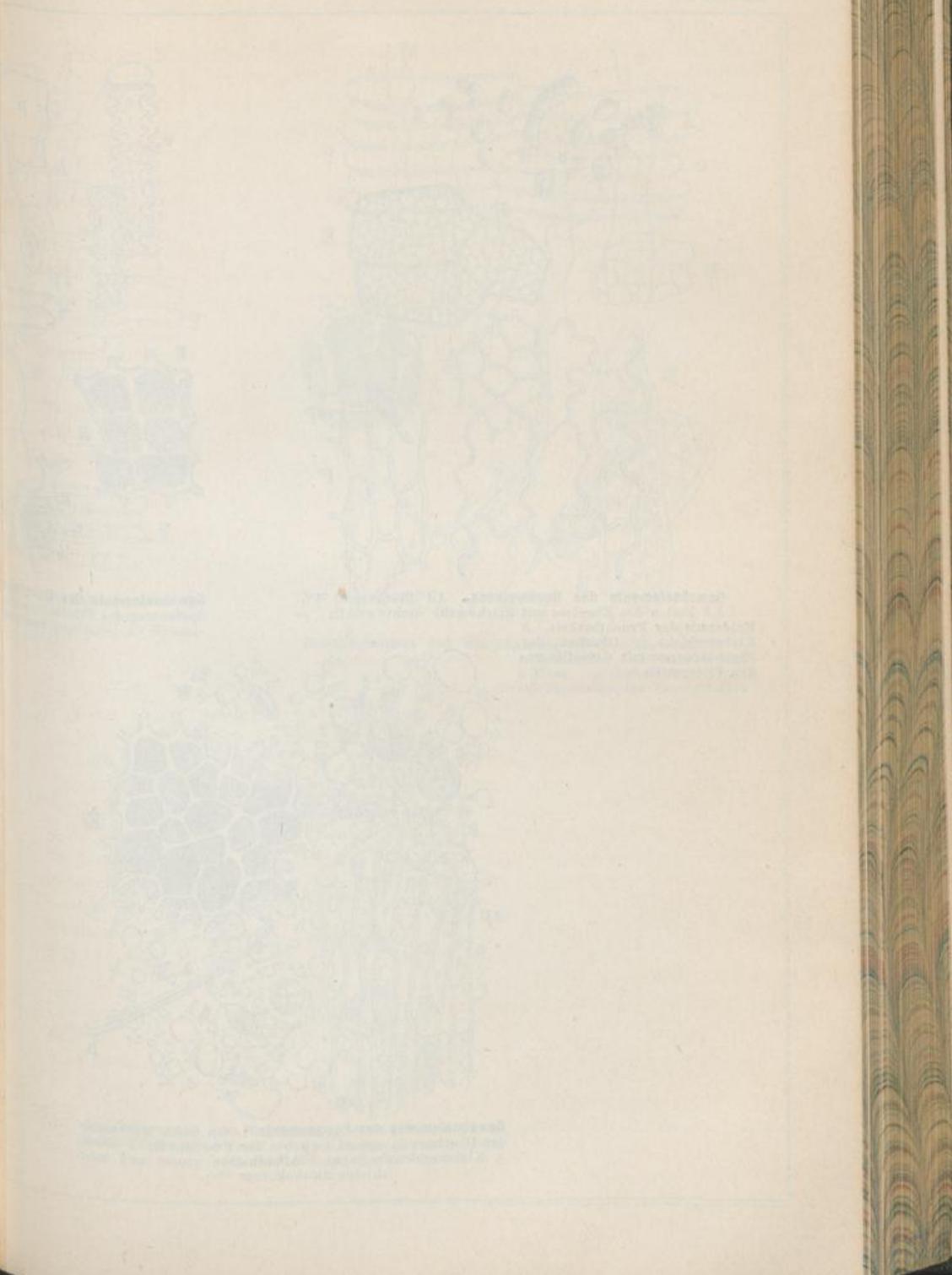
art-
hen
kig,

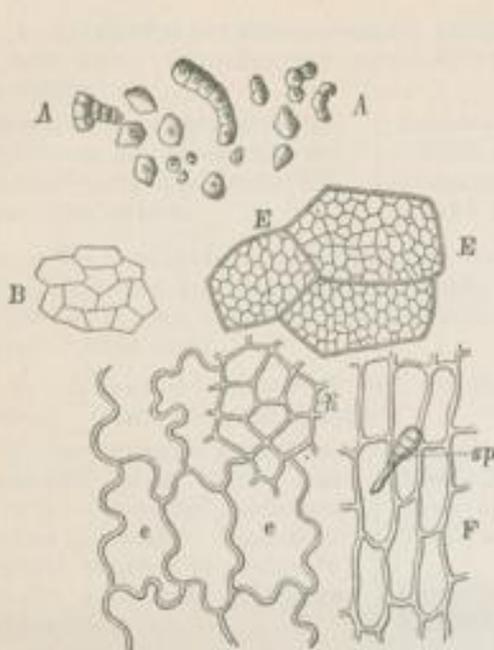
ehl.
end.
det,

ehl.
kig,
nm:
ehl.
chen

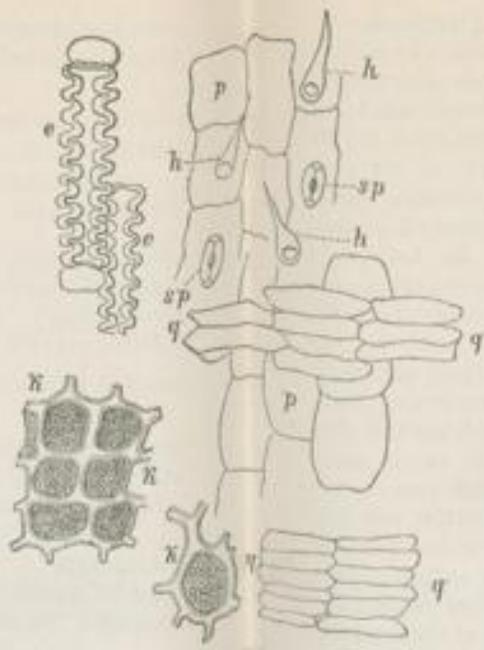
ehl.
on-
n-
ver-
stal-
gate
oen
hen:
zen-

men,
igen
ran-

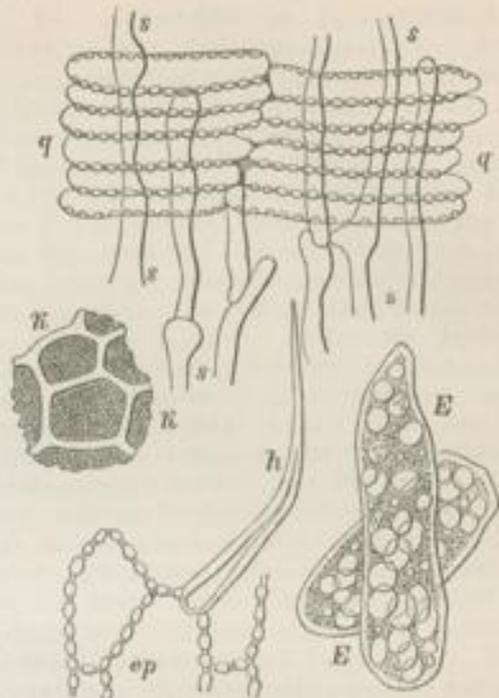




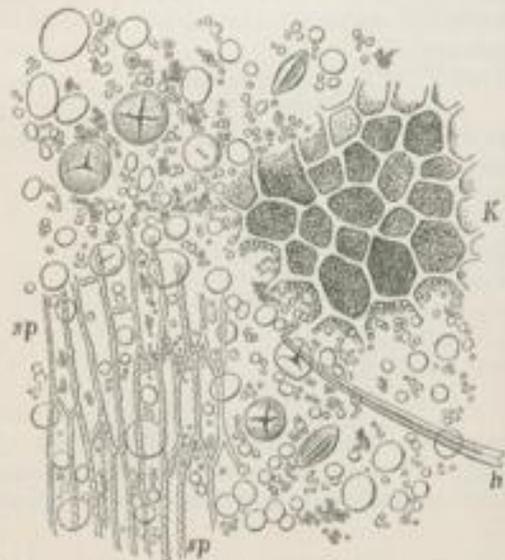
Gewebelemente des Buchweizens. AA Stärkekorn ^{100x}. EE Zellen des Eiweisses mit Stärkemehl dicht gefüllt. ee Epidermis der Fruchtbarkeit. K Kleberschicht. F Oberhaut der Fruchtklappen mit daraufliegenden Filamenten sp.



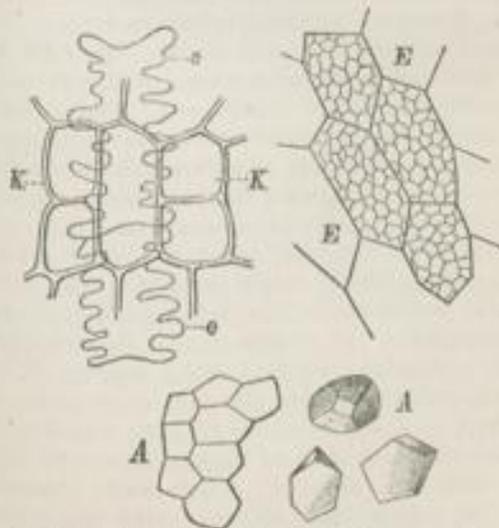
Gewebelemente des Gerstenmehls. ee Oberhautzellen der Spelze vor der Fläche. pp Pericarpzellen. qq Quersellen. sp Spaltzellen. ss Haare. KK Klebersellen.



Gewebelemente des Weizenmehls. qq Quersellenschicht. ss Schläuche. KK Klebersellen. h Haar. ep Oberhautzellen. EE stärkehaltige Eiweiszellen.



Gewebelemente des Roggenmehls. spsp Partie des unter der Oberhaut gelegenen Gewebes der Fruchthaut. h Haar. K Kleberschichtfragment. Aenthaltend gross und sehr kleine Stärkekörner ^{100x}.



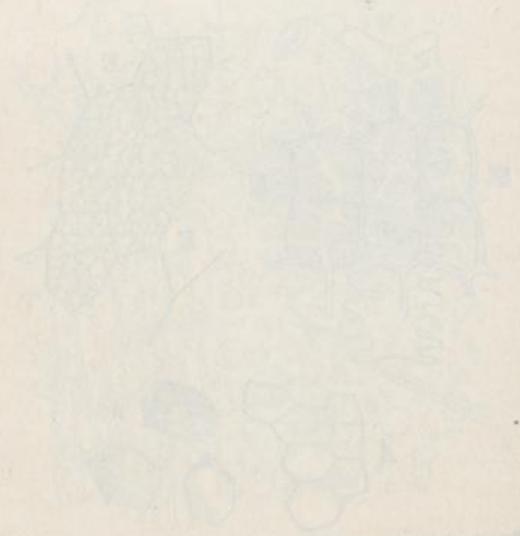
Gewebelemente des Hirsenmehls. KK Klebersellen. ee Zellen der Fruchtoberhaut. EE Zellendes Eiweisskörpers. A Stärkekörner.



Platanus indica L. (Platanus) *Platanus indica* L. (Platanus)



Platanus indica L. (Platanus) *Platanus indica* L. (Platanus)



Platanus indica L. (Platanus) *Platanus indica* L. (Platanus)

Se
We
des
30
fal
Te
lic
üb
las
ist
bis
Sa
un
un
of
ni
se
de
se
Le
K
vo
de
bi
u
in
fl
of
w
fa
s
b
v
r
(
I
v
I
I
S
I

Backwerk. Brot. Man unterscheidet im gewöhnlichen Leben Schwarz- und Weissbrot, ersteres aus Roggenmehl, letzteres aus Weizenmehl dargestellt. Die gewöhnlich geübte Methode der Bereitung des Schwarzbrottes ist folgende: Circa 100 Gewichtsteile bis auf circa 30° C durchwärmten Mehles werden mit 66 Teilen Wasser, welches ebenfalls bis auf $30-36^{\circ}$ C erwärmt ist, oder mit Kleienwasser, zu einem Teige geknetet, mit $1-1\frac{1}{4}$ Teil Sauerteig d. h. in Gärung befindlichem Brotteig und circa 1 Teil Kochsalz innig durchmischt, mit Mehl überstreut an einem Orte von circa 30° C 4—6 Stunden sich überlassen, darauf, wenn der Teig locker und voluminös geworden (aufgegangen) ist, in Brote umgearbeitet und diese nach Verlauf einer Stunde in den bis auf 200° C erhitzten Backofen gebracht. Infolge der durch den Sauerteig eingeleiteten Gärung bildet sich Weingeist und Kohlensäure, unter teilweiser Umsetzung des Stärkemehls in Dextrin und Glykose und Bildung kleiner Mengen von Milchsäure. In der Wärme des Backofens nimmt die Dextrinbildung ihren Fortgang. Zur Weissbrotbereitung nimmt man keinen Sauerteig, sondern Bierhefe oder Presshefe. Es sind seit den letzten 20 Jahren mehrere Brotbereitungsmethoden eingeführt, denen gegenüber die alte mit Brotgärung verbundene immer noch das schmackhafteste Brot liefert. Die neueren Methoden beruhen darauf, die Lockerheit und Porosität des Brotes durch Einpressen von Luft oder Kohlensäure in den Brotteig zu bewerkstelligen, oder auf der Anwendung von Kohlensäure entwickelnden Backpulvern und Salzen, wie z. B.:

Ammoniumsесquikarbonat (Hirschhornsalz); dasselbe zerfällt in der Wärme des Backofens in Ammoniak, Kohlensäure und Ammoniumbikarbonat. Erstere beiden Zersetzungsprodukte lockern das Backwerk auf und machen es porös; letzteres verdampft zum Teil und ein Rest bleibt im Backwerk zurück, ohne auf den Geschmack oder Geruch einen Einfluss auszuüben, denn Ammoniumbikarbonat ist fast geschmacklos und ohne Geruch. Der Gehalt an diesem Bikarbonat ist sogar bedeutend, wenn das verwendete Sesquikarbonat durch Liegen an der Luft zerfallen und schon vorher in Bikarbonat übergegangen war. Das Ammoniumsесquikarbonat wird für feinere Backware sehr häufig benutzt.

Natriumbikarbonat und Salzsäure. Bei Anwendung dieser beiden Stoffe, von denen jeder mit einer gewissen Menge Mehl gemischt wird, und welche in dieser Mischung durch einander geknetet werden, resultiert Kohlensäure und Chlornatrium (Kochsalz). Auf 100 *kg* Mehl (Roggenmehl) nimmt man 1 *kg* gewöhnliches Natriumbikarbonat und 1,725 *kg* oder 1,536 *l* 25proz. Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt ist, — also eine Spur mehr Säure, als zur völligen Zersetzung des Bikarbonats nötig ist, — dann circa 1 *kg* Kochsalz und circa 70 *l* Wasser. Das Natriumbikarbonat ist nicht nur nicht rein, es enthält auch mehrere Prozente Feuchtigkeit, so dass das oben angegebene Verhältnis des Salzes zur Säure nur ein annäherndes ist. In einem auf diese Weise bereiteten Brote wird man die Verunreinigungen des Natriumbikarbonats

und der Salzsäure wieder antreffen. Die bedenklichste dieser Verunreinigungen wäre Arsenigsäure, die bei Verwendung von roher arsenhaltiger Säure in das Brot gelangen könnte.

Horsfords Backpulver (*Yeast-powdre*) besteht aus zwei Pulvern: 1. dem Säurepulver, einer Mischung aus sauren Phosphaten des Calciums und Magnesiums, und 2. dem Alkalipulver, einem Gemisch aus 5,0 Natriumbikarbonat und 4,43 Kaliumchlorid. Auf 100 *kg* Mehl werden 2,6 *kg* Säurepulver und 1,6 *kg* Alkalipulver verwendet. Das auf diese Weise bereitete Brot wird eine verhältnismässig grössere Menge Aschenbestandteile, speziell mehr Phosphate und Alkali aufweisen.

Amerikanisches Backpulver ist ein Gemisch aus gepulvertem Weinstein (Kaliumbitartrat) und Natriumbikarbonat.

Ein Zusatz von Kalkwasser (nach Liebig) bewirkt bei Roggenmehl ein schönes und gutes Roggenbrot.

Die Entscheidung, ob Brot nach der einen oder der anderen Methode gebacken ist, ergibt sich aus der Analyse. In dem auf dem gewöhnlichen Wege mit Sauerteig bereiteten Brote wird man stets kleine Mengen von Milchsäure, auch wohl Essigsäure antreffen.

Die Einzelbestandteile des Brotes sind in sehr verschiedenen Verhältnissen vertreten. 100 Teile Roggenmehl geben, je nach dem Feuchtigkeitszustande desselben und nach der Grösse und Form der Brotlaibe, 125 bis 135 Teile Brot; 100 Teile feines Weizenmehl 135 bis 145 Teile Brot; 100 Teile mittleres Weizenmehl 125 bis 135 Teile Brot. Der Feuchtigkeitsgehalt des gutgebackenen Brotes kann daher einschliesslich des Feuchtigkeitsgehaltes des Mehles 35 bis 45 Proz. betragen. Der Wassergehalt des nach der alten Methode durch Sauerteiggährung bereiteten Brotes ist meist geringer, als der eines nach einer anderen Methode bereiteten. Je reicher das Mehl an Kleber und Stärkemehl oder je feiner es gemahlen ist, um so mehr Wasser kann es binden. Durchschnittlich besteht das Brot aus 40 Proz. Feuchtigkeit und 60 Proz. Trockensubstanz. Der durch die Brotgährung entstehende Mehlverlust ist auf 2 Proz. von der normalfeuchten Mehlmenge zu veranschlagen und der Feuchtigkeitsgehalt des Mehles (13 bis 15 Proz.) zu bestimmen. Liegt das betreffende Mehl nicht vor, so ist als mittlerer Feuchtigkeitsgehalt 14 Proz. anzunehmen. Die Rinde des Brotes enthält kaum halb so viel Feuchtigkeit wie die Krume, es müssen also für eine analytische Untersuchung, da auch das Verhältnis von Rinde zur Krume kein bestimmtes ist, von einem Brote eine Vertikal- und eine Horizontal-Schnitte, jede von gleicher Dicke und durch die Mitte des Brotes entnommen, zur Austrocknung (bei 100 bis 110° C. verwendet werden.

Der Aschengehalt des Brotes — abzüglich des zugesetzten Kochsalzes — variirt zwischen 0,6 und 0,8 Proz. Ein erheblich höherer Aschengehalt kann durch einen absichtlichen Zusatz von Mineralsubstanzen zum Mehl oder auch zum Teil schon dadurch hervorgebracht

werden, dass das Brot nach einer der angegebenen neueren Backmethoden bereitet worden ist. Der Aschengehalt der Krume verhält sich zu dem der Rinde annähernd wie 2:3. Auf 100 Teile Brot wird gewöhnlich ein Kochsalzsatz gemacht von 0,5—1,0 Prozent. In der Asche ist also zuerst die Kochsalzmenge zu bestimmen und von der Gesamt-Aschenmenge in Abzug zu bringen, um den wahren Aschengehalt zu erfahren. Die Asche enthält (das Kochsalz abgerechnet) 40—50 Prozent Phosphorsäure, 3—6 Prozent Kalkerde, 8—12 Prozent Magnesia, Schwefelsäure bis zu 1 Prozent, Kieselsäure bis 3 Prozent, Eisenoxyd 1—4 Prozent (die grössere Menge Eisenoxyd entstammt zum Teil eisenhaltigem Wasser, welches zur Brotbereitung verwendet wurde).

Der Gehalt des Brotes an Dextrin, löslicher Stärke und Glykose (Zucker) ist je nach dem Grade des Gährungsaktes und der Temperatur des Backofens ein sehr verschiedener; auch ist von diesen Körpern in der Rinde stets mehr enthalten als in der Krume. — Das im Wasserbade ausgetrocknete Brot enthält in der Krume 13—18 Prozent Dextrin und lösliche Stärke und 2—5 Prozent Glykose, in der Rinde 15—20 Prozent Dextrin mit löslicher Stärke und 3—5 Prozent Glykose. Behufs Ermittlung dieser Körper wird das im Wasserbade ausgetrocknete und zu einem groben Pulver zerriebene Brot nach der Behandlung mit Äther mit Wasser von + 10 bis 12° C extrahiert, der Auszug bis zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft und mit 90proz. Weingeist ausgefällt. Der Niederschlag ist Dextrin mit löslicher Stärke, in der weingeistigen Flüssigkeit bleibt die Glykose in Lösung.

Der Stärkemehlgehalt des frischen Brotes beträgt 40—50 Prozent, des im Wasserbade ausgetrockneten Brotes 63—83 Prozent. Das Stärkemehl bleibt im Rückstande nach der Behandlung des Brotes mit Äther und kaltem Wasser und wird, durch verdünnte Säure in Glykose verwandelt, nach den S. 455 ff. angegebenen Methoden quantitativ bestimmt.

Die Proteinsubstanzen oder stickstoffhaltigen Körper im Brote, welches im Wasserbade ausgetrocknet ist, betragen 7,5—15 Proz. Behufs ihrer Bestimmung ist es geraten, die Stickstoffmenge nach der Will-Varentrapp'schen Methode (Bd. I, S. 751) oder nach dem unter „Dünger und Düngesubstanzen“ angegebenen Verfahren zu bestimmen und für je 16 Teile Stickstoff 100 Teile Proteinsubstanz zu rechnen. Für eine Reihe vergleichender Analysen genügt folgende Prozedur: Man giebt den gepulverten Trockenrückstand von 100 g Brot zu einem Malzaufgusse, digeriert bei 50—65° einen halben Tag, bis alles Stärkemehl in Dextrin und Glykose umgesetzt ist und ein Tropfen der Flüssigkeit mit Jodwasser sich nicht mehr bläut. Die nun zum grössten Teile ungelöst gebliebene Proteinsubstanz wird gesammelt, mit Wasser abgewaschen und bei 100—110° getrocknet und gewogen. Ihr Gewicht mit 1,25

multipliziert, ergibt annähernd den Gehalt aller im Brote vorhanden gewesenen Proteïnsubstanzen.

Brotarten giebt es eine grosse Anzahl, je nach Art des Getreides und Beschaffenheit des Getreidemehls oder den Zusätzen bei der Brotbereitung.

Weissbrot wird stets aus Weizenmehl bereitet und verdient eigentlich den Namen Stärkemehlbrot, weil sein Gehalt an stickstoffhaltigen Nährstoffen auf das geringste Mass herabgeht; dennoch ist der Wahn allgemein, das Brot für schöner und besser zu halten, je weisser dasselbe ist. Das kleinere Backwerk aus Weizenmehl, wie Semmel, Zwieback, Milchbrot, hat einen Zusatz von Milch. Weissbrot trocknet schneller an der Luft aus, als das

Schwarzbrot, welches aus Roggenmehl gebacken ist. Kleienhaltiges Roggenmehl giebt das sogenannte Landbrot, hausbackene Brot. Kommisbrot und westfälischer Pumpernickel werden aus stark kleienhaltigem Mehle gebacken. Diese beiden letzteren Brotarten sind besonders nahrhaft.

Gerstenbrot ist schwerer und gröber als Roggenbrot und wird an der Luft schnell trocken; ein Zusatz von

Hafer macht es noch schwärzer, grobkrumig und bewirkt ebenfalls, dass das Brot schnell austrocknet.

Maismehl giebt ein weisses, schweres und trockenes Brot.

Gemengbrot hat Gemische des Roggenmehls entweder mit Gerstenmehl oder Hafermehl oder Kartoffeln zur Grundlage.

An Schmachhaftigkeit büsst das Roggenbrot ein durch Zusätze von Bohnenmehl, Erbsenmehl, Saubohnenmehl (dem Mehle der Pferdebohnen, *Vicia Faba*). Dass ein Brot dieser letzteren Art gesundheitschädlich sei, ist eine Einbildung, und sollte der Verkauf eines solchen Gemengbrotes gestattet sein, wenn der betreffende Bäcker dem Käufer von der Zusammensetzung des Gemengbrotes Mitteilung macht. Ein strafwürdiger Zusatz dürfte nur dann vorliegen wenn er geschieht, um die verdorbenen Eigenschaften eines Getreidemehls mehr oder minder zu verdecken, wie dies häufig seitens der Bäcker ausgeführt wird. Ein Zusatz von Reismehl zum Backwerk dürfte ebenfalls kaum als eine Verschlechterung desselben anzusehen sein, sofern man dies nicht damit begründen möchte, dass ein reismehlhaltiges Backwerk mehr Wasser zu binden im stande ist.

Kleberbrot (als Nahrungsmittel für Diabetiker) wird aus Roggenmehl und Weizenkleber, wie solcher bei der Fabrikation der Weizenstärke abfällt, bereitet. Dadurch, dass man den Kleber 24 Stunden in Wasser von circa 35° C liegen lässt, verliert er seine Zähigkeit und seinen festen Zusammenhalt und wird zur Verbackung mit Mehl tauglich gemacht. Der Stickstoffgehalt eines solchen Brotes ist circa 1½ mal grösser als in gewöhnlichem Brote.

Mehl aus sogenanntem ausgewachsenem Getreide oder aus

Getreidefrucht, welche längere Zeit feucht gelegen hat, giebt kein Brot mit den äusseren Eigenschaften des Brotes von gutem Mehle, teils wegen eines grösseren Dextringehaltes, teils weil der Kleber und die anderen Proteinsubstanzen der Getreidefrucht in der Weise verändert sind, dass sie ihre natürliche Zähigkeit und Elastizität, sowie das Vermögen, gegen 70 Prozent ihres Gewichts Feuchtigkeit aufzunehmen und an sich zu halten, ohne dabei feucht zu erscheinen, verloren haben. (Siehe oben unter „Mehl“.) Ein solches Mehl kann durch Zusatz sehr geringer Mengen (circa $\frac{1}{15000}$) Kupfervitriol oder (circa $\frac{1}{1000}$) Alaun wieder zur Brotbereitung hergerichtet werden; es werden aber von der Gesundheitspolizei sowohl Kupfervitriol wie Alaun, trotz der unwesentlichen Mengen, in welchen sie zur Anwendung kommen, in einem Nahrungsmittel als der Gesundheit schädliche Substanzen erachtet. Der Kupfervitriolzusatz soll in Belgien, der Alaunzusatz in England gang und gäbe sein. Ein sehr geringer Alaunzusatz, welcher nicht über $\frac{1}{500}$ der Mehlmenge hinausgeht, gewöhnlich weniger beträgt, erteilt dem Brote nicht den geringsten nachteiligen Einfluss auf die Gesundheit, denn der Alaun ist in dem Brote nicht mehr als solcher vorhanden und in Verbindungen umgesetzt, welche der physiologischen Wirkungen des Thon-erdesulfats völlig bar sind. Ein so kleiner Alaunzusatz könnte in Hungerjahren, welche gewöhnlich nassen Jahren folgen, sogar erlaubt sein und die Bäcker und das Publikum sollten von Seiten der Gesundheitspolizei über die Grösse des Alaunzusatzes belehrt werden. Auch $\frac{1}{15000}$ — $\frac{1}{20000}$ Kupfervitriol im Brote dürfte ohne allen Einfluss auf die Gesundheit sein, dennoch wäre ein solcher Zusatz immer zu untersagen, da sich mit Alaun derselbe Zweck erreichen lässt. Einige Bäcker sollen sogar durch Stehen in Kupfergefässen grünspanhaltig gewordenes Kleienwasser zum Backen verwenden.

Mineralische Verunreinigungen und mineralische Gifte sind im Brote oft angetroffen worden. Die mineralischen Verunreinigungen sind entweder absichtliche oder zufällige, in Zeiten grosser Teuerung kommen sie besonders häufig vor. Der Aschengehalt giebt über die Anwesenheit solcher mineralischer Substanzen Auskunft, und ist dann auf Knochenerde, Gips, weissen Thon, Kreidemergel, Thonmergel, Mergel in erster Linie, dann auf Magnesit (Magnesiumkarbonat) und Dolomit (Calciummagnesiumkarbonat) zu prüfen. Alle diese Substanzen sind gewöhnlich nicht erst bei der Brotbereitung zugesetzt, sondern waren schon dem Getreidemehle beigemischt.

Giftige mineralische Substanzen sind Blei, Bleioxyd, herrührend von Mühlsteinen, deren defekte Stellen mit Blei ausgefüllt sind; ferner ist schon mangelhaft aufbewahrte arsenige Säure aus Versehen in Backwaren gelangt oder gar ein absichtlicher Zusatz dieses Giftes aus Rache geschehen. Ein Gehalt an Kupfervitriol oder Zinkvitriol, welche zur Verbesserung des verdorbenen Brotmehles benutzt werden, darf nicht übersehen werden. Geringe Spuren von Kupfer können im Brote vor-

handen sein, da dieses Metall sowohl ein nicht seltener Bestandteil des Getreidemehls ist, als auch durch das in kupfernen Gerätschaften warm gemachte (ammoniakhaltige) Backwasser oder Kleienwasser in das Brot hineingeraten kann. Hat die Untersuchung eines Brotes einen Kupfergehalt von 0,0015 Prozent ergeben, so ist auch ein Kupfervitriolzusatz bei der Brotbereitung wahrscheinlich. Donny fand in sechs Brotsorten als Minimum 0,0007 Prozent, als Maximum 0,0021 Prozent Kupfer. Um das Brot auf Kupferhalt zu prüfen, betupft man eine glatte Schnittfläche des Brotes mit einer dünnen Ferrocyankaliumlösung. Der geringste Gehalt an Kupfersalz würde sich durch eine mehr oder weniger rotbraune Färbung zu erkennen geben. Oder man digeriert circa 20 g des frischen zerriebenen Brotes mit 50 *ccm* eines Gemisches aus 3 *ccm* 25proz. reiner Salzsäure, 35 *ccm* 90proz. Weingeist und 12 *ccm* Wasser eine halbe Stunde, presst dann durch ein Koliertuch aus, filtriert circa 10 *ccm* ab, versetzt diese mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure und stellt einen blanken Zinkstab hinein. Bei Gegenwart von Kupfer findet sich im Verlaufe einer Stunde der eingetauchte Teil des Zinkstabes mit locker ansitzendem schwarzbraunem Kupfer überzogen.

Die Untersuchung oder Analyse des Brotes hat gemeinlich nur den Zweck, ungehörige Substanzen im Brote nachzuweisen, seltener die Bestimmung der Güte oder der Mehlsorte, die zu seiner Bereitung diene. Die Art der Untersuchung kann eine sehr verschiedene sein, je nach den an den Untersuchungschemiker gestellten Fragen; es ist z. B. eine überflüssige Mühe, den Gehalt an Dextrin, Zucker, Proteinstoffen zu bestimmen, wenn nur der Nachweis über die An- und Abwesenheit mineralischer Stoffe oder Gifte gefordert wird. Wird die Ermittlung der Mehlsorte, aus der das Brot gebacken wurde, verlangt, so ist allerdings eine genauere Bestimmung der Bestandteile behufs Vergleichung mit den Mehlanalysen (S. 494 ff.) nötig. Die Fragen, welche bei einer Brotanalyse in Betracht kommen, sind:

1. Ist das Brot ausgebacken oder nicht; wie ist sein Geruch, Geschmack, und wie verhält es sich beim Liegen an der Luft?
2. Ist der Wassergehalt normal?
3. Entspricht der Aschengehalt den normalen Verhältnissen im reinen Getreidebrote?
4. Sind mineralische Zusätze zu dem Brotmehle oder während der Brotbereitung zu dem Teige gemacht aus betrügerischen Motiven oder zum Zwecke der Brotbereitung nach einer bestimmten Methode? Enthält es mineralische Gifte?
5. Enthält das Brot, der Gesundheit nachteilige oder giftige organische Stoffe?
6. Welcher Art ist das Brot? Hat es vegetabilische Zusätze erhalten, welche nicht Getreidemehl sind?

I. Zur Beantwortung der ersten Frage hat man zu prüfen den Geruch und Geschmack, die Porosität und Schwammigkeit der Krume,

Farbe, Härte, Dicke der Rinde; ferner hat man darauf zu achten, ob das Brot durchgebacken oder wasserstriemig ist, oder im Innern grosse Risse und Spalten hat, ob die Krume nach Verlauf von 3 mal 24 Stunden nach dem Backen durch Kneten zwischen den trockenen Fingern sich noch zu einer plastischen Masse umwandeln lässt. Roggenbrot in nicht angeschnittenem Zustande, 2—3 kg schwer, mit nicht zu dicker Kruste, verliert durch Verdunstung bei mittlerer Temperatur (15—18° C) während der ersten 24 Stunden durchschnittlich den $\frac{1}{150}$ Teil seines Gewichts Feuchtigkeit, am zweiten Tage $\frac{1}{250}$, am dritten Tage $\frac{1}{300}$, am vierten Tage $\frac{1}{450}$, am fünften Tage $\frac{1}{600}$, am sechsten Tage $\frac{1}{900}$, am siebenten Tage $\frac{1}{1000}$. Ein 2 kg schweres Rundbrot wog nach 7 Tagen (8 × 24 Stunden) nur noch 1961 g, ein 3320 g schweres Langbrot wog nach 7 Tagen 3250 g, nach 14 Tagen 3190 g. In feuchter Luft wird der Trockenverlust etwas geringer, bei höherer Temperatur grösser sein; trockenes Brot nimmt in feuchter Luft wiederum Feuchtigkeit auf. Die angegebenen Zahlen dienen einigermaßen als Anhalt für Gewichts-differenzen bei Brotlieferungen und Versendungen. Gemengebrot trocknet weit schneller aus oder wird in kurzer Zeit hart. Das Austrocknen und Hartwerden wird durch Beimischungen von Bohnenmehl, Reismehl, Rosskastanienmehl beschleunigt.

II. Bei Verwendung von gutem unverdorbenem Mehl und gut geleiteter, richtiger Backprocedur wird ein Brot mit einem Wassergehalt von 35—45 Prozent erhalten. Die geringere Menge Feuchtigkeit trifft man bei dem Brote, welches schon einige Tage alt ist, und beim Schwarzbrote an, die grössere Menge bei frischem Brote und dem Weissbrote. Da Krume und Rinde einen verschiedenen Wassergehalt aufweisen, so sind zur Ermittlung des Wassergehaltes die oben S. 504 angegebenen Schnitte aus dem Brote zu entnehmen. Die Austrocknung geschieht anfangs im Wasserbade, dann im Glycerinbade bei 110° C.

III. und IV. Die Einäscherung des nach II ausgetrockneten und gröblich zerriebenen Brotes geschieht anfangs bei mässiger Flamme in einer unbedeckten Platinschale, so dass eine langsame Verkohlung erzielt wird; dann erst wird Rotglühhitze angewendet, bis aus der kohligen Masse keine sichtbaren Dämpfe mehr aufsteigen. Diese kohlige Masse wird zerrieben und mit kaltem Wasser angelangt, dann wieder in die Platinschale zurückgebracht und stark geglüht, bis völlige Einäscherung oder wenigstens doch eine nur wenig Kohle enthaltende Masse resultiert. Diese wird nun in den vorhin gesammelten wässrigen Auszug gegeben und mit diesem eingedampft, zur Trockne gebracht und schwach geglüht. Der Glührückstand repräsentiert die Asche des Brotes und wird gewogen, dann in ein Kölbchen gegeben, mit der 16fachen Menge 60proz. Weingeist übergossen, eine Stunde hindurch maceriert, dann auf ein Filter gebracht und nochmals mit gleichviel

60proz. Weingeist*) ausgewaschen. Der Weingeist enthält dann alle vorhandenen Chloride, deren Chlorgehalt quantitativ nach einer der bekannten Methoden bestimmt wird. Die Chlormenge mit 1,648 multipliziert, ergibt die Menge des zugesetzten Kochsalzes, die von der Summe der Asche abgezogen wird, um das Gewicht des eigentlichen Aschengehaltes zu erfahren. Bewegt sich dieser zwischen 0,4—0,6 Prozent vom nicht ausgetrockneten, oder zwischen 0,6—0,9 Prozent des bei 110° ausgetrockneten Brotes, so liegt kaum eine Verfälschung des Brotes mit mineralischen Stoffen vor. Bei einer grösseren Menge von Asche ist dieselbe quantitativ zu untersuchen und ihre Bestandteile mit den Aschenbestandteilen des Mehles (S. 492 ff.) und den daselbst angegebenen Verfälschungsmitteln zu vergleichen. Lag eine Verfälschung mit Karbonaten vor, so wird das Pulver des getrockneten Brotes beim Übergiessen mit verdünnter Schwefelsäure aufbrausen. — Die Asche wird ferner auf Kupfer, Zink und Blei (siehe oben S. 507) untersucht und eventuell deren Menge bestimmt. Man beachte hier, dass diese Metalle in der Asche in reduziertem Zustande vorhanden sein können, und zu ihrer Lösung ein Behandeln der Asche mit verdünnter Salpetersäure erforderlich ist.

Eine Prüfung auf arsenige Säure kann nach der Hagerschen Methode geschehen, indem man verdünnte Schwefelsäure, Zink und einige Krümel des trockenen Brotes in ein langes Cylinderglas giebt und den mit Reagenzpapieren armierten Kork aufsetzt (vergl. Bd. I, S. 734 und 735). Hiermit lässt sich gleichzeitig eine Prüfung auf Phosphor oder Phosphorigsäure verbinden. Behufs quantitativer Bestimmung eines etwaigen Gehaltes an arseniger Säure sind aus dem Brote an verschiedenen Stellen mindestens 3 Schnitte zu entnehmen, jede für sich auszutrocknen, die Trockensubstanz mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes Kaliumnitrat und $\frac{1}{20}$ Natriumkarbonat zu mischen, das Gemisch in kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel einzutragen und dann völlig einzuäschern. Die Vorsicht, Brotproben von verschiedenen Stellen des Laibes hierzu zu verwenden, ist deshalb geboten, weil man schon arsenige Säure an ganz vereinzelter Stellen aufgefunden hat, während der übrige Teil des Brotes arsenfrei war.

Ein Alaunzusatz bei der Brotbereitung ergibt sich zum Teil aus der Aschenanalyse, denn Thonerde ist kein normaler Bestandteil des Getreidemehls und kann in dieses nur zufällig als Verunreinigung der Getreidefrucht mit thonhaltiger Ackererde hineingekommen sein. Eine stattgehabte Verwendung von Alaun geht auch aus einem abnorm hohen Sulfatgehalt (über 1 Prozent SO_3) der Brotasche hervor. Die Thonerde wird aus der Asche mit Kali- oder Natronlauge extrahiert, aus der alkalischen Lösung durch Salmiak ausgefällt und der Niederschlag, aus

*) 16 Teile eines 60proz. Weingeistes lösen ohne Anwendung von Wärme 1 Teil Chlornatrium.

Phosphat und Silikat des Aluminiums bestehend, auf eine der Bd. I, S. 743 u. ff. angegebenen Methoden behandelt, um die Thonerde endlich in wasserfreiem Zustande zu wägen. Ihr Gewicht $\times 9,33 =$ kryst. Kaliumalaun.

Nach Hadon und Carter Moffat soll Alaun enthaltendes Brot, in eine verdünnte Kampescheholzabkochung während 12 Stunden gelegt oder mit Kampescheholztinktur benetzt, eine purpurrote Farbenreaktion geben. Es ist diese Reaktion eine sehr fragliche, denn die Bestandteile des Alauns sind nicht mehr als Alaun im Brote vorhanden und die Thonerde hört als unlösliches Phosphat und Silikat auf, die Farbe der Kampescheholzlösung charakteristisch zu verändern. Der krystallisierte Alaun, welcher im Brote als verbessernder Zusatz vorhanden ist, beträgt übrigens höchstens 0,15 Prozent und giebt bei dieser Verdünnung keine Farbenreaktion mehr. In der Vermischung mit Mehl ist der Alaun noch unzersetzt und giebt dann jene Reaktion. L. A. Buchner sagt darüber: Bei einer jüngst von einer Behörde gewünschten Untersuchung verschiedener Mehlsorten auf eine vermutete Beimengung von Alaun, Gips und Pottasche nahm ich Veranlassung, auch obige Probe zu versuchen. Hierbei überzeugte ich mich, dass, wenn man auf mit dem Finger etwas zusammengedrücktes Mehl, gleichviel ob Weizen- oder Roggenmehl, einen Tropfen einer weingeistigen Auflösung von Kampescheholz-Extrakt fallen lässt, ein bräunlich gelber Fleck entsteht, wenn das Mehl alaunfrei ist. Ist aber dem Mehle Alaunpulver beigemischt, so nimmt der durch diese Tinktur erzeugte Fleck, wenn die Alaunmenge nicht weniger als 1 bis 2 Prozent beträgt, eine graulichblaue oder grauviolette Farbe an. Bei einem Alaungehalt von $\frac{1}{2}$ Prozent war der von der Tinktur bewirkte rötlichgelbe Fleck mit einem blaugrauen Saume umgeben und auf dem Fleck selbst konnte man mittelst der Lupe deutlich blaue Punkte erkennen; bei $\frac{1}{4}$ Prozent Alaunzusatz war der graublaue Rand nicht mehr recht deutlich sichtbar, wohl aber konnten bei aufmerksamer Beobachtung mittelst der Lupe noch einzelne kleine blaue Punkte im gelben Fleck wahrgenommen werden. Meinen Beobachtungen zufolge ist dies die äusserste Grenze der Wahrnehmung eines Zusatzes von Alaun zum Mehl nach dem erwähnten Verfahren.

V. Fremdartige Samen und Früchte die in dem zur Herstellung des Brotmehles dienenden Getreide vorkommen, haben häufig eine Färbung des daraus bereiteten Brotes zur Folge. Der Samen von Ackerklee (*Trifolium arvense* L.) soll dem Brote eine blutrote, der Samen von Acker-Wachtelweizen (*Melampyrum arvense* L.) eine rötliche, bläuliche bis schwarze Farbe, von Roggentrespe (*Bromus secalinus* L.) eine schwarze, von Klappertopfarten (*Rhinanthus hirsutus*, *Rh. Christa-galli* L.) eine schwarzblaue Färbung mitteilen, die jedoch der Gesundheit nicht schädlich sein soll. Der Klappertopfsamen kann in einem Mehle aus nichtgesiebttem Getreide vorkommen. Er soll

das Brot feucht und klebrig machen und ihm einen ekelhaften, süßlichen Geschmack mitteilen. Die violettschwarze Färbung des Brotes soll schon durch 1—2 Prozent Klappertopfsamen im Mehle erzeugt werden. Die Ursache dieser Färbung des Brotes liegt nach H. Ludwig in der Veränderung eines Chromogens jener Samen, welches er mit Rhinantin bezeichnete. — Die Samen sind flügellos, schwer zerreiblich und enthalten, wie Ludwig weiter berichtet, gegen 8 Prozent fettes Öl von grünlicher Farbe und leinöl- oder fischthranartigem Geruche. Beim Erschöpfen der gepulverten Samen mit kochendem Alkohol erhält man eine gelblichgrüne Tinktur, welche beim Verdunsten ein Gemenge von fettem Öl und schiefergrauer, ins Bläuliche und Grünliche schillernder wässriger Lösung hinterlässt. Nach Entfernung des Öles durch Äther bleibt eine trübe Flüssigkeit, aus welcher durch Filtration eine schleimige, bläulichgraue Substanz entfernt werden kann. Die wässrige Lösung färbt sich beim Abdampfen im Wasserbade bläulichgrün. Wenn eine Probe der wässrigen Lösung nach Zusatz von Weingeist und verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird, so nimmt sie eine grünlichblaue bis bläulichgrüne, darauf schmutzig violette, endlich fast schwarze Färbung an. Eine Probe der wässrigen Lösung mit Salzsäure erhitzt, wird rasch geschwärzt und in der Lösung ist Zucker nachweisbar. Die abgeschiedenen Flocken lösen sich nicht in Natronlauge. Essigsäure kann mit der wässrigen Lösung erhitzt werden, ohne eine Veränderung der Farbe zu verursachen. Die zum Sirup eingedampfte wässrige Lösung giebt beim Stehen sternförmig gruppierte Prismen des neuen Stoffes, die durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Das sogenannte Rhinantin bildet nach Ludwig farblose Krystalle von bitterlich süßem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, nicht in Äther; reagiert neutral. Die wässrige Lösung nimmt durch Alkalien eine gelbliche Farbe an, wird durch Eisensalze und Bleisalze nicht verändert, reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, wird durch kalte Salpetersäure, warme Schwefelsäure oder Salzsäure tiefbraun, in beiden letzteren Fällen unter Verbreitung eines nicht unangenehmen Getreidegeruchs. Lässt man kochende Salzsäure einwirken, so scheiden sich schwarzbraune Flocken aus; die davon abfiltrierte Lösung ist schwach bräunlich und reduziert kalische Kupferlösung beim Kochen, enthält mithin Zucker. Konzentrierte Schwefelsäure schwärzt das Rhinantin schon in der Kälte. Die reine wässrige Lösung reduziert alkalische Kupferlösung nicht. Die weingeistige Lösung des Rhinantins wird beim Erwärmen mit Salzsäure intensiv blaugrün. Bei 100° C verliert das Rhinantin 10,7 Proz. Wasser.

Der Gesundheit nicht zuträglich ist das Mehl des Samens der Kornrade (*Agrostemma Githago L.*), über dessen Nachweis bereits S. 250, Bd. II, Anweisung gegeben ist. Auch dieser Samen färbt das Roggenbrot bläulich.

Das Mehl des Mutterkorns (*Secale cornutum*) macht das Brot giftig und ist, wenn der Gehalt des Brotes 3—4 Proz. dieses Pilzes erreicht,

Ursache der sogenannten Kornstaube, Kriebelkrankheit (*Ergotismus*), welche nicht selten einen letalen Ausgang nimmt. Hierüber und über den Nachweis des Mutterkorns ist auf S. 206 und 207, Bd. II, nachzusehen.

Das Mehl der Früchte vom Taumelloch oder Schwindelhafer (*Lolium temulentum* L.), welcher in nassen Jahren besonders wuchert, macht das Brot giftig. Die Wirkung ist hauptsächlich auf Gehirn und Rückenmark gerichtet. Symptome der Vergiftung sind Schwindel, Ohrensausen, Verminderung des Sehvermögens, Zittern der Zunge, Gliederzittern, Delirien, Erbrechen, auch wohl Taubheit, Strangurie, Katharsis. Obgleich man den Taumelloch zu den milderen narkotischen Mitteln zählt und Todesfälle dadurch in den letzten 50 Jahren nicht bekannt geworden sind, so sollen die Epidemien, welche im Jahre 1588 im schlesischen Gebirge, 1709—1737 und 1756 im Helsingland, 1756 im Ostgöthaland, 1817 in verschiedenen Gegenden Deutschlands herrschten, nur Folge des Genusses von Taumelloch enthaltendem Brote gewesen sein. Die Krankheitserscheinungen in diesen Epidemien sollen in Schwindel, Zittern, Angst, in vielen Fällen in Wahnsinn, Lähmungen, Blindheit, Gedächtnisschwäche mit nachfolgendem Tode, in milderen Fällen in Kopfschmerzen, Bangigkeit, tiefem Schlaf, Erbrechen, Geschwülsten bestanden haben. Es ist Sache der Gesundheitspolizei, darüber zu wachen, dass nur gut ausgesiebt und gereinigtes Getreidekorn auf den Markt gebracht und von den Müllern nur ein solches gemahlen werden darf. In einigen Ländern existieren hierüber Verordnungen, in anderen nicht.

Das Taumelloch enthaltende Brot soll eine dunklere Farbe, einen unangenehmen Geruch und bittersüßen scharfen Geschmack haben. Der giftige Bitterstoff in den Taumellochfrüchten wurde von Bley mit Loliin bezeichnet und soll ein schmutzig weisses, in Wasser und Weingeist ziemlich lösliches, aus weingeistiger Lösung durch Äther fällbares Pulver darstellen; dagegen erhielten es Ludwig und Stahl in Form einer zähen, gelben, in Wasser, Weingeist und Ätherweingeist löslichen Masse von bitterem, kratzendem Geschmack, welche sich durch Einwirkung verdünnter Säuren in Glykose und flüchtige Säuren spalten liess.

Verschimmelteres Brot hat sich zuweilen giftig erwiesen und es sind nach dem Genuss desselben Vergiftungen, selbst solche mit letalem Ausgange vorgekommen. Da aber auch häufig verschimmelteres Brot gegessen wird, ohne dass Erkrankungen darauf erfolgen, so muss man annehmen, dass sich mit dem Voranschreiten der Schimmelbildung ausser dem an und für sich harmlosen *Penicillium glaucum* noch andere niedere pflanzliche Organismen auf dem Brote ansiedeln, die dasselbe gesundheitsgefährdend machen. Hier ist allein die mikroskopische Prüfung massgebend. Ein Schimmeln des Brotes erfolgt in feuchten, geschlossenen Räumen, in dumpfen Kellern, wenn es nass wird und nicht schnell wieder

abtrocknet. Die gewöhnlich auf Brot vorkommenden Pilze sind *Penicillium glaucum*, kenntlich an seiner blaugrünlichen Farbe, und *Asco-phora mucedo*, kenntlich an den bei der Reife schwarzen Sporangien. Man hat auch auf dem Brot roten Schimmel (*Oidium aurantiacum*) und den gewöhnlichen Schimmel (*Mucor mucedo*) angetroffen.

VI. Die Art des Brotes ist teils durch die empirische Kenntnis von den verschiedenen Brotarten, teils mittelst des Mikroskopes zu bestimmen und müssen daher die unter Mehl (S. 482 bis 502) gemachten Angaben zu Rate gezogen werden. In der Krume des Brotes existieren immer noch unveränderte Stärkemehlkörnchen, welche ihre Abstammung erkennen lassen. Behufs mikroskopischer Erkennung des Mehles der Leguminosensamen im Brote zerrührt man etwas von der Brotkrume mit einer 8—10proz. Ätzkalilauge und bringt davon auf das Objektglas, wodurch dann der charakteristische Bau der Leguminosensamen besonders gut sichtbar wird.

Konditorwaren und Zuckergebäck werden gewöhnlich mit Hilfe des Ammoniumsdesquikarbonats dargestellt und dazu meist nur feinstes Weizenmehl verwendet. Gemeinlich bieten nur die Farben, womit sie gefärbt oder bemalt sind, ein Objekt der Untersuchung und sind diese hauptsächlich auf Blei, Kupfer und Arsen zu prüfen. Vergl. unter Farben und Pigmente.

Milch der Säugetiere. — Kuhmilch. Die Milch der Säugetiere ist eine emulsionsähnliche Flüssigkeit, die durch eigens dazu gestaltete Drüsen zu gewissen Zeiten von dem tierischen Organismus abgesondert wird. Sie wechselt erheblich in ihrer Zusammensetzung und wird in dieser Hinsicht von den verschiedenartigsten Umständen beeinflusst, in erster Linie von der Art des Tieres, sodann aber auch, bei verschiedenen Tieren derselben Art, von der Individualität, der Art der Ernährung, dem Alter und vorzugsweise auch noch von dem Stadium der Laktationsperiode. Sie kann betrachtet werden als eine Lösung von Milchzucker, Casein und Albumin (Laktoproteinstoffe*), extraktiven Stoffen, Salzen nebst Spuren von Harnstoff, worin sich Fettkörperchen in Form sehr kleiner, unter dem Mikroskop durch einen sehr scharfbegrenzten Rand erkennbarer, farbloser Kügelchen oder Tröpfchen in gleichmässiger Suspension befinden. Durch einen mikrochemischen Versuch kann man sich — indem man etwas verdünnte Essigsäure zu einem mikroskopischen Milchobjekt hinzufügt — leicht überzeugen, dass diese kleinen Tröpfchen mit einer dünnen Proteinstoffhülle umgeben sind, die das Zusammenfließen derselben verhindert. Der Durchmesser dieser Fetttröpfchen schwankt zwischen 0,0016 und 0,01 mm.

*) Die Milch enthält diese beiden Proteinkörper in Form von „Proteïnat“ des Kaliums und Natriums und reagiert infolge dessen gewöhnlich im normalen Zustande schwach alkalisch.

Das spezifische Gewicht der Milch schwankt bei 15° C zwischen 1,029 und 1,033 und beträgt im Durchschnitt 1,0317). Die Milch der verschiedenen Säugetiere enthält:

Kuhmilch (spezifisches Gewicht 1,033, als Minimalgrenze 1,026, als Maximum 1,040) in Prozenten: 83,65 bis 90 Wasser und 10 bis 16,35 Trockensubstanz; unter den letzteren 3 bis 5,5 Milchzucker, 3 bis 5 Casein, 0,3 bis 0,6 Albumin, 2,8 bis 5 Fett, 0,6 bis 0,8 Asche. — Die mittlere Zusammensetzung ergibt 87,25 Prozent Wasser und 12,75 Prozent Trockensubstanz; darunter 3,5 Prozent Fett, 3,5 Casein, 0,4 Albumin, 4,6 Milchzucker, 0,75 Asche.

Haidler fand in der Asche der Milch von verschiedenen Kühen, die er zu 0,49 Prozent ermittelt hatte:

Natron	0,042—0,044	Calciumphosphat	0,241—0,344
Kaliumchlorid	0,144—0,183	Magnesiumphosphat	0,032—0,064
Natriumchlorid	0,024—0,034	Ferriphosphat	0,007—0,097

Die Reaktion der Kuhmilch ist gewöhnlich eine schwach alkalische; bisweilen reagiert sie auch vollkommen neutral und, besonders wenn sie in den Milchdrüsen lange angestaut war, schwach sauer.

Frauenmilch (spezifisches Gewicht 1,030 bis 1,034) enthält in Prozenten: 3,5 bis 6 Milchzucker, 2,5 bis 4 Casein, 0,2 bis 0,35 Albumin, 2 bis 3 Fett, 3 bis 4 Mineralstoffe. Wildenstein fand die Asche der Frauenmilch bestehend aus 10,73 Prozent Natriumchlorid, 26,33 Prozent Kaliumchlorid, 21,44 Prozent Kali in anderer Bindung, 18,78 Prozent Kalkerde, 0,87 Prozent Magnesia, 19 Prozent Phosphorsäure, 0,21 Prozent Ferrisulfat und 2,64 Prozent Schwefelsäure in Form von Sulfaten. Die Frauenmilch reagiert stets alkalisch, sie neigt daher weniger rasch zum Sauerwerden als andere Milch; auch ist sie mehr bläulich und süsser als Kuhmilch.

Ziegenmilch (spezifisches Gewicht ca. 1,036) enthält in Prozenten: 4 bis 5 Milchzucker, 4 bis 6 Casein mit Albumin und 4 bis 5 Fett. Der Geschmack ist fade und süsslich und der Geruch eigenartig (an Bocksgeschmack erinnernd). Bei Ziegen, die auf die Weide geführt werden, ist dieser Geruch weniger ausgeprägt; die Ziegenmilch ist ausserordentlich weiss und etwas dick und koaguliert beim Gerinnen in Klumpen.

Eselsmilch (spezifisches Gewicht 1,025 bis 1,035) enthält in Prozenten: 4,5 bis 7 Milchzucker, 2 bis 2,3 Proteinstoffe und nur 1 bis 1,3 Fett. In der chemischen Zusammensetzung nähert sie sich am meisten der Frauenmilch, doch ist sie weniger konsistent und neigt mehr zum Sauerwerden.

Stutenmilch (spezifisches Gewicht 1,034 bis 1,045) enthält in Prozenten 7 bis 8,5 Milchzucker, 10 bis 15 (?) Proteinstoffe und 5 bis 7 Fett.

Schafmilch (spezifisches Gewicht 1,035 bis 1,041) enthält in Prozenten 4 bis 5,5 Milchzucker, 8 bis 15 Proteinstoffe und 4 bis 10 Fett. Sie erscheint dick und ist von sehr weisser Farbe, hat einen angenehmen Geruch und Geschmack.

Die Milch der ausschliesslichen Karnivoren reagiert im normalen Zustande meist sauer, die der Pflanzenfresser alkalisch, die Frauenmilch stets alkalisch. Beim längeren Stehen, besonders in erhöhter Temperatur, findet selbst bei vollkommenem Abschluss der Luft — wahrscheinlich durch eine Art Gährung — Bildung von Milchsäure statt, die die Proteinstoffe der Milch zum Gerinnen bringt und die gesamte Milch in einen dicken konsistenten Brei verwandelt. Bei aufgekochter Milch findet dieser Milchsäurebildungsprozess, das Sauerwerden, erst nach einiger Zeit statt. Die gleiche Fällung wird auch durch die in der Schleimhaut des Labmagens vom Kalb oder Schwein enthaltene Flüssigkeit hervorgerufen.

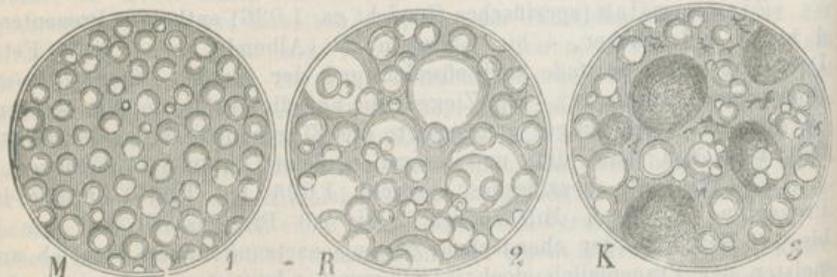
In der Ruhe steigt der grösste Teil der in der Milch suspendierten Fettkügelchen, ihrem spezifischen Gewichte folgend, nach der Oberfläche und bildet hier mit der Milch eine fettreichere Schicht, den Rahm oder die Sahne. Dieser Scheidungsvorgang beginnt schon in der Milchdrüse des Tieres, woher es kommt, dass die am Schluss des Melkens gewonnene Milch stets fettreicher ist.

Zur Zeit der beginnenden Laktation ist die Milch stets reicher an Albumin und weniger reich an Casein; auch der Fett- und Milchzuckergehalt ist geringer. Mit der Laktationsdauer nimmt der Gehalt der Milch an Albumin ab, der an Casein, Fett und Milchzucker dagegen bewegt sich in zunehmender Richtung, bis ein gewisses Normalverhältnis zwischen den einzelnen Bestandteilen erreicht ist. Ausser diesen durch die individuellen Verhältnisse bedingten Veränderungen in der Zusammensetzung hängt die Milch auch sehr wesentlich von der Qualität der Nahrung ab, die während der verschiedenen Laktationsperioden gereicht wird.

Fig. 187.

Fig. 188.

Fig. 189.



M
Kuhmilch,
ca. 500 fache Vergr.

R
Milchrahm,
ca. 500 fache Vergr.

K
Kolostrum,
ca. 300 fache Vergr.

Eigenschaften einer guten Kuhmilch. Gute Kuhmilch ist weiss, mit einem Stich ins Gelbliche oder Bläuliche, sie schmeckt angenehm milde, fühlt sich fett an und giebt beim Erwärmen den charakteristischen Milchgeruch. Sie reagiert im frischen Zustande unter normalen Verhältnissen schwach alkalisch oder höchstens neutral. Beim

Stehen sondert sie sich, wie jede andere Milch, in eine obere, fettreichere und gelbliche Schicht, den Rahm, und in eine darunter befindliche, spezifisch schwerere, mehr mattweiss gefärbte Milch, die nur noch wenig Fett in Suspension enthält. Man nennt die letztere, wenn sie von der Rahmschicht befreit ist, abgenommene oder abgerahmte Milch, während die Milch, bei der noch keine Entfernung der fettreicheren Schicht stattgefunden hat, als ganze Milch bezeichnet zu werden pflegt.

Lässt man Kuhmilch stehen, bis sie infolge der eingetretenen Milchsäurebildung „sauer“ geworden ist, so koaguliert das Casein und veranlasst, dass die ganze Milch zu einem gallertartigen Coagulum erstarrt. Da man die Milch behufs Abnahme der Rahmschicht, des sog. „Abhebens“, 10 bis 20 Stunden stehen lassen muss, so ist in der abgerahmten Milch stets schon etwas Milchsäure enthalten; sie reagiert daher, sofern ihr nicht etwas Natriumkarbonat oder Bikarbonat zugesetzt war, was sehr häufig geschieht, schwach sauer und ist infolge dessen besonders geneigt, beim Aufkochen zu gerinnen oder „zusammenzulaufen“. Wird entweder die in Folge begonnener Säuerung koagulierte Milch zum Kochen erhitzt oder frische Milch mit etwas Kälberlab versetzt, so findet eine vollständige Koagulation statt, das Casein wird käsig, flockig und sondert sich von einer etwas trüben, wässrigen, schwach gelblichgrünen Flüssigkeit, den sog. Molken, die nur noch kleine Mengen von Albumin, die in der Milch enthaltenen Salze und den Milchsucker enthalten.

Als Kolostrum (*Colostrum*) bezeichnet man die etwas dicke, gelbliche Milch, welche die Kühe oder andere Säugetiere in den ersten Tagen nach dem Gebären absondern. Diese Milch schmeckt fade, reagiert deutlich alkalisch und enthält mehr Albumin, aber weniger Casein und Milchsucker als die normale Milch. Sie wirkt gelinde abführend. Die in ihr suspendierten Fettkügelchen erscheinen unter dem Mikroskop weniger scharf begrenzt und von sehr verschiedenen Dimensionen; sie hängen zu Gruppen zusammen, zwischen welchen man einzelne grosse, nicht vollkommen runde Buttermassen mit scheinbar körniger Oberfläche herumschwimmen sieht. Diese sog. Kolostrumkügelchen sammeln sich mit den eigentlichen Fetttropfchen beim Stehen des Kolostrums an der Oberfläche an und bilden eine dunkelgelbe Rahmschicht.

Die frische Milch, der Rahm und die abgenommene Milch weichen nach dem Gesagten in dem Verhältnis der einzelnen Bestandteile wesentlich von einander ab, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

100 Teile	Casein u.					spez. Gew.
	Wasser	Albumin (Proteinstoffe)	Fett	Milchsucker	Asche	
frische Milch	85—89	3,8—6,5	2,5—5	4—5,6	0,4—0,6	1,026—1,038
Rahm	87—90	4—7	5—7	4—5	0,35—0,45	1,025—1,030
abgen. Milch	88—92	2,8—3,6	2—3,5	5—6	0,45—0,75	1,030—1,040

Prüfung der Kuhmilch auf eine stattgefundene Verdünnung mit Wasser oder auf eine Unterschiebung von abgerahmter Milch. Unter allen den vielen Nahrungsmittelfälschungen ist wohl keine so volkstümlich, wenn man so sagen darf, als die des Verschnittes der Kuhmilch mit Wasser oder die Beraubung derselben von einem Teil ihres Fettgehaltes. Häufig werden auch beide Manipulationen gemeinschaftlich zur Ausführung gebracht und zur Verdeckung der durch das Abrahmen eingetretenen Erhöhung des spezifischen Gewichtes ein in entgegengesetztem Sinne wirkender Zusatz von Wasser zur abgerahmten Milch gemacht. Wenngleich das spezifische Gewicht einer Milch an und für sich einen sicheren Schluss in dieser Hinsicht nicht zulässt, so bietet doch die genaue Ermittlung desselben die wesentlichen Anhaltspunkte zur Beurteilung der Milch in dieser Richtung. Es ist, wie schon oben angedeutet, möglich, durch geschickte Vereinigung des Abrahmens mit der Verdünnung durch Wasser eine Milch von dem bei normaler Milch beobachteten spezifischen Gewichte herzustellen, aber nur selten wird der Fälscher in der Lage sein, diese Verhältnisse genau berücksichtigen zu können. Andererseits verrät sich dieser Betrug gewöhnlich schon durch das Äussere der betreffenden Milch; dieselbe wird besonders am Rande bläulichweiss und weniger undurchsichtig als normale Milch, und wenn man sie bis zur Rahmabscheidung stehen lässt und die untere „blaue“ Milch auf ihr spezifisches Gewicht prüft, so wird man finden, dass dieses unter das bekannte Minimum heruntergegangen ist.

Ein äusseres Merkmal einer verdünnten Milch besteht, auch noch darin, dass ein auf den Fingernagel gebrachter Tropfen derselben keine konvexe Oberfläche annimmt, vielmehr das Bestreben zeigt, sich flach auszubreiten.

Die Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Milch kann mit jedem genauen Pyknometer ausgeführt werden. In der Regel bedient man sich eigener für diesen Zweck bestimmter Aräometer, die in verschiedener Ausführung existieren.

Die Dörrfelsche Milchwaage besitzt eine in 20 Grade geteilte Skala. Dieselben entsprechen bei 16° C den folgenden spezifischen Gewichten:

11° einem spez. Gew. von 1,020	16° einem spez. Gew. von 1,030
12° " " " " 1,022	17° " " " " 1,032
13° " " " " 1,024	18° " " " " 1,034
14° " " " " 1,026	19° " " " " 1,036
15° " " " " 1,028	20° " " " " 1,038

Eine Milch, die auf dieser Skala 14° oder weniger anzeigt, wird als mit Wasser verdünnt angesehen, gute Milch zeigt 17° und abgerahmte 18 bis 19°.

Das Chevalliersche Centesimal-Galaktometer ist ein Aräometer mit doppelter Skala, von denen die eine (A) für unentrahmte, die andere (a) für entrahmte Milch bestimmt ist. Der Punkt, bis zu dem

Milch.

(Zu Seite 519)

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
15,5	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8
16,3	16,2	16,4	16,7	16,8	17	17,2	17,4	17,6	17,8
17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20
19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21
20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22
21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23
22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26	26,3
25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27	27,3
26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28	28,3
27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
28,4	28,6	28,8	29	29,3	29,5	29,7	30	30,3	30,6
29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,9
32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36	36,3	36,6	36,9	37,3
35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,7	37,4	37,7	38	38,4
36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

er-
von
ttel-
darf,
ung
beide
Ver-
pezi-
von
sche
ieser
elben
ieser
ickte
eine
ichte
diese
sich
nden
niger
alm-
pezi-
unnte

larin,
vexe
eiten.
edem
sich
dener

skala.
ten:
1,030
1,032
1,034
1,036
1,038
wird
abge-

Aräo-
e, die
dem

Tabelle I.

Korrektionstabelle für ganze (nicht abgerahmte) Milch.

Wärmegrade der Milch.

(S. Seite 319)

Grade der Milchprobe (Lacto-densimetre).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
14	12,9	12,9	12,9	13	13	13,1	13,1	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8	14	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,6	16,8
15	13,9	13,9	13,9	14	14	14,1	14,1	14,1	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8	15	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16	16,2	16,4	16,7	16,8	17	17,2	17,4	17,6	17,8
16	14,9	14,9	14,9	15	15	15,1	15,1	15,1	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8	16	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9
17	15,9	15,9	15,9	16	16	16,1	16,1	16,1	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8	17	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	20
18	16,9	16,9	16,9	17	17	17,1	17,1	17,1	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	18	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	21
19	17,8	17,8	17,8	17,9	17,9	18	18,1	18,1	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	19	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	22
20	18,7	18,7	18,7	18,8	18,8	18,9	19	19	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	23
21	19,6	19,6	19,7	19,7	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21	21,2	21,4	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1
22	20,6	20,6	20,7	20,7	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22	22,2	22,4	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,2
23	21,5	21,5	21,6	21,7	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23	23,2	23,4	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25,1	25,3	25,5	25,7	26	26,3
24	22,4	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24	24,2	24,4	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26,1	26,3	26,5	26,7	27	27,3
25	23,3	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,8	23,9	24	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25	25,2	25,4	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	28	28,3
26	24,3	24,3	24,4	24,5	24,6	24,7	24,8	24,9	25	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26	26,2	26,4	26,6	26,8	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,5
27	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,7	25,8	25,9	26	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,3	29,5	29,7	30	30,3	30,6
28	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,7	26,8	26,9	27	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	30,4	30,6	30,8	31,1	31,4	31,7
29	27	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,7	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,5	31,7	31,9	32,2	32,5	32,8
30	27,9	28	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,7	28,8	29	29,2	29,4	29,6	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,9
31	28,8	28,9	29	29,1	29,2	29,3	29,5	29,6	29,7	29,8	30	30,2	30,4	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,7	32	32,3	32,5	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	35,1
32	29,7	29,8	29,9	30	30,1	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,7	33	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	34,7	34,9	35,2	35,5	35,8	36,2
33	30,6	30,7	30,8	30,9	31	31,2	31,3	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,7	34	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	35,8	36	36,3	36,6	36,9	37,3
34	31,5	31,6	31,7	31,8	31,9	32,1	32,2	32,3	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8	34	34,2	34,4	34,7	35	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,8	37,1	37,4	37,7	38	38,4
35	32,4	32,5	32,6	32,7	32,8	33	33,1	33,2	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,7	35	35,2	35,4	35,7	36	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	37,8	38,1	38,4	38,7	39,1	39,5

Tabelle II.

Korrektionstabelle für abgerahmte (blaue) Milch.

Wärmegrade der Milch.

Grade der Milchprobe (Lacto-Densimeter).

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
18	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,3	17,3	17,3	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
19	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	18,3	18,3	18,3	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
20	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
21	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2	20,3	20,3	20,3	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,4	23,5	23,7
22	21,1	21,1	22,1	21,1	21,2	21,3	21,3	21,3	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
23	22	22	22	22	22,1	22,2	22,3	22,3	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
24	22,9	22,9	22,9	22,9	23	23,1	23,2	23,2	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9	24	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
25	23,8	23,8	23,8	23,8	23,9	24	24,1	24,1	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
26	24,8	24,8	24,8	24,8	24,9	25	25,1	25,1	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,8
27	25,8	25,8	25,8	25,8	25,9	26	26,1	26,1	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
28	26,8	26,8	26,8	26,8	26,9	27	27,1	27,1	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31
29	27,8	27,8	27,8	27,8	27,9	28	28,1	28,1	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32
30	28,7	28,7	28,7	28,7	28,8	28,9	29	29	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33
31	29,7	29,7	29,7	29,7	29,8	29,9	30	30	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31	31,2	31,4	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
32	30,7	30,7	30,7	30,7	30,8	30,9	31	31	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32	32,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35	35,2
33	31,7	31,7	31,7	31,7	31,8	31,9	32	32	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
34	32,6	32,6	32,6	32,7	32,8	32,9	32,9	33	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8	34	34,2	34,4	34,6	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4
35	33,5	33,5	33,5	33,6	33,7	33,9	33,8	33,9	34	34,1	34,2	34,3	34,4	34,5	34,8	35	35,2	35,4	35,6	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38	38,3	38,5
36	34,4	34,4	34,5	34,6	34,7	34,8	34,8	34,9	35	35,1	35,2	35,3	35,4	35,5	35,8	36	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
37	35,3	35,4	35,5	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36	36,1	36,2	36,3	36,4	36,5	36,8	37	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
38	36,2	36,3	36,4	36,5	36,6	36,7	36,8	36,9	37	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,8	38	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41	41,3	41,6	41,9
39	37,1	37,2	37,3	37,4	37,5	37,6	37,7	37,8	37,9	38	38,2	38,3	38,4	38,5	38,8	39	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43
40	38	38,1	38,2	38,3	38,4	38,5	38,6	38,7	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39,6	40	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

1.

	22	23	24	25	26	27	28	29	30
,9	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
,9	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
,9	21,1	21,3	21,5	21,7	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
,9	22,1	22,3	22,5	22,7	22,9	23,1	23,4	23,5	23,7
,9	23,1	23,3	23,5	23,7	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
,9	24,1	24,3	24,5	24,7	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
,9	25,1	25,3	25,5	25,7	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
,9	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7
	27,2	27,4	27,6	27,8	28	28,2	28,4	28,6	28,8
,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	31
,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	32
,1	31,3	31,5	31,7	31,9	32,1	32,3	32,5	32,7	33
,2	32,4	32,6	32,8	33	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,3	34,5	34,7	35	35,2
,2	34,4	34,6	34,9	35,2	35,4	35,6	35,8	36,1	36,3
,2	35,4	35,6	35,9	36,2	36,4	36,7	36,9	37,2	37,4
,2	36,4	36,6	36,9	37,2	37,4	37,7	38	38,3	38,5
,3	37,5	37,7	38	38,3	38,5	38,8	39,1	39,4	39,7
,4	38,6	38,8	39,1	39,4	39,6	39,9	40,2	40,5	40,8
,4	39,7	39,9	40,2	40,5	40,7	41	41,3	41,6	41,9
,4	40,7	41	41,3	41,6	41,8	42,1	42,4	42,7	43
,4	41,7	42	42,3	42,6	42,9	43,2	43,5	43,8	44,1

das
ist m
1 Pro
angie
Wass

der K
den s
das d
zur A
Das s
lich 1
0,003
Wass
sehr
findet
einge
sich
die T
der v

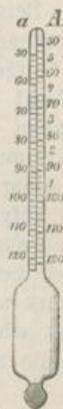
Milch
erhöb
Gala
beruh
den d
in de
hängt
der P
chen
mit E
oder
des J
röhre
chen
und
dient
Hand
bequ
beob
Gewi
gesch
Hohl
nur
Der

das Instrument in unverfälschter normaler Milch einsinkt, ist mit 100⁰ bezeichnet und jeder Grad entspricht bei 15⁰ C 1 Prozent solcher Milch, so dass z. B. eine Milch, die 70⁰ anzeigt, als ein Gemisch von 70 Teilen Milch und 30 Teilen Wasser zu betrachten ist.

Die weiteste Verbreitung und allgemeine Anwendung bei der Kontrolle der Marktmilch hat das Quevennesche Laktodensimeter gefunden. Auch dieses ist ein Skalenaräometer, das die spezifischen Gewichte von 1,014 bis 1,042 anzeigt und zur Abkürzung nur mit den Bruchzahlen 14 bis 42 berechnet ist. Das spezifische Gewicht der reinen Milch beträgt durchschnittlich 1,031, das der abgerahmten 1,033. Eine Differenz von 0,003 in dem spezifischen Gewicht entspricht etwa je einem Wasserzusatz von 10 Prozent. — Da das spezifische Gewicht sehr von der Temperatur der Milch beeinflusst wird, so findet sich meistens ein Thermometer in das Laktodensimeter eingeschmolzen; andernfalls ist die Temperatur der Milch für sich zu ermitteln und das abgelesene spezifische Gewicht auf die Temperatur von 15⁰ C $\frac{2}{3}$ zu korrigieren, was sich mittelst der vorstehenden Tabellen bewerkstelligen lässt.

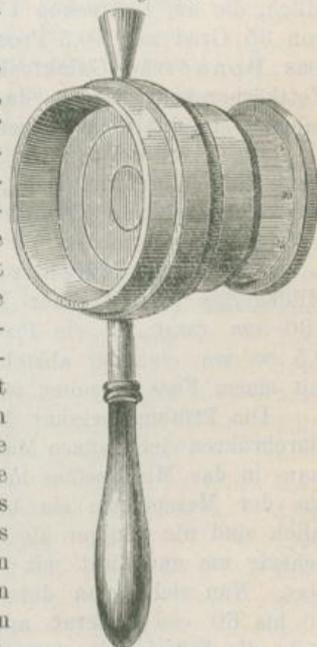
Die Brauchbarkeit der Aräometer als Milchprober ist eine begrenzte, sie wird erhöht durch den gleichzeitigen Gebrauch des Galaktoskops von Donné. Dies Instrument beruht auf dem Grade von Durchsichtigkeit, den die Milch zeigt und der von der Menge der in der Milch suspendierten Fettkörperchen abhängig ist. Es besteht aus zwei kurzen, ineinander passenden, durch zwei parallele Glasplättchen geschlossenen Röhren, von denen die innere mit Hilfe einer Mikrometerschraube verlängert oder verkürzt werden kann. Am oberen Teile des Instruments befindet sich eine Trichter- röhre, die mit dem durch die beiden Glasplättchen abgeschlossenen Raume kommuniziert und zur Einfüllung der zu prüfenden Milch dient. Am gegenüberstehenden Teile ist eine Handhabe angebracht, um dem Instrumente bequem die gewünschte Richtung gegen das beobachtende Auge geben zu können. Das Gewinde der Mikrometerschraube ist so fein geschnitten, dass eine ganze Umdrehung den Hohlraum zwischen den zwei Glasplättchen nur um $\frac{1}{2}$ mm verkürzt oder verlängert. Der Umfassungsring des Okulars ist in fünf-

Fig. 190.



Chevalliers Centesimal-Galaktometer.

Fig. 191.



Galaktoskop von Donné.

zig gleiche Teile geteilt, so dass eine Verschiebung um einen Teilstrich jeweils 0,01 mm Rohrlänge bedeutet.

Beim Gebrauch füllt man das Instrument durch die Trichterröhre mit der betreffenden Milch und bringt dasselbe in einem dunklen Raume zwischen das Auge und eine brennende Kerze, die 1 Meter von dem Instrumente entfernt aufgestellt ist. Nun dreht man unter beständigem Hindurchschauen den graduierten Ring so lange, bis man das Licht nicht mehr wahrnimmt. Bei einer fettarmen Milch wird man hierzu eine längere, bei einer fettreicheren Milch eine kürzere Flüssigkeitssäule gebrauchen. Das aufgesetzte Trichterrohr hat hierbei den Zweck, das Milchquantum so auszugleichen, dass der Raum zwischen den zwei Plättchen stets mit Milch gefüllt bleibt. Aus der stattgehabten Drehung der Okularscheibe erfährt man die Länge der Milchsicht, die ihrerseits wieder dazu benutzt wird, um den Fettgehalt der Milch auf einer dafür aufgestellten Tabelle abzulesen. Es zeigen

15 bis 20	Grade	eine	aussergewöhnlich	fettreiche
20	"	25	"	sehr gute
25	"	30	"	gute
30	"	35	"	gewöhnliche
35	"	40	"	schlechte Milch an.

Wie aus vergleichenden Versuchen hervorgegangen ist, enthielt eine Milch, die am Laktoskop 15 Grad anzeigte, 14,3 Prozent, eine solche von 35 Grad nur 10,5 Prozent feste Substanz (Verdampfungsrückstand). Das Donnésche Galaktoskop ist, obgleich es die Verminderung der Fettkörperchen, wie sie durch Verdünnen mit Wasser oder durch Abrahmen eintritt, nicht sicher erkennen lässt, ein bequemes Instrument.

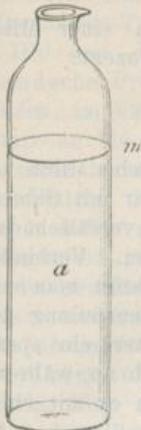
Dr. Alfred Vogel in München hat, da das Donnésche Instrument, wenn es fein gearbeitet ist, sehr kostspielig ist, eine auf dem gleichen Prinzipie beruhende Milchprobe aufgestellt, die jedoch drei verschiedene Vorrichtungen erfordert.

Vogelsche Milchprobe. Zu ihrer Ausführung gehören: 1. ein Milchgefäß (*a*) mit einer Marke (*m*), bis zu welchem dasselbe genau 100 *ccm* fasst; 2. ein Probeglas (*o v o*), ein durch zwei parallele, 0,5 *cm* von einander abstehende Glasplatten begrenztes Hohlgefäß, das mit einem Fuss versehen ist; 3. eine in 0,5 *ccm* geteilte Messpipette.

Die Prüfung beginnt damit, dass man die Milch, durch kräftiges Durchrühren der ganzen Masse nach gleichmässig macht. Alsdann giebt man in das Mischgefäß bis zur Marke destilliertes Wasser und fügt aus der Messpipette ein bestimmtes Volumen (bei gewöhnlicher Kuhmilch sind nie weniger als 3 *ccm* erforderlich) der Milch hinzu, schüttelt gehörig um und füllt mit dieser Mischung das parallelwandige Probeglas. Nun sieht man durch diese Flüssigkeitsschicht nach einer etwa 30 bis 60 *cm* entfernt aufgestellten Flamme einer Stearinkerze und giebt die Flüssigkeit, wenn die Flammenumrisse noch deutlich zu erkennen sind, in das Mischgefäß zurück, um ihr einen erneuten Milch-

zusatz zu machen. Diesen setzt man so lange fort, bis die Flüssigkeitsschicht so undurchsichtig geworden ist, dass man die Umrise des Lichtkegels nicht mehr deutlich wahrnehmen kann.

Fig. 192.



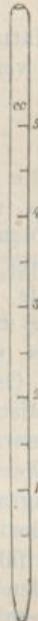
Mischgefäß.

Fig. 193.



Probeglas zu Vogel's Milchprobe.

Fig. 194.



Pipette.

Man wiederholt den Versuch noch einmal, um den Endpunkt etwas genauer erkennen zu können addiert die einzelnen Milchezsätze und liest den entsprechenden Fett- oder Buttergehalt auf der nebenstehenden Tabelle ab. Die Probe muss in einem gegen den Zutritt des äusseren Lichtes geschützten Orte vorgenommen werden und leidet ebenfalls an den der Donnéschen Methode anhaftenden Mängeln; das Donnésche Instrument kann von jedem Laien gehandhabt werden, während die Vogelsche Milchprobe Übung und Sachverständnis voraussetzt.

In der Vogel- schen Probe ver- brauchte Milch	ent- spre- chen Proz.	Fettge- halt in Proz.	In der Vogel- schen Probe ver- brauchte Milch	ent- spre- chen Proz.	Fettge- halt in Proz.	In der Vogel- schen Probe ver- brauchte Milch	ent- spre- chen Proz.	Fettge- halt in Proz.
1 ccm	23,43	7,5	7,5 ccm	3,32	18	18 ccm	1,52	
1,5 "	15,46	8,0	8,0 "	3,13	19	19 "	1,45	
2,0 "	11,83	8,5	8,5 "	2,96	20	20 "	1,39	
2,5 "	9,51	9,0	9,0 "	2,80	22	22 "	1,28	
3,0 "	7,96	9,5	9,5 "	2,77	24	24 "	1,19	
3,5 "	6,86	10,0	10,0 "	2,55	26	26 "	1,12	
4,0 "	6,03	11	11 "	2,43	28	28 "	1,06	
4,5 "	5,38	12	12 "	2,16	30	30 "	1,00	
5,0 "	4,87	13	13 "	2,01	35	35 "	0,89	
5,5 "	4,45	14	14 "	1,88	40	40 "	0,81	
6,0 "	4,09	15	15 "	1,78	45	45 "	0,74	
6,5 "	3,80	16	16 "	1,68	50	50 "	0,69	
7,0 "	3,54	17	17 "	1,60				

Die vorstehenden Prozentzahlen berechnen sich (nach Prof. Dr. Seidel) nach der durch den Versuch gefundenen Formel (M = die Anzahl der verbrauchten *ccm* Milch):

$$x = \frac{23,2}{M} + 0,23$$

Hätte man z. B. bis zur Beendigung der Probe von einer Milch 4 *ccm* verbraucht, so berechnet sich der Fettgehalt in Prozent:

$$x = \frac{23,2}{4} + 0,23 = 6,03 \text{ Prozent.}$$

Die optischen Milchproben lassen sich nur für solche Milch anwenden, die weder aufgekocht, noch abgerahmt oder gar mit Samen- oder Ölemulsionen und anderen laktescierenden Substanzen verfälscht ist. Letzteres dürfte übrigens nur äusserst selten vorkommen. Verbindet man die optische Probe mit der aräometrischen, so gelangt man unstreitig zu einem rasch auszuführenden Verfahren zur Beurteilung des Wertes einer Milch. Zeigt beispielsweise das Aräometer ein spezifisches Gewicht von 1,028, also eine gute, fettreiche Milch an, während die optische Probe geringere Resultate ergibt, so hat man es mit einer nicht normalen Milch zu thun.

Die sogenannten Rahmmesser, Cremometer, hätten für die Prüfung der Milch eine viel grössere Bedeutung, wenn sie, worauf es beim Milchverkauf hauptsächlich ankommt, rascher zu einem Resultat führen würden. Die zur Beschleunigung der Rahmabsonderung bisweilen vorgeschlagenen Zusätze von Salzen, Alkalibikarbonaten, Weingeist etc. haben kein befriedigendes Resultat ergeben.

Chevalliers Cremometer ist ein 14 *cm* hohes und 3,8 *cm* weites Cylindergefäss mit einer Centesimaleinteilung. In diesem Gefässe lässt man die zu prüfende Milch, der man etwas Natriumbikarbonat zugesetzt hat, 24 Stunden stehen und liest dann die von der Rahmschicht eingenommenen Teilstriche an der Skala ab. Eine gute Milch giebt eine mindestens 10 volumprozentige Rahmschicht und 40 *ccm* Rahm entsprechen 40 *g* Butter.

Das Laktobutyrometer von Marchand, das von Salleron und Mehn modifiziert wurde, gründet sich darauf, dass man der Milch den Fettgehalt durch Ausschütteln mit weingeisthaltigem Äther vollkommen entziehen und aus der ätherischen Lösung durch weiteren Alkoholzusatz wieder nahezu vollkommen zur Abscheidung bringen kann. Es besteht im wesentlichen aus einem überall 11 *mm* weiten und etwa 37 *cm* langen, am einen Ende zugeschmolzenen Glasrohr, an dem sich drei Marken für je 10 *ccm* und ausserdem an der obersten Marke noch eine kurze, in $\frac{1}{10}$ *ccm* geteilte Skala befindet. Die Röhre wird bis zum ersten Teilstrich mit der zu prüfenden Milch, von da bis zum zweiten mit offizinellem Äther beschickt, durch kräftiges Schütteln Lösung bewirkt, die dritte Abteilung dann mit Alkohol

von 92 Volum Prozent bis exakt zur Marke gefüllt und das Rohr zur Beschleunigung der Scheidung in Wasser von 39° C gestellt. Je grösser der Fettgehalt, um so länger ist die oben stehende Schicht von ätherhaltigem Fett. Auf einer von F. Schmidt und B. Tollens aufgestellten Tabelle kann man ablesen, wie viel g Fett in 100 *ccm* der Milch enthalten waren. Die Marchandsche Probe lässt sich für Marktzwecke nicht verwenden, im übrigen können die damit gewonnenen Resultate an die auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten nicht heranreichen.

Mitteltst der bis jetzt angeführten Methoden oder Proben kann man, und zwar ohne spezielle chemische Fertigkeiten zu besitzen, in kurzer Zeit Anhaltspunkte für die oberflächliche Beurteilung einer Milch gewinnen. Sichere und ganz bestimmte Resultate erhält man nur durch die eigentliche chemische Untersuchung derselben.

Chemische Untersuchung der Milch, speziell der Kuhmilch. Zur genauen Untersuchung der Milch eines Tieres ist das Euter desselben morgens, mittags und abends vollkommen auszumelken, jede dabei gewonnene Milchmenge gut durchmischt sofort der Untersuchung zu unterziehen und aus den drei erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen. Auf ihr Verhalten gegen Pflanzenfarben kann die Milch nur unmittelbar nach dem Melken geprüft werden. Hat die Prüfung zum Zweck, zu ermitteln, ob die Milch verdorben oder ob sie natürliche bezw. pathologische Veränderungen erfahren oder ob eine Verfälschung oder Verdünnung stattgefunden hat, so muss man in allen Fällen in erster Linie die durch Schütteln gut gemischte Milch sofort auf ihre Reaktion prüfen. Die weiter damit auszuführenden Prüfungen sind folgende:

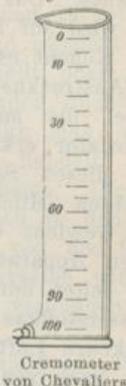
1. Ermittlung des spezifischen Gewichtes mittelst des Pyknometers, wodurch man viel genauere Zahlen erhält, als bei der Bestimmung mittelst des Aräometers.

2. Mikroskopische Prüfung der Milch. Sie bezweckt die Erkennung der normalen Beschaffenheit der Milch, eines etwaigen Gehaltes an Kolostrum, Eiter, Blut oder organisierter mikroskopischer Gebilde des Pflanzen- und Tierreichs.

3. Aufkochen der neutralen oder alkalisch gemachten Milch. Hierbei giebt sich Eieralbumin als ein sich abscheidendes Gerinnsel zu erkennen.

4. Bestimmung des Gesamtgehaltes an festen Bestandteilen. (Trockensubstanzermittlung.) Dieselbe wird ausgeführt, indem man etwa bis 5 g der Milch in einer flachen Glasschale von einem genau gewogenen Quantum frischen geglühten Seesandes aufsaugen lässt und damit im Luftbade bei 100° bis zur Gewichtskonstanz aus-

Fig. 195.



Cremometer
von Chevaliers

trocknet. Das Mehrgewicht entspricht der Trockensubstanz der Milch und wird auf Prozente berechnet.

Kommt es auf sehr grosse Genauigkeit an, so bewerkstelligt man das Austrocknen mit Seesand in einer sogenannten Liebigschen Trocknröhre, die man zu $\frac{1}{3}$ ihres Inhaltes mit frisch geglühtem, im Exsiccator erkaltetem Seesand gefüllt und samt diesem gewogen hat. Auf diesen Sand lässt man alsdann 5 bis 10 *ccm* der gut durchmischten Milch durch den weiteren Schenkel fließen und ermittelt das Gewicht derselben genau. Den so beschickten und genau gewogenen Apparat erwärmt man nun im Wasser- oder Luftbade auf 100^o und leitet durch den dünneren Schenkel einen Strom von trockenem Wasserstoffgas, bis das Gewicht des Apparates nach dem Erkalten im trockenen Luftstrom konstant bleibt.

Nach von Baumhauers Untersuchungen kann man auf eine Verfälschung der Milch mit Wasser schliessen, wenn die Trockensubstanz weniger als 10,5 Prozent beträgt. Der Minimalgehalt an Butter wäre dementsprechend auf 2,2 Prozent zu normieren und jede Milch als entrahmt anzusehen, bei welcher das Gewicht der Butter weniger als 20 Prozent der Trockensubstanz beträgt. Baumhauer teilt nachstehende Analysen von direkt gemolkener Milch unter Angabe der Fütterungsart der betreffenden Kuh mit:

Januarmilch:	Trockensubstanz.	Prozentgehalt an Butter	Milchzucker u. andere lösliche Stoffe	Casein u. andere unlösliche Stoffe	Mineralstoffe besonders
Beste Milch. — Futter: Heu, Rüben, Leinkuchen und Küchenabfall. Vor fünf Wochen gekalbt	13,7	4,3	6,1	3,3	0,7
Sehr gute Milch. — Futter: Heu, Möhren, Rüben und Schlempe. Vor vier Wochen gekalbt	12,6	4,0	5,8	2,8	0,7
Desgl. — Futter: Heu, Stroh, Rübenkraut und eine warme Suppe von Kartoffeln und Rapskuchen	12,3	3,7	5,1	3,5	0,8
Geringere Milch. — Futter: Rüben, Stroh und Bohnen	11,0	2,8	5,9	2,3	0,7
Desgl. — Futter: Heu	10,5	3,0	5,2	2,2	0,6
Desgl. — Futter: Heu, Hafer, Haferstroh, Runkelrüben u. Rapskuchen					
Im November gekalbt	10,5	2,1	5,9	2,4	0,7
Durchschnitt	11,8	2,8	5,7	3,3	0,7
Sommermilch von Weidevieh:					
Beste: im August	12,0	4,6			
„ „ September	12,9	4,0			
„ „ Juli	11,6	4,0			
„ „ Juni	12,4	2,7			
Durchschnitt	11,9	3,2			

5. Die Bestimmung des Fettgehaltes wird in der Regel mit dem bei der Ermittlung der Trockensubstanz hinterbleibenden Rückstande ausgeführt, indem man denselben mit Äther erschöpfend auszieht und entweder den dabei stattfindenden Gewichtsverlust feststellt oder auch direkt den beim Verdunsten des Ätherauszuges verbleibenden Rückstand auf die Wage bringt. Zur Extrahierung des Fettes kann man, wenn es sich um die Ermittlung durch den Gewichtsverlust handelt, auch reinen Petroleumäther (von 40 bis 50° Siedepunkt) nehmen. Die Erschöpfung des Rückstandes durch Äther wird am besten in dem bekannten Soxleth'schen Ätherextraktionsapparat, wie er von den Glaswarenhandlungen fertig geliefert wird, vorgenommen; derselbe wird in geeigneter Weise mit einem aufgesetzten Rückflusskühler verbunden und im Wasserbade erwärmt.

6. Bestimmung des Casein- und Albumingehaltes. Wenn es nur auf Bestimmung der Summe der in der Milch enthaltenen Albuminate*) ankommt, so erwärmt man 100 g Milch, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, mit Kälberlab bis auf 40—50° C, bis Koagulation stattgefunden hat. Das abgeschiedene Casein sammelt man in einem tarierten Filter, wäscht es zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit Äther aus, trocknet es, zuletzt bei 110° C, und wägt es. Das Filtrat wird mit 8—10 Tropfen 25proz. Essigsäure sauer gemacht, aufgeköcht und das hierbei im geronnenen Zustande abgeschiedene Albumin gesammelt, gewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen. Das hier zuletzt gesammelte Filtrat enthält (neben dem Laktoprotein Millons und Commailles) den Milchzucker. Hoppe-Seyler empfiehlt folgende Prozedur: Von der zu untersuchenden umgeschüttelten Milch verdünnt man ein gewisses Quantum (20 ccm) mit der 20fachen Menge Wasser, versetzt dann tropfenweise mit sehr verdünnter Essigsäure, bis sich ein flockiger Niederschlag zu zeigen beginnt, leitet 15—30 Minuten hindurch einen Strom Kohlensäuregas hinein und lässt dann 1—2 Tage stehen. Es setzt sich dann das Casein samt Butter ab, und die Flüssigkeit wird klar und leicht filtrierbar. Man sammelt nun den Niederschlag auf einem tarierten Filter, wäscht ihn entweder mit Wasser aus, um ihn bei 110° zu trocknen und zu wägen, oder man wäscht ihn behufs Entziehung der Butter erst mit Weingeist, dann mit Äther etc. Das vom Caseinniederschlage gesammelte wässrige Filtrat erhitzt man zum Kochen, sammelt abgeschiedenes Albumin in einem tarierten Filter und reserviert das Filtrat zur Bestimmung des Milchzuckers.

Ritthausen hat ein Verfahren zur Ermittlung des Gesamtgehaltes

*) Casein und Albumin der Milch benennt man zuweilen „Laktoproteinstoffe“. Laktoprotein nennen übrigens Millon und Commaille ein in der Milch vorhandenes Albuminat, welches beim Kochen nicht koaguliert, auch weder durch Salpetersäure, noch Sublimat, noch Essigsäure koaguliert, aber durch Quecksilberoxydnitrat gefällt wird. Kuhmilch enthält circa 0,2 Prozent dieses Laktoproteins.

an Proteinstoffen angegeben, das auf der Abscheidung derselben durch frisch gefälltes Cuprihydrat beruht. Man verdünnt 10 *ccm* der Milch auf 200 *ccm* und setzt 5 *ccm* einer Cuprisulfatlösung hinzu, die im *l* genau 63,5 *g* chemisch reines Cuprisulfat enthält. Alsdann fügt man zur bequemen Erkennung des Neutralitätszustandes der Mischung einige Tropfen Phenolphthaleinlösung bei und tröpfelt so lange Normal-Kalilauge dazu, bis die beim Einfallen eines Tropfens auftretende Rotfärbung eben noch verschwindet, die Flüssigkeit also eher eine Spur sauer, als im geringsten alkalisch reagiert. In diesem Falle findet eine vollkommene Abscheidung des aus Kupferoxyd und Proteinstoffen bestehenden Niederschlages statt und man erhält eine Flüssigkeit, die gut absitzt und sich leicht filtrieren lässt. Hatte man von der Kalilauge nur eine geringe Spur zu viel zugesetzt, so löst diese etwas von dem Kupferoxydalbuminat und die Flüssigkeit ist nur äusserst schwierig filtrabel. Bei richtig geleiteter Arbeit gelingt es sehr gut, den entstandenen Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln; man wäscht ihn anfangs mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und schliesslich behufs vollkommener Entziehung des Fettes mit Äther aus, um ihn — bei 125° getrocknet — zu wägen. Beim Verbrennen dieses Rückstandes bleibt das Kupferoxyd zurück und die Differenz zwischen Asche und getrocknetem Niederschlag giebt die Menge der Proteinstoffen an, die in dem in Arbeit genommenen Milchquantum enthalten waren.

Ein abnormer Albumingehalt (incl. Laktoprotein) ist im allgemeinen ein Beweis, dass die Milch von einer kranken Kuh herrührt. Girardin gab folgende vergleichende Übersicht:

	Butter	Casein	Albumin	Zucker	Salze	Wasser	
Normale Kuhmilch	5,50	4,62	0,34	3,24		86,30	Proz.
	5,02	4,95	0,38	4,57		85,08	"
	4,32	3,30	0,47	3,80		88,11	"
	2,48	6,14	0,32	5,00		86,06	"
Krankhafte "	0,07	0,48	8,90	0,20		90,35	"
	0,05	0,24	10,68	0,50		88,53	"
	0,58	1,76	6,80	1,72		89,13	"
	0,10	0,44	7,42	0,47		91,57	"
Nach der Genesung	0,86	5,56	0,32	4,54		88,72	"
	2,57	5,56	0,39	3,93		87,55	"

Die Milch tuberkulöser (an Perlsucht, Tuberculosis etc. leidender) Kühe enthält mehr Albumin, als diejenige gesunder Tiere; ich fand 2,3 — 2,8 — 1,8 Albumin. Da diese Milch als Nahrung genossen wiederum Tuberculosis erzeugt, so ist sie als eine gesundheitsschädliche zu erachten. Gerlach empfiehlt in dieser Beziehung der Sanitätspolizei als beachtungswerte Grundsätze:

a) Auf Verminderung, resp. Ausrottung der Perlsucht bei dem Rindvieh muss nachdrücklich gehalten werden.

Immer schon lag dies im ökonomischen Interesse der Landwirte, nach der heutigen Erkenntnis liegt es aber auch im Sanitätsinteresse.

Möglich ist dies, weil die Perlsucht gewöhnlich angeerbt oder mit der Milch angefütert wird. Die Erblichkeit kennt man längst, beachtet sie aber trotzdem bei der Züchtung sehr wenig; die zweite Ursache haben wir aus den Versuchen kennen gelernt. Beide Ursachen machen die Thatsachen erklärlich: 1) dass die Perlsucht eine Familien- und Herdekrankheit ist; dass sie, sobald sie in einer Viehherde aufgetaucht ist, von Jahr zu Jahr zunimmt, wenn aus derselben zugezüchtet wird, und nach einer Reihe von Generationen schliesslich jedes Rind der Herde an Perlsucht leidet; 2) dass es Ställe und grosse Herden giebt, wo die Perlsucht ganz unbekannt ist; dass es Rinderfamilien giebt, die rein sind, und dass ganze Rinderherden rein gehalten werden können. Diese Thatsachen weisen darauf hin, wie ausser der Vererbung und der Infizierung mit Milch kaum noch eine andere Ursache in Betracht kommt. „Stammbücher anlegen, aus gesunden Familien züchten und nur aus diesen die Milch als Nahrungsmittel für die Zuchtkälber zu verwenden, das sind die Grundbedingungen, um die Perlsucht aus den Viehställen zu verbannen.“

b) Das Fleisch von perlsüchtigen Rindern muss von der menschlichen Nahrung wieder ausgeschlossen werden, wie es ehemals geschehen ist. Unter allen Umständen darf der Genuss dieses Fleisches in rohem Zustande nicht mehr gestattet werden. Das ist wieder ein Grund mehr zur Errichtung der Schlachthäuser, die vom sanitäts-polizeilichen Standpunkte aus unentbehrlich geworden sind; wo sie trotzdem noch nicht bestehen, macht sich das Sanitätswesen einer schwerer Unterlassungsünde schuldig.

c) Die Kühe dürfen fortan nicht mehr als Amme dienen, wenn ihr Gesundheitszustand nicht festgestellt ist. Die Perlsucht ist aber leider erst erkennbar, wenn sie einen gewissen Grad erreicht hat, deshalb wird es immer an Sicherheit fehlen, wenn nicht die Abstammung aus Herden festgestellt werden kann, in denen die Perlsucht fremd ist.

Ziegen leiden nach den bisherigen Erfahrungen nicht an Perlsucht, sie sind deshalb bessere Ammen.

d) Die Milchkur, das methodische Trinken der rohen Milch, womöglich warm von der Kuh, darf nur noch stattfinden, wenn man sich von dem Nichtvorhandensein der Perlsucht überzeugen kann.

Was von der Milch schwindsüchtiger Kühe nachgewiesen ist, lässt sich natürlich von der Milch schwindsüchtiger Mütter präsumieren.

7. Bestimmung des Milchzuckergehaltes. Bei der vorbermerkten Bestimmung der Gesamalbuminate wird das wässrige Filtrat gesammelt, in welchem der Milchzucker enthalten ist. Die Bestimmung geschieht entweder durch kalische Kupferlösung (siehe unter „Zucker“) oder durch Circumpolarisation. Zu letzterem Behufe giebt man 2mal 20 *ccm* der Milch in einen Kolben und dazu 20 *ccm* Bleiessig, schüttelt

um und erhitzt zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade bis zum Aufkochen. Damit durch Verdunstung kein Verlust an Flüssigkeit entstehe, schliesst man den Kolben mit einem Kork, welcher mit einem 6–8 cm langen engen Glasröhen versehen ist. Das nach dem Erkalten gewonnene Filtrat ist zur Prüfung durch Circumpolarisation geeignet.

8. Bestimmung der Asche oder der fixen Bestandteile der Milch. Man giebt 20 g der Milch in eine tarierte Platinschale, verdunstet im Sandbade zur Trockne und erhitzt dann über freier Flamme, bis die sich stark aufblähende Masse verkohlt ist. Diese Kohle zerreibt man, extrahiert sie durch Digestion mit Wasser und sammelt sie in einem mit angefeuchteter Baumwolle geschlossenen Filtriertrichter. Das Filtrat enthält die löslichen Salze der Milch, welche durch Eindampfen, Trocknen und Glühen gesammelt werden, die Kohle aber giebt, getrocknet und bei starker Glühhitze zu Asche verbraunt, die in Wasser unlöslichen mineralischen Bestandteile.

Prüfung auf Zusätze und Verfälschungen der Milch, welche nicht Wasser sind. Es werden eine Menge Verfälschungsmittel angegeben, jedoch kommen nur wenige wirklich vor. Übrigens können wohl nur solche Substanzen als Verfälschungsmittel angesehen werden, mit welchen bei einer dünnen oder mit Wasser verdünnten oder abgerahmten Milch die Hervorbringung der physikalischen Eigenschaften einer guten Milch bezweckt wird. Zu diesen letzteren Mitteln gehören Getreidemehl, Kartoffelmehl, Stärkemehl, Kleienwasser, Reisabkochung, Gerstenschleim, Dextrin, Samen- und Samenölemulsionen, Eiereiweiss und Eigelb, Leim, Seife (?), Gehirnschubstanz. Dagegen sind solche unschädliche Zusätze zu einer an und für sich guten Milch, die zum Zwecke der Konservierung und Bewahrung vor Gerinnen und Sauerwerden dienen, nicht als Verfälschungsmittel zu erachten, sofern sie nur in einer solchen Menge geschehen, als sie zur Erreichung des genannten Zweckes erforderlich sind.

I. Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Borax werden der Milch zugesetzt, um sie vor Säuerung zu schützen, besonders dem Molkgigwerden in warmer Jahreszeit oder auf dem Transport vorzubeugen. Damit bewahrt der Milchverkäufer sich und den Milchkonsumenten vor Schaden. Ohne diese Vorsicht kommt es häufig vor, dass dem Konsumenten beim Abkochen die weit transportierte Milch zusammenläuft und wertlos wird. Hat man mit diesen Stoffen eine abgerahmte Milch versetzt, um sie als gute Milch zu verkaufen, so liegt natürlich ein Betrug vor. Andererseits ist der Zusatz ein ungehöriger, wenn er das dem Zwecke entsprechende Mass stark überschreitet. Eine stark alkalische Reaktion gegen rotes Lackmuspapier ist ein Beweis für die Gegenwart obiger Stoffe, und sie sind im Übermass vorhanden, wenn 50 g oder *com* der Milch nach dem Schütteln mit 0,05 g gepulverter Weinsäure beim Aufkochen nicht gerinnen. Man erkennt einen Zusatz

von Alkalikarbonaten zur Milch daran, dass der Verdampfungsrückstand der betreffenden Molken beim Übergiessen mit verdünnter Schwefelsäure aufbraust. Die quali- und quantitative Ermittlung eines solchen Zusatzes wird mit der Asche vorgenommen.

II. Zerriebene Kreide wird in derselben Absicht wie die Alkalikarbonate der Milch zugesetzt. Sie neutralisiert die freie Milchsäure und hält die Milch neutral, der Rest setzt sich zu Boden und kann durch Dekantieren der abgesetzten Milch gesammelt werden. Einige Milchverkäufer benutzen zu demselben Zweck weiss gebrannte Knochen, ein eben so unschuldiges Vorbeugungsmittel gegen Säuerung.

III. Mehl, Kartoffelmehl, Stärkemehl, Kleienwasser, Reisabsud, Gerstenschleim werden einer dünnen oder verdünnten Milch zugesetzt, um ihr die Konsistenz einer guten Milch, oder einer solchen die Konsistenz eines guten Rahmes zu erteilen. Durch diese Zusätze wird der Gehalt der Milch an Trockensubstanz meist erheblich vergrössert. Der Nachweis geschieht mittelst Jodtinktur oder Jodlösung; er erheischt jedoch Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln. Die Milch hat nämlich die Eigentümlichkeit (durch die Albuminate), eine gewisse Menge freies Jod, welches ihr in Lösung zugesetzt wird, zu binden und zu entfärben. Erst wenn die Milch mit Jod gesättigt ist, giebt ein weiterer Zusatz die bekannte Blaufärbung mit Stärkemehl. Man setzt der Milch anfangs eine so grosse Menge Jodlösung zu, dass sie gelb gefärbt erscheint, schüttelt um, wartet einige Minuten, und wenn wiederum Entfärbung stattgefunden hat, giebt man weitere Jodlösung hinzu. Dies wiederholt man, bis entweder die Milch gelb gefärbt erscheint oder sich bei Gegenwart von Stärke eine blaue Färbung eingestellt hat. Ist der Milch oder dem Rahme Stärkemehl in der Kälte eingerührt, so setzt sich dieses in der Ruhe zu Boden und kann dann leicht gesammelt und mikroskopisch bestimmt werden. Die unter III. erwähnten Mittel involvieren indessen stets einen Betrug.

IV. Dextrin und Gummi sollen schon zur Erzielung einer besseren Konsistenz der Milch zur Verwendung gelangt sein. Es dürfte dies jedoch nur sehr selten vorkommen. Sollte der Nachweis dieser beiden Stoffe je verlangt werden, so wäre die Milch durch Aufkochen mit etwas Essigsäure zu koagulieren und das eingedampfte Filtrat mit absolutem Alkohol zu versetzen. Beide Stoffe geben hierbei einen weissen käsigen Niederschlag.

V. Eiweiss und Eigelb werden abgenommener Milch gerne zugesetzt, um ihr ein konsistenteres und fettreicheres Ansehen zu geben. Sie sind keine Verfälschungsmittel, bei einer an und für sich reinen Milch angewendet, wohl aber dann, wenn sie einer abgerahmten oder verdünnten Milch zugesetzt sind oder wenn die damit versetzte Milch als Rahm verkauft wird. Das Eiweiss eines Hühnereies genügt, um 2 l abgenommene Milch konsistent fließend zu machen. Zum Nachweis versetzt man die Milch mit etwas Borax und kocht einige Male auf.

Es setzen sich an der Oberfläche geronnene Eiweisspartikel ab, welche in einem Haarsiebe gesammelt und, mit kaltem Wasser abgewaschen, durch ihre Farbe oder Farblosigkeit die Abstammung vom Eigelb oder Eiweiss verraten.

VI. Leim soll (!) schon wie das Dextrin zur Fälschung der Milch angewendet worden sein. Man koaguliert die Milch durch Zusatz von Essigsäure und Aufkochen und versetzt das erkaltete Filtrat mit Gerbsäurelösung. Ein hierbei erfolgender starker, flockiger Niederschlag verrät die Gegenwart von Leim, eine Trübung oder unbedeutende Fällung ist dagegen gegenstandslos, weil eine solche auch in normalen Molken durch Gerbsäure hervorgebracht wird.

VII. Gehirns substanz, besonders solche von Schafen, gekocht, von Blut und Häutchen befreit und zerrieben, soll (!) benutzt werden, um Milch in Rahm zu verwandeln. Die Milch erhält dadurch eine etwas graue Farbe und setzt beim Stehen an die Gefässwandung ein feines weisses Pulver ab, das feine Fädchen der Zells substanz des Gehirns enthält. Die mikroskopische Untersuchung giebt hier leicht Aufschluss, denn die Gehirns substanz zeigt warzig erweiterte, oft perlschnurartige Nervenprimitivfasern, Reste der Capillargefässe in Gestalt gefässartig verzweigter, strukturloser Membranen, an denen sich ovale Kerne befinden, die nach Zusatz von Essigsäure mehr hervortreten. (Siehe Seite 531, Fig. 197.) Nach Bolley wird der Trockenrückstand der Milch mit Äther extrahiert, der Auszug zur Trockene gebracht, verkohlt und mit reinem Kaliumnitrat eingäschert. Es enthält dann diese Asche Phosphat, herstammend von der Oleophosphorsäure der Gehirns substanz.

VIII. Seifenlösung soll (!) auch als Fälschungsmittel der Milch angewendet werden. Sie würde aus dem Verdampfungsrückstande der Milch durch 60proz. Weingeist ausgezogen werden können. Der weingeistige Auszug mit etwas Wasser versetzt, durch Eindampfen auf ein geringeres Volum gebracht, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet Fettsäure ab.

IX. Emulsionen von Hanf-, Lein-, Mohn- und Mandelsamen, oder Ölemulsionen dürften wohl kaum als Verfälschungsmittel der Milch und des Rahms vorkommen. Pflanzenreste und Zellgewebe, welche in Samenemulsionen selten fehlen, würden durch das Mikroskop zu erkennen sein. Bei Gegenwart einer Mandel- oder Mohnsamenemulsion würde nach Zusatz von Amygdalin ein Blausäuregeruch entstehen. Ölemulsionen würden sich teils durch einen Gummiarabikumgehalt, teils durch Konsistenz des mittels Äthers ausgeschüttelten Fettes verraten.

X. Unabsichtliche Verunreinigungen, die in der Milch enthalten sein können, sind Metalle, wie Zink, Kupfer, und Schmutz. Metallische Verunreinigungen entstammen den Aufbewahrungsgefässen der Milch, von welchen die aus Zink oder Kupfer gefertigten die ungeeignetsten sind, weil die Milch auf beide Metalle auflösend wirkt. Als Gefässe für den Versandt der Milch sind nur solche von Weissblech

passend. Man glaubt, dass sich die Milch in Zinkgefäßen besser konserviere. Die in Milch sich allmählich bildende Milchsäure wirkt jedoch lösend auf das Zink und neutralisiert sich auf diese Weise. Die beiden erwähnten Metalle werden in den mittelst Essigsäure und Aufkochen der Milch gesonderten Molken durch Schwefelwasserstoff oder Ferrocyankalium nachgewiesen. Schmutz ist da, wo die Molkerei nicht den Ruhm der Reinlichkeit in Anspruch nimmt, ein gewöhnlicher Bestandteil der Milch, welcher sich meist in der Ruhe absetzt und besonders gut erkannt wird, wenn man die Milch in einem farblosen Glase absetzen lässt.

Pathologische Verunreinigungen der Milch. Hierher gehören Eiter, Blut, Epithelialzellen, Harnsäure, Schleim, Gallenbestandteile etc. Infolge exsudativer Prozesse im Euter, auch infolge einiger epidemischer Rinderkrankheiten findet man in der Milch bisweilen Epithelien und Eiterkörperchen. Letztere sind den Butterkügelchen ähnlich, aber matt granuliert und enthalten einen Kern, oder sie bilden granulirte

Kügelchen mit unregelmässigem Rande, sind löslich in Ätznatron, unlöslich in Äther. Bei Euterausschlägen soll die Milch mikroskopische, maulbeerähnliche Kügelchen enthalten, aus Schleim und Eiter bestehend. Diese Milch, mit ihrem halben Volum Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, setzt krümlige, durch Schleimfäden verbundene Massen ab.

Die Milch an Klauenseuche leidender Tiere enthält im ersten Stadium der Krankheit unregelmässig zerflossene Butterkügelchen, also solche mit wenig ausgeprägtem Umrisse. Im zweiten Stadium der Krankheit werden die Butterkügelchen an Zahl geringer, die Milch erscheint schleimig, selbst gewissermassen zähflüssig, ist unangenehm schmeckend und enthält Ammoniumsalze.

Rote oder bläulich-rothe Milch enthält Blut, wenn die Ursache der Färbung nicht etwa dem Vorhandensein von Chromobakterien zu verdanken ist. Die Blutkörperchen erkennt man unter dem Mikroskope an ihrer Scheibenform und ihrer geldrollenähnlichen Aneinanderreihung. (Vgl. Fig. 197.)

Riechstoffe in der Milch verdanken ihren Ursprung der Futterart. Durch Ausschütteln der Milch mittelst reinen Schwefelkohlenstoffs sammelt man ein fetthaltiges Extrakt, welches bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur vom Schwefelkohlenstoff befreit, den Riechstoff oft in konzentrierter Form darbietet.

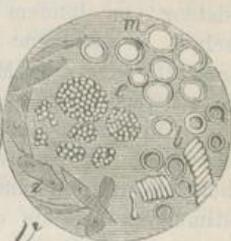
Bitterstoffe und Alkaloide, aus den zur Fütterung der Kühe

Fig. 196.



G. Milch mit Gehirns-
substanz.
circa 500fache Vergr.

Fig. 197.



V. m. Milchkügelchen.
b. Blutkörperchen.
e. Eiterkörperchen in
vier Gruppen.
z. Epithelialzellen.

verwendeten Vegetabilien herstammend, können in einer Milch angetroffen werden und äussern dann ihre Gegenwart durch den bitteren Geschmack der Milch. Sind sie in einer nachweisbaren Menge vorhanden, so findet man sie in den Molken.

Kondensierte Milch. Seit einer Reihe von Jahren wird aus Gegenden mit vorwiegender Milchproduktion — anfangs der Schweiz, gegenwärtig auch aus verschiedenen Gegenden Deutschlands — eine Milchkonserve in den Handel gebracht, die durch Abdampfen von Milch mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im luftverdünnten Raume hergestellt wird. Sie kommt entweder in verlöteten Blechbüchsen oder in hermetisch verschlossenen Glasgefässen vor und hat gewöhnlich die Consistenz von dünnem Honig. Ihre Zusammensetzung ist eine sehr wechselnde, je nachdem bei der Herstellung mehr oder weniger Zucker zugesetzt, oder eine Milch mit dem ganzen Fettgehalte oder eine solche in teilweise abgerahmtem Zustande verwendet worden war.

Die chemische Untersuchung dieser Konserven bezweckt in der Regel entweder den Nachweis, ob von der Lötstelle aus Metalle (Blei) aufgenommen worden sind, oder es handelt sich, zum Zwecke der Wertbestimmung, um die quantitative Ermittlung der einzelnen darin enthaltenen Bestandteile. Einigermassen erhebliche Spuren von Blei lassen sich am besten in der Art nachweisen, dass man die konzentrierte Milch mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von Essigsäure die Proteinsubstanzen koaguliert und in dem auf ein geringeres Volum gebrachten Filtrate mit Schwefelwasserstoff reagiert. Bezüglich der quantitativen Ermittlung der Einzelbestandteile verdünnt man die kondensierte Milch ebenfalls auf ein gewisses Volum und verfährt damit, wie mit frischer Milch. — Die getrennte Bestimmung des Milch- und Rohrzuckergehaltes lässt sich nur mit annähernder Genauigkeit ausführen.

Im Durchschnitt ist die kondensierte Milch zusammengesetzt aus:

	ohne Rohrzucker	mit Rohrzucker
Wasser	50,3	25,0
Casein und Albumin	15,5	12,2
Fett	14,0	10,8
Milchzucker	17,6	13,5
Mineralbestandteil	2,6	2,5
Rohrzucker	—	36,0

Käse. Käsegift. Die verschiedenen Käsesorten und Käsearten, die als Nahrungsmittel die weiteste Verbreitung in allen Schichten der Bevölkerung finden, werden auf verschiedene Weise aus dem durch Lab oder durch Säure aus der Milch abgeschiedenen Käsestoff (Quark) bereitet. Man unterscheidet zunächst fette und magere Käse, je nachdem der Käsestoff aus ganzer oder abgerahmter Milch zur Abscheidung gelangt. Ausserdem hat man noch Rahmkäse, die bei ihrer Bereitung einen Zusatz von Rahm erfahren. Die Verschiedenheiten der einzelnen Käsearten hängen von dem Grade des Auspressens, von der Natur der

Zusätze (Salz, Gewürze etc.), sowie auch noch davon ab, wie der nachträgliche Fäulnisvorgang geleitet wird.

Das Kasein oder der Milchkäsestoff ist in der Milch, an Alkalien gebunden (als sogenanntes Alkalialbuminat), vorhanden und zwar in gelöstem Zustande. Die Haut, die sich beim Abdampfen auf der Oberfläche der Milch bildet, besteht aus unlöslich gewordenem Kasein.

Das unveränderte Kasein, wie es in der Milch enthalten ist, giebt folgende Reaktionen:

Durch Mineralsäuren wird es abgeschieden, bei nachträglicher Neutralisation mittelst eines Alkali wird es wieder löslich. — Essigsäure, Milchsäure und andere organische Säuren fällen das Kasein ebenfalls; dasselbe geht beim Abstumpfen der Säure oder durch einen Zusatz von überschüssiger Essigsäure wieder in Lösung. In dieser essigsäuren Lösung rufen Ferro- und Ferricyanid Niederschläge hervor. — Die Salze der Schwermetalle gehen mit dem Kasein unlösliche Verbindungen ein; — auch Calciumchlorid und Magnesiumsulfat fällen das Kasein, besonders in der Siedehitze. — Das koagulierte Kasein ist in alkalihaltigem Wasser löslich, ebenso in Lösungen der Alkaliphosphate; bei Gegenwart reichlicher Mengen von Alkaliphosphat wird das Kasein aus seiner Lösung durch Zusatz von Säuren, selbst beim Erhitzen bis zum Kochen, nicht gefällt. — Das eingetrocknete Kasein bildet eine gelbliche, durchsichtige, hygroskopische, in Wasser quellende, aber darin nicht lösliche Substanz, die von den verdünnten Lösungen der Alkalien und Alkalikarbonaten, sowie auch von Essigsäure und verdünnter Salzsäure gelöst wird. — Konzentrierte Ätzlaugen wirken lösend und zugleich zersetzend unter Bildung von Alkalisulfid. — Weingeist fällt Kasein, dasselbe geht aber in der Wärme wieder ganz oder teilweise in Lösung. — Durch Kälberlab wird das Kasein bei 40° vollkommen abgeschieden. Eine Trennung des Kaseins von Fett (Butter) lässt sich durch Äther oder Schwefelkohlenstoff und ähnliche Lösungsmittel trennen.

Beim Liegen an der Luft erleidet das Kasein — besonders bei Einwirkung von gelinder Wärme — eine allmähliche Umwandlung. Der so veränderte Käsestoff zeigt ein ähnliches Verhalten wie das reine Kasein; es unterscheidet sich hauptsächlich durch einen grösseren oder geringeren Gehalt an Ammoniumverbindungen, die die Löslichkeit des Kaseins unterstützen. Bei der Käsebereitung schreitet neben dieser Umwandlung eine Zersetzung der von dem Käsestoff eingeschlossenen Fettsubstanzen einher; es bilden sich Buttersäure, Capryl (= Capronsäure), Valeriansäure und die Ammoniakderivate derselben. Ausserdem verfällt der vorhandene Michzucker der alkoholischen Gärung und die dabei auftretende Kohlensäure ruft die in dem Käse vorhandenen Hohlräume (Poren) hervor. In altem Käse sind als Zersetzungsprodukte des Kaseins Leucin und Tyrosin enthalten, die in Gemeinschaft mit den genannten Fettsäuren und Aminen den charakteristischen Geruch und Geschmack (Bouquet) des Käses bedingen.

Leucin (Amidocaprinsäure) ist ein charakteristisches Zersetzungsprodukt des Eiweisses und entsteht, wenn dieses der Fäulnis, der Wirkung des Pankreasfermentes oder der von verdünnten Säuren oder Ätzalkalien unterworfen wird. Im reinen Zustande bildet es neutrale, farblose, leichte, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche bei 170° teilweise ohne Zersetzung sublimieren, bei stärkerem Erhitzen aber in Amylamin und Kohlendioxyd sich spalten. Unter dem Mikroskope erscheint das unreine Leucin in Gestalt rundlicher oder runder, zuweilen radialgestreifter, stark lichtbrechender, den Fetttropfen ähnlicher Körperchen, oder ebensolcher radial geordneter Blättchen. Es ist in 25 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur und in circa 550 Teilen 90prozentigem kaltem Alkohol, in 1000 Teilen wasserfreiem Alkohol löslich; besonders leicht ist es in alkalischen und sauren Flüssigkeiten löslich, während es in Äther unlöslich ist. (Unterschied von Fetttropfen.) — Durch Salze der meisten Schwermetalle wird es aus seiner wässrigen Lösung nicht gefällt; wird jedoch eine Leucinlösung zuerst mit Bleiacetat, dann mit wenig Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheiden sich allmählich farblose, schillernde Blättchen von Leucinbleioxyd ab. Mit den Mineralsäuren geht es in Wasser leicht lösliche, krystallisierbare Verbindungen ein. Die salzsaure Lösung giebt, mit konzentrierter Platinchloridlösung versetzt, eine in Weingeist unlösliche gelbe Verbindung, salzsaures Leucinplatinchlorid. — Kaliumpermanganat setzt das Leucin in alkalischer Lösung in Ammoniak, Valeriansäure, Oxalsäure und Kohlendioxyd um. In Fäulnis begriffen liefert es Valeriansäure und Ammoniak. Längeres Verweilen des Leucins in alkalischer Lösung, oder Schmelzen des Leucins mit einem Alkali geben dieselben Resultate. Beim allmählichen Abdampfen der konzentrierten salpetersauren Lösung auf Platinblech bleibt (nach Scherer) ein farbloser Rückstand, welcher mit Natronlauge betropft, sich löst und beim Erwärmen wie ein Öltropfen auf dem heissen Platinbleche herumtanzt.

Behufs Abscheidung des Leucins aus anderen Stoffen extrahiert man diese mit Wasser, sondert die Albuminsubstanzen durch Kochen und Ansäuern mit Essigsäure, fällt mit Bleiessig, entfernt aus dem Filtrate das Blei mit Schwefelwasserstoff, dampft zur Trockene ein, extrahiert den Trockenrückstand mit kochendem Weingeist (welcher Tyrosin ungelöst lässt) und stellt bei Seite.

Tyrosin findet sich immer in Begleitung des Leucins. Im reinen Zustande bildet es farblose, feine, seidenglänzende, mikroskopische Nadeln, ohne Geruch und Geschmack. Es unterscheidet sich von Leucin dadurch, dass es in Wasser und in Essigsäure schwer, in Weingeist gar nicht löslich ist; auch in Äther ist es unlöslich. Aus seiner heissen wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in mikroskopischen Kryställchen ab. Aus der freiwillig verdunstenden ammoniakalischen Lösung schießt es in grösseren Krystallen an. — Reaktionen auf

Tyrosin sind folgende: 1) Erhitzt man es in einem Probierglase mit Wasser, dem man einige Tropfen Mercurinitratlösung zugesetzt hat, einige Minuten zum Kochen, so resultiert eine rosenrote Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit einen roten Niederschlag absetzt. (Hoffmannsche Probe.) — 2) Übergießt man eine kleine Menge Tyrosin auf einem Uhrgläschen mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt einige Zeit gelinde, nimmt nach dem Erkalten die gebildete Tyrosinschwefelsäure mit Wasser auf, stumpft mit Baryumkarbonat ab, filtriert, engt das Filtrat nötigenfalls auf dem Wasserbade ein und versetzt mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung, so erfolgt eine violette Färbung, welche Reaktion jedoch bei Gegenwart von Leucin an Deutlichkeit verliert. (Piriasche Probe.) — 3) Dampft man etwas Tyrosin mit wenigen Tropfen Salpetersäure langsam auf Platinblech ab, so hinterbleibt ein gesättigt pomeranzenfarbener, glänzender Rückstand, welcher mit Natronlauge betupft, eine rotgelbe Flüssigkeit giebt und dann eingetrocknet einen schwarzbraunen Rückstand hinterlässt (Scherers Probe.)

Man hat unangenehme Zufälle, die auf den Genuss von Käse eingetreten sind, auf das Vorhandensein eines giftig wirkenden Prinzips zurückzuführen gesucht und da Leucin und Tyrosin keinerlei giftige Eigenschaften zeigen, ein spezielles „Käsegift“ angenommen. Über die Natur desselben ist nur sehr wenig Positives bekannt. Es dürfte sich wohl den Ptomainen am nächsten anreihen. Der Käse an und für sich bildet nur selten den Gegenstand einer chemischen Untersuchung, in der Regel handelt es sich bei gefärbten Käsen um den Nachweis von gesundheitsschädlichen Farbstoffen, oder bei Käsen, die in Stanniol eingewickelt sind, um die Konstituierung eines etwa vorhandenen Bleigehaltes. — Schimmelpilze finden sich häufig in Käsen, werden auch gewissen Käsesorten absichtlich zugesetzt zur Hervorrufung einer lebhafteren Zersetzung. — Eine eigenartige Manipulation soll bei gewissen Geschäftsleuten beliebt sein, die darin besteht, den Reifezustand mancher Käse dadurch früher zu erreichen, dass man denselben von Zeit zu Zeit in Urin einlegt oder damit befeuchtet. Da dies eine höchst unappetitliche und ekeleregende Prozedur ist, so wurde schon der Nachweis verlangt, ob ein vorliegender Käse auf diese Weise behandelt worden sei. Der Nachweis der Gegenwart der Harnsubstanzen im Käse wird am besten durch die Muroxidreaktion erbracht. Zu diesem Zwecke zerreibt man — nach Griessmeyer — eine nicht zu geringe Menge (etwa 100 g) Käse, hauptsächlich von der Rindenpartie, mit verdünnter Natronlauge sorgfältig, filtriert hierauf und giesst das zum Kochen erhitzte Filtrat in heisse verdünnte Schwefelsäure. Sollte sich beim Erkalten eine krystallinische Masse (Harnsäure) abscheiden, so filtriert man dieselbe ab, wäscht wiederholt mit kleinen Portionen kalten Wassers aus, worauf man sie in Salpetersäure aufnimmt und die Lösung in einem Porzellanschälchen vorsichtig zur Trockene verdampft. Dem verbleibenden rötlichen Rückstande setzt man Ammon zu und hier-

auf einen Tropfen Kalilauge. Eine eintretende purpurrote und nach Zusatz von Kalilauge blau werdende Färbung lässt die Harnsäure aus dem Urine erkennen.

Auch soll man durch einfaches Übergießen der Käserinde mit Salpetersäure und inniges Vermischen der letzteren mit der Rinde, mittelst eines blanken Messers, an dem Auftreten einer Blaufärbung, durch Berlinerblau bedingt, das Vorhandensein von Urin nachweisen können.

Zum Schlusse sei noch der unter dem Namen „Oleomargarinkäse“ neuerdings im Handel vorkommenden Käseart erwähnt. Sie unterscheidet sich von den fetten Käsen dadurch, dass bei ihrer Bereitung das Butterfett teilweise durch Oleomargarin (verschiedene Fette tierischer Abstammung) ersetzt ist. Der Nachweis solcher Oleomargarinkäse würde sich aus den verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften des mittelst Äther extrahierten Fettes solcher Käse ergeben.

Harn, Urin, Harnuntersuchung. Der Harn ist die durch die Thätigkeit der Nieren abgesonderte Flüssigkeit, durch welche die beim Stoffwechsel als Zersetzungsprodukte hervorgehenden Körper, die zur Assimilation nicht mehr verwendbar sind, aus dem Organismus zur Abscheidung gelangen.

Die Untersuchung des Harns kann zweierlei Natur sein. Es handelt sich entweder um die Bestimmung der im normalen Zustande in demselben enthaltenen Körper oder um den Nachweis und die Bestimmung von solchen Stoffen, die sich infolge gewisser Krankheitserscheinungen als abnorme oder pathologische Begleiter darin befinden.

Der Harn des gesunden Menschen oder der normale Harn stellt im frischen Zustande eine klare, durchsichtige Flüssigkeit von bernsteingelber Farbe dar, die durch einen Gehalt an sauren Phosphaten und organischen Säuren schwach sauer reagiert. Er schmeckt bitterlich salzig und hat einen eigenartigen, durch die Art der Nahrung mehr oder weniger beeinflussten Geruch. Das spezifische Gewicht des normalen Harns schwankt in der Regel zwischen 1,020 und 1,025; es kann auf 1,01 heruntergehen, überschreitet aber 1,040 nicht.

Was die Menge des Harns anbelangt, die ein erwachsener und gesunder Mensch im Durchschnitt täglich absondert, so ist dieselbe von der Menge der in den Körper aufgenommenen Flüssigkeiten und von dem Grade der Hautausdünstung abhängig. Sie wird im Durchschnitt zu 1200 bis 1500 *ccm* angegeben, kann aber mehr als 3 *l* betragen. Im normalen Zustande enthält er etwa 4 bis 4,5 Proz. fester Stoffe, unter denen der Harnstoff quantitativ vorwaltet. — Die hauptsächlichsten organischen Bestandteile des normalen Harns sind: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatinin, Xanthin, Oxalursäure, Bernsteinsäure, Glycerinphosphorsäure, Alkylschwefelsäuren, Rhodanwasserstoffsäure, Extraktiv und Farbstoffe, sowie Schleim. — An anorganischen Bestandteilen enthält der normale und frische Harn: Natriumchlorid, saures Natriumphosphat, Calcium- und Magnesium-

phosphat, Sulfate, Eisensalze, Ammoniumverbindungen, auch Kaliumsalze und Kieselsäure, sowie geringe Mengen von Nitraten und Nitriten. — Als abnorme oder pathologische Harnbestandteile kommen in Betracht: Albumin und dessen Zersetzungsprodukte: Leucin, Tyrosin, Peptone; Traubenzucker (Harnzucker), Inosit, Blutfarbstoff und dessen Zersetzungsprodukte, Gallenfarbstoffe und Gallensäure, Milch-, Essig-, Butter-, Valeriansäure, Cystin, Fette, grössere Mengen von Schleim, sowie Schwefelwasserstoff. Ausser diesen chemisch nachweisbaren Stoffen findet man im pathologischen Harn zuweilen organisierte, durch das Mikroskop erkennbare Formelemente, wie Blut- und Eiterkörperchen, Spermatozoiden, sowie Trümmer von Schleimhäuten (Epithelialzellen) des Nierengewebes, sogen. Harncylinder.

Der normale Harn scheidet beim längeren Stehenlassen nach und nach kleine Wölkchen von Schleim aus, die saure Reaktion desselben nimmt zu und es fallen alsdann mehr oder weniger gefärbte Krystalle von Harnsäure und sauren Uraten, bisweilen auch solche von Calciumoxalat aus. Bei noch längerem Aufbewahren findet eine Spaltung des Harnstoffes und infolge derselben das Auftreten von freiem Ammoniak und Ammoniumkarbonat statt, die Reaktion wird alkalisch und es bildet sich in der Regel ein Sediment von Magnesium-Ammoniumphosphat, Calciumphosphat und Ammoniumurat.

Mit dem beim Sauerwerden des Harns entstehenden Sedimente scheidet sich auch etwa vorhandenes Cystin und Tyrosin ab. Gewisse Arzneimittel gehen auch zum Teil in den Harn über, z. B. Jodide, Bromide, Arsen- und Quecksilberverbindungen, Alkaloide etc.

Zur Untersuchung des Harns hat man eine ziemlich ausgedehnte Speziallitteratur; ein sehr empfehlenswertes Werk ist das von Prof. Dr. C. Neubauer und Prof. Dr. J. Vogel: „Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harnes“ (Wiesbaden, Kreidels Verlag), auf welches zum Zweck ausführlicher und wissenschaftlicher Untersuchungen verwiesen werden muss. Hier kann nur eine kurze Anweisung zur Untersuchung des Harnes gegeben werden, wie eine solche in der gewöhnlichen ärztlichen Praxis von dem Arzte oder im Auftrage desselben von dem Apotheker gefordert wird.

Sehr häufig wird nur der qualitative Nachweis gewisser pathologischer Bestandteile gefordert, und auch der quantitative Nachweis erstreckt sich meist nur auf einzelne normale oder pathologische Bestandteile.

Die qualitative Prüfung wird etwa in folgender Reihenfolge vorgenommen:

1. Prüfung der Farbe. Zur Beurteilung der Färbung giebt man den klaren oder eventuell filtrierten Harn in ein 2 bis 3 *cm* weites farbloses Glas, so dass die Schicht des Harnes etwa 10 bis 12 *cm* hoch ist, und beobachtet gegen einen weissen Untergrund. Hat man genügend Harn zur Verfügung, so kann man ihn selbstverständlich in ein 10 bis 12 *cm*

weites Glas bringen und gegen ein dahintergehaltenes Stück weissen Papiere im durchfallenden Lichte betrachten. Die Farbe kann vom Blassgelblichen bis zur ganz dunkeln Färbung variieren. Vogel unterscheidet blasse Harne: nahezu farblos bis strohgelb — normalgefärbte Harne: goldgelb bis bernsteingelb — hochgestellte Harne: rotgelb bis rot — dunkle Harne: solche, die einen Stich ins Bräunliche, Dunkelbierfarbige bis Schwärzliche zeigen.

Der Harn der Diabetiker ist gewöhnlich nur blassgelblich gefärbt; ein rötlicher Harn kann seine Färbung einem Gehalte an Hämatin, Uroerythrin etc. verdanken. Auch von dem Genusse von chrysothansäurehaltigen Medikamenten, wie Rhabarber, Sennesblätter, Faulbaumrinde, nimmt der Harn eine rötliche Färbung an. Ein nach Verabreichung von Santonin gelassener Harn ist rötlich gefärbt, welche Färbung nach dem Versetzen mit Kalilauge tiefrot wird. Ein dunkelweingelb gefärbter Harn enthält in der Regel Gallenfarbstoffe.

2. Prüfung des Geruches. Derselbe ist, wie schon oben bemerkt, eigenartig und wird durch den Genuss gewisser Speisen und Getränke, sowie durch die Verabreichung gewisser Arzneimittel zu sehr beeinflusst, als dass sich aus demselben ein brauchbares Moment für die Prüfung des Harnes gewinnen liesse.

3. Ermittlung des spezifischen Gewichtes des Harnes. Dieselbe wird in der gewöhnlichen Weise mit dem Pyknometer oder der Mohrschen Wage ausgeführt; man kann sich auch besonderer für diesen Zweck konstruierter Skalenaräometer — der sogenannten Urometer — bedienen, die die spezifischen Gewichte zwischen 1,010 und 1,020 anzeigen.

4. Reaktion des Harnes gegen Pflanzenfarbstoffe oder dem gleichen Zwecke dienende anderweitige Indikatoren. Die Reaktion des frischen normalen Harnes pflegt eine schwach saure zu sein und wird mittelst empfindlichen Lackmuspapieres ermittelt. Bei ausschliesslich vegetabilischer Kost ist der Harn etwas schleimig, trübe und reagiert schwach alkalisch. In gewissen Fällen findet ein amphoterer Verhalten gegen Lackmuspapiere statt, indem sowohl das rote gebläut, als das blaue gerötet wird.

Liegt ein nicht klarer Harn zur Untersuchung vor, so ist derselbe durch Filtration zu klären und die auf dem Filter gebliebenen Sedimente mit Hilfe des Mikroskopes zu prüfen.

5. Prüfung des klaren oder durch Filtration geklärten Harnes auf einen Gehalt an Eiweiss, Gallen- oder Blutbestandteilen.

a) auf Eiweiss. Man erhitzt etwa 10 *ccm* des Harnes in einem Reagiercylinder zum Kochen, setzt, wenn der Harn nicht an und für sich schon sauer reagiert, einige Tropfen Salpeter- oder Essigsäure hinzu und erhält bei Anwesenheit von Eiweiss einen weissen, flockigen Niederschlag, bei geringen Mengen anfangs eine Trübung, die sich erst nach längerer Zeit zu einem Bodensatze vereinigt; durch einen Zusatz

von Millonschem Reagens*) zum kochenden Harn färbt sich das ausgeschiedene Eiweiss rot. — Empfindlicher als durch die Koagulation mittelst Säuren wird ein Eiweissgehalt des Harnes durch einen Zusatz von Kaliumferrocyanid zu dem mit Essigsäure stark angesäuerten Harn erkannt. Man erhält hierdurch ohne Erwärmung einen feinflockigen, gelblichweissen Niederschlag, der sich selbst bei ausserordentlich starker Verdünnung durch eine Ausscheidung bemerklich macht. — Auch eine frisch bereitete Lösung von trockener Metaphosphorsäure giebt mit eiweisshaltigem Harn — ebenfalls schon in der Kälte — eine reichliche, weissgefärbte Ausscheidung. Man wendet dieses Reagens mit besonderem Vorteil da an, wo es sich um den Nachweis des Eiweisses im Harn am Krankenbette handelt, was ja bei der ärztlichen Praxis nicht selten wünschenswert ist. Man kann den Vorrat an Reagens, der zu mehreren Prüfungen ausreicht, in einem kleinen Röhrchen eingeschlossen, nachtragen und hat, wenn dieses Röhrchen wieder in einen kleinen, durch ein Holzfutteral geschützten Reagiercylinder passt, einen äusserst handlichen Westentaschenapparat zum ambulatorischen Eiweissnachweise.

Bei Gegenwart von Gallenbestandteilen zeigt das aus dem Harn koagulierte Eiweiss eine grünliche, bei Gegenwart von Blut oder Blutfarbstoff eine bräunliche oder braunrote Farbe.

Eiweisshaltiger Harn kommt bei einer ganzen Reihe von Krankheiten vor, deren einzelne Aufzählung zu weit führen würde.

b) Gallenpigment- (biliphäin-) haltiger Harn ist schon durch seine dunklere, safrangelbe oder rotbraune bis braungrüne Farbe zu erkennen; er schäumt beim Schütteln gewaltig und giebt einen gelben bis grünbraunen Schaum, sowie er auch einen in den Harn getauchten Streifen von Filtrierpapier gelb färbt. Zur Erkennung setzt man bei Abwesenheit von Eiweiss etwas Hühneralbumin zu dem Harn, erhitzt zum Kochen und bewirkt die Koagulation des Eiweisses nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure. Eine grüne Farbe des Koagulums zeigt die Gegenwart von Gallenpigmenten an. — Eine chemische Reaktion, welche aber mitunter (wahrscheinlich wegen Zersetzung der Gallenpigmente) auch nicht gelingt, ist folgende: Man giebt in einen Reagiercylinder circa 4 *cm* gelber salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (gleiche Volume rauchender und 25 *proc.* Salpetersäure) und lässt auf das Niveau derselben an der Wandung des Glases etwa 5 *cm* des gallenfarbigen Harns so niederfließen, dass eine Vermischung beider Flüssigkeiten nicht stattfindet. An der Berührungsfläche tritt bei Gegenwart von Gallenfarbstoff allmählich ein Farbenspiel ein, indem sich eine Zone bildet, welche allmählich höher steigt und nach unten durch Blau, Violetrot in Gelb übergeht. — Da diese Farbenreaktion sehr schnell

*) Eine Mercuronitratlösung, dargestellt durch Auflösen von 1 Teil Quecksilber in 1 Teil kalter rauchender Salpetersäure, Verdünnen der Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser und Abgiessen der klaren Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen krystallinischen Niederschlage nach mehrstündigem Stehen.

verläuft, so dürfte die von L. E. Marechal angegebene Jodreaktion auf Gallenstoffe zur Kontrolle einen dauernderen Wert haben. Werden hiernach zwei oder drei Tropfen Jodtinktur in einen sauren oder neutralen biliösen Harn gegossen, so erzeugen sie eine prachtvolle smaragdgrüne Farbe, welche eine halbe Stunde anhält, dann ins Rosenrote und zuletzt in Gelb übergeht. Ist der Harn alkalisch, so erzeugt der erste Tropfen der Jodtinktur keine Farbenreaktion, indem er zur Sättigung des Alkalis verbraucht wird. Enthält der Harn nur sehr unbedeutende Mengen Gallenstoffe, so muss man Parallelversuche mit normalem Harne vornehmen und die Färbungen vergleichen. — Die Pettenkofersche Gallenreaktion mittelst Zucker und Schwefelsäure gelingt auch bei Abwesenheit von Albumin selten. — Nach der „Gmelinschen Gallenreaktion“ fügt man zur alkalischen Lösung der Gallenfarbstoffe Salpetersäure, die etwas Salpetrigsäure enthält, oder Kaliumnitrat und konzentrierte Schwefelsäure; die gelbe Färbung der Lösung geht zunächst in Grün über, wird dann blau, violett, rubinrot, schliesslich schmutziggelb. Um die Gallenpigmente im Harne nachzuweisen, filtriert man den letzteren durch dickes Filtrierpapier, breitet das noch feuchte Filter auf einer Glasplatte aus und betupft es mit rauchender Salpetersäure. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen entsteht an den betupften Stellen ein Farbenring, der von innen nach aussen in der genannten Reihenfolge gefärbt erscheint. Gallenpigmenthaltiger Harn mit einem Tropfen Kaliumnitritlösung und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, nimmt schon bei Gegenwart von geringen Mengen Gallenfarbstoff eine grüne Färbung an.

Sollen kleine Mengen von Gallenfarbstoff in sehr dunkelgefärbtem Harne nachgewiesen werden, so wird dieser mit Natriumkarbonat schwach alkalisch gemacht und so lange mit Baryumchloridlösung versetzt, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Ein von Gallenfarbstoff freier Harn giebt hierbei einen weissen, der biliöse Harn einen gelben Niederschlag. Dieser Barytniederschlag giebt beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure gleichfalls das Farbenspiel.

Gallenfarbstoffe kommen besonders reichlich bei Ikterus (Gelbsucht) im Harne vor.

Gallensäuren finden sich in seltenen Krankheitsfällen und in geringer Menge im Harne; die zum Nachweise derselben dienende „Pettenkofersche Gallensäurereaktion“ beruht in der violetten Färbung, die in einer Mischung eines taurocholsauren Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Rohrzucker auftritt.

c) Bluthaltiger Harn. Ein solcher kann in drei verschiedenen Formen vorkommen, nämlich — 1. gefärbt durch Blut und die charakteristischen Formelemente desselben enthaltend; — 2. gefärbt durch Blutfarbstoff oder Hämoglobin und die Zersetzungsprodukte desselben, aber keine Formelemente des Blutes enthaltend, und — 3. nur Hämatin, das Zersetzungsprodukt des Hämoglobins, enthaltend.

Ein bluthaltiger Harn wird an seiner dunkleren, roten, rotbraunen

bis braunschwarzen Farbe erkannt. Da er dann auch albuminhaltig ist, so giebt sich die Gegenwart des Blutes durch die Farbe des Koagulums zu erkennen. Wird der Harn mit wenig Ätzkali versetzt und aufgeköcht, so fallen die Phosphate mit rötlicher Farbe nieder. Enthält er die Formelelemente des Blutes, so setzen sich diese auch in der Ruhe als ein hellrotes Sediment ab. Im sauren Harne halten sich dieselben, in alkalischem werden sie in kurzer Zeit zersetzt. Die Bestimmung der Blutkörperchen geschieht mittelst des Mikroskopes zunächst im unveränderten Harne; dann nach Zusatz von Essigsäure, wobei man sie in Formen mit gezacktem Umriss beobachtet.

Blut kommt in den Harn infolge mechanischer Verletzungen der Harnblase und der Harngänge, bei Steinleiden der Blase und der Nieren, hochgradiger Nierenentzündung etc.

Auch auf spektroskopischem Wege lässt sich die Gegenwart von Blutbestandteilen im Harne durch das Auftreten der für das Hämoglobin und Hämatin charakteristischen Absorptionsstreifen (siehe unter „Blut“) beweisen, sofern sie nicht in zu geringer Menge vorhanden sind. — Die rote Farbe, die der Harn nach dem Genusse von Rhabarber-, Sennesblätterpräparaten annimmt, unterscheidet sich von der durch einen Blutgehalt bedingten roten Färbung dadurch, dass diese Färbungen auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren blasser werden oder verschwinden. Die auf den Genuss von santoninhaltigen Medikamenten bemerkbare dunklere Färbung des Harns wird, wie dies schon oben angedeutet wurde, kirschrot.

6. Prüfung auf Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Schleim (Blasenschleim), Fett.

Der klare, säuerliche oder der vom etwaigen Albumingehalt befreite Harn, ungefähr 100 *ccm*, wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann mit Weingeist (0,82 spezifisches Gewicht) ausgezogen. Dadurch werden erhalten:

A. eine weingeistige Lösung

B. ein Rückstand, der in Weingeist nicht löslich ist.

A. Die weingeistige Lösung wird untersucht auf:

a. Harnstoff. Es wird ein Teil dieser Lösung im Wasserbade fast zur Trockene gebracht, der Rückstand mit etwas lauwarmem Wasser aufgenommen und ein Teil dieser Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Beim Erkalten scheidet sich salpetersaurer Harnstoff in weissen glänzenden Schüppchen aus. (Die Salpetersäure muss von salpetriger Säure völlig frei sein, denn letztere bewirkt unter Aufbrausen ein Zerfallen des Harnstoffs in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff.) Der andere Teil der Lösung, mit konzentrierter Lösung von Oxalsäure versetzt, lässt oxalsauren Harnstoff in langen Prismen ausfallen.

b. Hippursäure, Milchsäure, Fett. Einen etwas grösseren Teil der weingeistigen Lösung versetzt man mit Oxalsäure (um den Harnstoff zu binden), verdampft zur Trockene und schüttelt den zer-

riebenen Rückstand mit Äther. — Hippursäure wird vom Äther gelöst und bleibt beim Verdunsten desselben auf einem Uhrglase in mikroskopischen Kryställchen zurück. Ist der Rückstand schmierig, so enthält er auch Milchsäure. — Werden einige Tropfen der erhaltenen Ätherlösung auf warmes Wasser gegossen, so bilden sich auf der Oberfläche desselben die bekannten Fettzeichnungen, wenn Fett im Harn vorhanden ist.

B. Der in Weingeist nicht lösliche Rückstand wird untersucht auf:

Erdphosphate, Calciumoxalat, Harnsäure, Schleim. Der besagte Rückstand wird mit 5—6proz. Chlorwasserstoffsäure maceriert. Es werden die Erdphosphate, Calciumoxalat und andere Salze gelöst und aus dieser Lösung durch überflüssiges Ammoniak gefällt. Das von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure nicht Gelöste enthält Harnstoff und Schleim. Man sammelt es auf einem Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, bringt es mit wenig Wasser und 2—4 Tropfen Ätznatronlauge in ein Probiergläschen, erwärmt und filtriert.

Zur Konstatierung der Harnsäure vermittelt der Murexidreaktion (vgl. S. 535) wird ein Teil der Kryställchen in verdünnter Salpetersäure gelöst, vorsichtig in einem gläsernen oder porzellanenen Schälchen im Wasserbade eingedampft und in eine ammoniakhaltige Atmosphäre gebracht, indem man ein innen mit Ammoniakflüssigkeit bestrichenes Schälchen darüber stülpt oder ein mit Ammoniak befeuchtetes Glasstäbchen nähert oder auch den rötlichen Rückstand mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 Teil und 9 Teile Wasser) befeuchtet. Es entsteht eine purpurrote Färbung infolge des gebildeten Murexids, welche auf Zusatz von etwas Kalilauge in Purpurblau übergeht.

Das Ungelöste ist Schleim, das Filtrat enthält die Harnsäure an Natrium gebunden und lässt nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoff beim Beiseitstellen Harnsäure in Krystallen fallen. Sollen die letzteren bei dieser Probe dem Gewichte nach festgestellt werden, so empfiehlt es sich, die Wand des Gefäßes, in dem die Ausscheidung vorgenommen wird, zuvor mit Benzin oder Petroläther zu benetzen, damit sich die Säurekrystalle nicht fest an die Glaswandung ansetzen.

7. Prüfung auf Harnzucker oder Glykose. Der Nachweis und die Bestimmung des Zuckers im Harne wird sehr häufig in der analytischen Praxis verlangt und kann auf verschiedene Weise erbracht werden. Die Fehlingsche Lösung*) giebt auch hier gute Resultate; dieselbe ist eigentlich fast nur zu empfindlich, da sie auch schon minimale Mengen von Zucker, wie sie im Harne bisweilen vorkommen, ohne dass gerade Zuckerharnruhr vorliegt, anzeigt und auch in geringer Menge

*) Vergl. Seite 366 dieses Bandes.

durch andere im Harn vorkommende Substanzen reduziert wird. Bei der weiter unten zu besprechenden Wismutprobe entziehen sich diese kleinen Mengen von Zucker dem Nachweise, diese Probe verdient daher zur Erkennung von eigentlich diabetischem Harn den Vorzug. In allen Fällen ist der Harn vor der Prüfung auf Zucker von Eiweiss und etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff zu befreien.

Die Prüfung mit Kupferlösung geschieht in folgender Weise:

Man bringt nicht zu starke Ätzkalilauge (etwa 1,12 bis 1,20 spezifisches Gewicht) in ein Glas und fügt einige Tropfen Cuprisulfatlösung bis zur intensiven Blaufärbung hinzu; von dieser blauen Flüssigkeit giebt man tropfenweise zu dem in einem Reagiercylinder befindlichen, eiweissfreien Harn soviel, dass sich die gelbliche Farbe des Harnes ins Grünliche mit einem Stich ins Blaue verwandelt. Erhitzt man diese Mischung über der Weingeistlampe oder besser durch Einstellen in ein Wasserbad auf 80° bis 90°, so findet bei Gegenwart von Zucker sehr bald eine Verfärbung der Flüssigkeit und die Ausscheidung von rotem Cuprooxyd statt. Die Reaktion, die die kalische Kupferlösung durch andere Harnbestandteile erleiden kann, wird auf ein Minimum zurückgeführt, wenn man die Flüssigkeit nicht bis zum förmlichen Sieden erhitzt. — Will man fertige „Fehlingsche Lösung“ zur quantitativen Zuckerbestimmung verwenden, so hat man sich zuerst zu überzeugen, ob dieselbe nicht schon teilweise in Zersetzung begriffen ist und ob sie sich, mit dem doppelten Volumen destillierten Wassers verdünnt, aufkochen lässt, ohne Cuprooxyd abzuscheiden.

War das Resultat der Probe nicht sonderlich deutlich und sicher, so wird eine grössere Menge Harn so lange mit Bleiessig versetzt, als ein Niederschlag entsteht, der Niederschlag durch Filtration abgesondert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, erwärmt, wiederum filtriert und im Wasserbade eingetrocknet. Der Trockenrückstand wird mit Weingeist von 0,815 bis 0,820 spezifischem Gewicht extrahiert, der filtrierte weingeistige Auszug wiederum eingetrocknet; der nun verbleibende Rückstand mit Wasser aufgenommen und sowohl mit der obigen alkalischen Kupferlösung geprüft, als auch die Silberprobe damit versucht, indem man etwas Silbernitratlösung im Überschusse zusetzt (einen etwaigen Niederschlag abfiltriert), das Filtrat mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch macht und bis zum Kochen erhitzt. Die Gegenwart von Zucker verursacht die Bildung eines glänzenden Metallspiegels.

Eine andere Probe des (vom Albumingehalte befreiten) Harnes wird mit Ätzkalilauge gemischt (wenn nötig filtriert) und in einem engen Probierröhrchen von oben her so erhitzt, dass nur der obere Teil der Flüssigkeitssäule zum Kochen gelangt. Färbt sich der heiss gemachte Teil der Flüssigkeit hierbei dunkler, so deutet dies einen Gehalt an Glykose an.

Die „Wismutprobe“, die auf der Reduktion des basischen Wismutnitrates in alkalischer Lösung beruht und von Böttcher eingeführt

worden ist, wird in folgender Weise ausgeführt: Man macht etwa 10 bis 20 *ccm* des eiweiss- und schwefelwasserstofffreien oder nötigenfalls davon befreiten Harnes durch Vermischen mit einem gleichen Volumen einer kalt gesättigten (33,3 proz.) Lösung von krystallisiertem Natriumkarbonat stark alkalisch und fügt eine kleine Messerspitze voll basischen Wismutnitrates hinzu. Kocht man nun, so giebt sich ein Zuckergehalt durch eine graue bis schwarze Färbung des in der Flüssigkeit suspendierten Wismutsalzes zu erkennen. Dieselbe lässt sich besonders gut beobachten, wenn man die Flüssigkeit kurze Zeit der Ruhe überlässt, indem sich alsdann das unverändert gebliebene Wismutnitrat mit rein weisser Farbe am Grunde des Bodensatzes ablagert, während der reduzierte Teil desselben mehr an der Oberfläche des Bodensatzes erscheint und bisweilen als schwarzer Ring zu erkennen ist. Es empfiehlt sich, nur wenig Wismutsalz hinzuzufügen, da andernfalls eine stattgehabte Reduktion durch einen grossen Überschuss von Reagens verdeckt werden könnte.

An Stelle des pulverförmigen Wismutnitrates kann man sich auch einer kalischen Wismuttartratlösung, wie sie von Franqui und Vandevyvere empfohlen worden ist, bedienen. Man stellt dieselbe dar, indem man gleiche Teile von basischem Wismutnitrat und Weinsäure in etwa der zehnfachen Menge destillierten Wassers bis zum Sieden erhitzt und dem Gemische unter Umschwenken Kalilauge bis zur klaren Lösung hinzufügt. Die so bereitete Lösung lässt sich lange Zeit unverändert aufbewahren, wenn man sie vor der Einwirkung des Lichtes schützt; auch sie wird vor ihrer Verwendung zweckmässig auf ihre Brauchbarkeit untersucht, indem man sie, mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt.

Behufs Prüfung mit diesem Reagens füllt man einen etwas weiten Reagiercylinder zu etwa ein Fünftel seines Volumens mit Harn an, fügt einige Tropfen der Wismuttartratlösung hinzu und erhält einige Minuten im Kochen. Bei Gegenwart von Glykose findet eine tiefbraune, zuletzt schwarzbraune Färbung der kochenden Flüssigkeit statt, und in der Ruhe scheidet sich das reduzierte Wismut in Form eines schwarzen Pulvers ab.

Zur Vermeidung von Irrtümern hat man sorgfältig darauf zu achten, dass der Harn frei von Schwefelwasserstoff oder gelösten Sulfiden ist, da ein solcher Harn die Bildung von schwarzem Wismutsulfid veranlassen würde. Auch ein eiweisshaltiger Harn kann, vermöge des Schwefelgehaltes des Albumins, die Bildung von Wismutsulfid zur Folge haben. Man hat daher auf einen Eiweissgehalt des Harnes sorgfältig Rücksicht zu nehmen und muss einen solchen nötigenfalls vor Anstellung der Probe durch Aufkochen mit einigen Tropfen Essigsäure und Filtrieren entfernen.

Es sei noch erwähnt, dass auch arabisches Gummi sich gegen Wismut ähnlich verhält; die eigentlichen Schleime dagegen verhalten sich indifferent.

Ausser den genannten Reagentien sind zur Erkennung eines Glykosegehaltes des Harnes noch Lösungen von Mercuricyanid und Mercurijodid in Vorschlag gebracht worden, die eine Reduktion zu metallischem Quecksilber erfahren.

8. Prüfung auf färbende Bestandteile. Zur Prüfung in dieser Beziehung vermischt man den bis auf sein halbes Volumen im Wasserbade eingeengten Harn in einem Probierröhrchen mit einer zweifachen Menge rauchender Chlorwasserstoffsäure und lässt stehen. Bei Gegenwart von Uroxanthin (Indican oder Harngelb), Uroglaucin und Urrhodin nimmt die Mischung eine rote oder rotviolette bis ins Blaue übergehende Färbung an, lässt auch wohl ein blaues Sediment (Uroglaucin, Indigo, Cyanurin) fallen. Das Uroerythrin (Harnrot) ist gemeinlich die Ursache der vorerwähnten roten Färbung und schreibt man diesem Farbstoff auch die Färbung der Harnsedimente zu.

Uroxanthin findet sich im normalen Harn nur in geringer, im pathologischen (wie z. B. bei Leberkrebs) in reichlicher Menge und färbt den Harn intensiv gelb. Beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte oder mit verdünnter Salzsäure in der Siedehitze des Wassers entstehen daraus Indigblau (Uroglaucin), welches sich pulverig abscheidet, Indigglucin, eine gelöst bleibende, süsse, nicht gährungsfähige, aber auf Cuprioxyd reduzierend wirkende Substanz, Urrhodin, Leucin und flüchtige Fettsäuren.

Uroxanthinreicher Harn lässt bei längerem Stehen oder bei der von Ammoniakentwicklung begleiteten Zersetzung Indigblau fallen. Auf diese Weise entstehen die blauen Harne bei Cholera und Morbus Brightii.

9. Die Prüfung auf Schwefelwasserstoff oder gelöste Sulfide wird am einfachsten durch Zusatz von einem Tropfen Bleiessig ausgeführt; noch empfindlicher geschieht der Nachweis in der Art, dass man den Harn in einem weiten Gefässe erwärmt, das mit einem mit Bleiessig imprägnierten Papiere bedeckt ist, wobei der Harn nötigenfalls mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt wird.

10. Die Erkennung der Ammoniumverbindungen im Harne gelingt am besten in der Weise, dass man den mit Salzsäure sauer gehaltenen Harn -- möglichst frisch entnommen -- bei gelinder Wärme konzentriert und alsdann mit Kalilauge versetzt. Ammoniak wird an seinem charakteristischen Geruche und an dem Auftreten von Nebel beim Annähern eines mit Essigsäure benetzten Glasstabes an die zu untersuchende Flüssigkeit leicht erkannt werden.

11. Untersuchung der Mineralbestandteile des Harnes. Man dampft eine bestimmte Menge des Harnes zur Trockene und äschert den Rückstand (unter thunlichster Vermeidung einer zu starken Erhitzung) ein. Den so gewonnenen Aschenrückstand teilt man am besten in drei Teile, von denen man den einen mit reinem heissem Wasser erschöpft, den andern mit durch Schwefelsäure sauer gemachtem Wasser ebenfalls in der Siedhitze behandelt, während man den Rest zu der eventuell vor-

zunehmenden Prüfung auf Jodide reserviert. Man hat also einen sauren und einen rein wässrigen Auszug der Asche.

A. Untersuchung der sauren Lösung auf:

- a) Sulfate mittelst Baryumchlorid;
- b) Chloride mit Silbernitratlösung. Ein auch nach weiterem Zusatz von Salpetersäure ungelöst gebliebener Niederschlag besteht aus Silberchlorid.
- c) Phosphate. Dieselben werden am besten durch Ammoniummolybdänat nachgewiesen und daran erkannt, dass sich die damit versetzte Flüssigkeit beim Erwärmen gelb färbt oder einen gelben Niederschlag fallen lässt. Oder man fügt zu einem Teil der Lösung einige Tropfen Essigsäure, sowie reichlich Natriumacetat und ein bis zwei Tropfen Ferrichloridlösung. Die Gegenwart der Phosphate giebt sich durch die Entstehung eines gelblichweissen gallertartigen Niederschlags von Ferriphosphat zu erkennen.
- d) Eisenverbindungen werden mittelst Kaliumrhodanid nachgewiesen.
- e) Calcium- und Magnesiumverbindungen. Ein nicht zu kleiner Teil der Lösung wird mit Natriumacetat in grossem Überschuss versetzt, darauf Ammoniumoxalat hinzugefügt. Es fällt hierbei Calciumoxalat aus, das bei Gegenwart von Eisenverbindungen nicht rein weiss, sondern etwas gelblich gefärbt erscheint. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Übersättigen mit Ammoniak in der Regel schon von selbst das sogenannte Tripelphosphat aus; eventuell wäre noch eine Kleinigkeit phosphorsaures Natron hinzuzufügen.

B. Untersuchung der wässrigen Lösung. Sie wird erst ausgeführt, nachdem man sich durch einen Versuch überzeugt hat, dass weder Calcium-, noch Magnesiumsalze im Harne enthalten sind, oder, wenn diese zugegen sind, nachdem man zuvor die Kalkerde durch Ammoniumkarbonat und aus dem Filtrate davon die Magnesia durch Ammoniak und Ammoniumphosphat gefällt hat. Erst nachdem dies geschehen, wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur Verjagung der Ammoniumsalze erhitzt.

a) Natrium. Ein Teil der Lösung wird eingetrocknet oder der bereits vorhandene trockene Rückstand an der Öse eines Platindrahtes in der Weingeistflamme oder in der inneren Lötrohrflamme geprüft. Eine gelbe Farbe der Flamme zeigt Natrium an. — Oder ein Teil der konzentrierten Lösung wird mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliummetantimoniat versetzt; ein hauptsächlich beim Reiben der Glaswandungen mit einem Glasstabe sich zeigender krystallinischer Niederschlag liefert den Beweis der Gegenwart von Natriumverbindungen.

b) Kalium. Die konzentrierte Lösung giebt, mit Platinchloridlösung versetzt, einen gelben Niederschlag, wenn sie Kaliumsalze enthält. Hatte man wegen der Fällung von Kalkerde und Magnesia Ammoniumsalze in die Lösung gebracht, die mit Platinchlorid ebenfalls eine Fällung geben würden, so löst man den durch Erhitzen erhaltenen Rückstand in Wasser und prüft mit Platinchlorid.

12. Untersuchung des (nach 11) reservierten Aschenteils auf Jodide. In einem Porzellantiegelchen wird er mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure gemischt und ein porzellanener Deckel darüber gedeckt, dessen innere Fläche mit Stärkekleister bestrichen ist. Abgeschiedenes Jod färbt den Kleister mehr oder weniger violett.

Man kann Jod auch im Harn direkt nachweisen, wenn man 1 *ccm* Harn, 0,5 *g* Mangansuperoxyd und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in einen kurzen Reagiercylinder giebt, in die Öffnung mittelst eines Korkes einen mit Stärkekleister bestrichenen Papierstreifen ein-klemmt und einige Zeit beiseite stellt.

13. Ein Gehalt an Phenol (Karbolsäure) giebt sich, wenn er irgend erheblich ist, schon durch eine dunklere Färbung des Harnes zu erkennen. Ein sogenannter „Karbolharn“, wie er nach ausgedehnter Applikation von Karbolsäure bei chirurgischen Operationen auftritt, ist nahezu schwarz. Der Phenolgehalt im Harn macht sich im chemischen Sinne in der Weise bemerkbar, dass in dem Masse, als Phenol in den Harn übergeht, die Sulfate darin an Menge abnehmen, so dass die letzteren bei einer Karbolintoxikation im Harn gänzlich fehlen können. — Der eigentliche Nachweis des Phenols im Harn lässt sich direkt nicht gut erbringen, da dasselbe darin als Phenolsulfosäure enthalten ist. Man säuert daher etwa 50 *ccm* des Harnes mit Schwefelsäure an und destilliert unter sorgfältiger Kühlung etwa die Hälfte davon ab. Man erhält so das Phenol wieder im freien Zustande im Destillate und kann mit diesem die charakteristischen Reaktionen des Phenols (siehe dieses) hervorrufen. Da sich auch im normalen Harn Spuren von Phenol vorfinden, so empfiehlt es sich, mit der gleichen Menge von solchem unter den gleichen Bedingungen eine Gegenprobe auszuführen.

Ausser den bis jetzt genannten Körpern finden sich noch bisweilen einzelne nur selten vorkommende Körper im Harn, die meist als Zersetzungsprodukte der schon genannten Körper aufzufassen sind. Da der Nachweis derselben in gewissen Fällen verlangt werden könnte, und diese Körper auch anzutreffen sind, wenn ein schon teilweise in Zersetzung begriffener Harn zur Untersuchung gelangt, so seien die wichtigsten derselben hier noch kurz angeführt:

Als Produkte der Fäulnis können im Harn enthalten sein: Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure. — Der Inosit ist bisweilen ein Begleiter des Albumins oder der Glykose. — Leucin und Tyrosin finden sich zwar seltener; sie sind aber bei akuter Leberatrophie als charakteristisch-pathologische Produkte in reichlicher Menge im Harn enthalten. Ihre Abscheidung gelingt nach Hoppe-Seyler, indem man den (vom Albumin befreiten) Harn mit Bleiessig fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, dann im Wasserbade zur Trockene eindampft und den Rückstand mit Weingeist auskocht. Der Weingeist löst das Leucin, nicht das Tyrosin. Letzteres wird in Ammoniakflüssigkeit oder kochendem Wasser gelöst und zur Krystallisation beiseite gestellt.

Sollte der Nachweis von Chloroform in einem Harn verlangt werden, so lässt sich derselbe in der Weise erbringen, dass man durch den Harn einen Luftstrom leitet und denselben dann ein glühendes Porzellanrohr passieren lässt. Etwa mit dem Luftstrom mitgerissenes Chloroform würde sich hierbei zersetzen und an der Trübung einer in einem Kugelapparat vorgelegten Silbernitratlösung erkennen lassen, durch welche man das in einem Liebigschen Kühler wieder abgekühlte Gasgemenge hindurchleitet. — Eine andere Methode besteht darin, dass man den zu untersuchenden Harn mit einer nicht flüchtigen Säure (Phosphorsäure) ansäuert, wenig Alkohol hinzufügt und der Destillation unterwirft. Das Chloroform geht hierbei in das Destillat über und lässt sich in diesem durch die Isonitrilreaktion oder durch Überführen in Ammoniumcyanid erkennen.

Quantitative Harnuntersuchungen. Von quantitativen Bestimmungen einzelner Harnbestandteile kommen in der Praxis vorzugsweise die Ermittlung des Eiweissgehaltes und noch häufiger die Zuckerbestimmung des diabetischen Harnes vor. Andere quantitative Prüfungen werden nur seltener verlangt und meist nur in klinischen Laboratorien ausgeführt.

Die quantitative Bestimmung des Albumins. Um den Eiweissgehalt der Menge nach zu ermitteln, giebt man 50 *ccm* des Harnes in ein Kölbchen von 100 *ccm*, fügt, wenn er alkalisch reagiert, bis zur neutralen Reaktion Essigsäure oder Salpetersäure hinzu und erhitzt unter bisweiligem Bewegen des Kölbchens. Sobald sich der Kolbeninhalt zu trüben beginnt, bringt man mittelst eines Glasstabes 25 bis 30 Tropfen Salpetersäure oder 3 bis 4 Tropfen Eisessig dazu und bewirkt durch weiteres Erhitzen die vollkommene Coagulation des Albumins. Ein grösserer Essigsäurezusatz muss vermieden werden, da ein solcher auf einen Teil des Albumins lösend wirken würde. Man giebt alsdann das Albumin auf ein tariertes Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet das im Filter durch Drücken mit den Fingern zu einer dünnen Lage ausgebreitete Albumin anfangs bei gelinder, später bis 110°—125° gesteigerter Temperatur, schliesslich über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz. Bei Bestimmungen für wissenschaftliche Zwecke pflegt man von dem so erhaltenen Gewichte noch die nachträglich ermittelte Aschenmenge in Abzug zu bringen und nur die Differenz als wahren Eiweissgehalt in Rechnung zu bringen.

Quantitative Bestimmung des Zuckers im Harn. Dieselbe wird in der Regel mittelst Fehlingscher Lösung ausgeführt und zwar entweder titrimetrisch oder auch gewichtsanalytisch. Ausserdem bedient man sich auch häufig des Polarisationsapparates. Dass die Fehlingsche Lösung sich beim Aufbewahren, besonders unter der Einwirkung des zerstreuten Tageslichts gerne zersetzt und dass sie besser in Form von zwei Lösungen vorrätig gehalten wird, wurde früher schon

hervorgehoben. Ebenso wurde auch darauf hingewiesen, dass das Verhältnis, in welchem die Glykose Cuprioxyd zu reduzieren imstande ist, sehr wesentlich von dem Konzentrationsgrade der Glykoselösung beeinflusst wird. Man muss daher, um vergleichbare Resultate zu erzielen, die Zuckerlösung, d. h. in diesem Falle den diabetischen Harn, entweder durch Eindampfen oder durch Verdünnen mit Wasser so weit konzentrieren oder verdünnen, dass er im höchsten Falle 1,2 Proz. Traubenzucker enthält.

Die titrimetrische Ausführung der Zuckerbestimmung mittelst Fehlingscher Lösung geschieht genau in der bei der Ermittlung des Zuckergehaltes im „Moste“ oder im „Weine“ beschriebenen Weise. Auch hier ist ein etwa zu stark gefärbter Harn vorher durch Tierkohle oder durch Behandeln mit Bleiessig und Soda vorzubereiten.

Bei Einhaltung des genannten Verdünnungsverhältnisses entsprechen je 10 *ccm* der Fehlingschen Lösung 0,05 *g* Glykose.

Auch wenn man den Zuckergehalt des Harnes durch den Reduktionswert der Glykose gegen Cuprioxyd auf gewichtsanalytischem Wege feststellen will, ist es erforderlich, den Zuckergehalt auf etwa 1 bis 1,2 Proz. einzurichten. Man erfährt dies am einfachsten in der Weise, dass man stets mit den gleichen Volumverhältnissen arbeitet und darauf sieht, dass immer ein Überschuss von Kupfersalz in der Lösung verbleibt. Am besten verfährt man in folgender Weise: In ein bei 100 *ccm* mit Marke versehenes Becherglas bringt man 25 *ccm* Fehlingscher Lösung, giebt 10 *ccm* Harn hinzu und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Alsdann stellt man das Becherglas so in ein kochendes Wasserbad, dass es bis zum Niveau der darin erhaltenen Flüssigkeit von dem kochenden Wasser umgeben wird. Findet hierbei vollkommene Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit statt, so ist der Harn entsprechend zu verdünnen; ist die Abscheidung von Cuprioxyd nur eine unbedeutende, so hat man entsprechend mehr von dem Harn auf die 25 *ccm* Fehlingscher Lösung zu verwenden. Hat man auf diese Art den Zuckergehalt annähernd gefunden und auf etwa 1 Proz. der Gesamtflüssigkeit (100 *ccm*) korrigiert, so mischt man genau, wie dies oben angegeben ist, 25 *ccm* Fehlingscher Lösung, ein entsprechendes genau gemessenes Volumen des verdünnten oder ursprünglichen Harnes, sowie die nötige Quantität Wasser in das markierte Becherglas und lässt die Mischung etwa 10 Minuten in dem kochenden Wasserbade stehen. Man sammelt alsdann den in dichter Form abgeschiedenen Niederschlag ohne Verzug auf einem Filter, wäscht ihn so rasch als möglich mit kochendem Wasser aus und bringt ihn nach dem Trocknen in einen Tiegel, um ihn entweder durch Salpetersäure in Cuprioxyd überzuführen und als solches zu wiegen, oder ihn in der Glühhitze durch einen Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer zu reduzieren und in dieser Form zur Wage zu bringen.

M. Märker hat die nachstehende Tabelle zusammengestellt, aus

welcher die auf empirischem Wege ermittelten Zuckermengen abgelesen werden können, die den verschiedenen Gewichtsmengen von metallischem Kupfer entsprechen, wie sie unter den angegebenen Verhältnissen erhalten werden können. Er hat dabei sowohl die durch die Filtration bedingten, als auch die in der Reduktion durch Wasserstoff begründeten Fehlerquellen berücksichtigt, so dass man also in den in der Tabelle enthaltenen Zahlen schon fertig korrigierte Werte vor sich hat:

0,196 g	gefundenen Kupfers entsprechen	0,111 g	$C_6H_{12}O_6$
0,1947 „	„ „ „	0,110 „	„
0,1885 „	„ „ „	0,105 „	„
0,182 „	„ „ „	0,095 „	„
0,1751 „	„ „ „	0,090 „	„
0,1679 „	„ „ „	0,085 „	„
0,1525 „	„ „ „	0,080 „	„
0,1444 „	„ „ „	0,075 „	„
0,1358 „	„ „ „	0,070 „	„
0,127 „	„ „ „	0,065 „	„
0,1178 „	„ „ „	0,060 „	„
0,1082 „	„ „ „	0,055 „	„
0,0983 „	„ „ „	0,050 „	„

Sollte die gefundene Kupfermenge zwischen zwei der vorstehenden Zahlen liegen, so ist die ihr entsprechende Glykosemenge durch einfache Berechnung aus der zunächst liegenden Zahl obiger Tabelle zu finden.

Bezüglich der optischen Prüfung mittelst des Polarisationsapparates lässt sich für den Harn dasselbe sagen, was bei der optischen Zuckerprüfung im „Weine“ Erwähnung gefunden hat. Ein etwaiger Eiweissgehalt des Harnes ist vorher zu beseitigen, da eine Eiweisslösung eine dem Drehungsvermögen des Zuckers entgegengesetzte Drehung der Polarisationsebene — nach links — ausüben würde. Bei eiweissfreiem Harn gelingt es in der Regel, den klar filtrierten Harn direkt zur optischen Prüfung zu verwenden; nur wenn derselbe zu stark gefärbt sein sollte, wird eine Behandlung mit Tierkohle nötig. (Vergleiche das beim „Traubenzucker“ über optische Prüfung Gesagte.)

Eine seit Einführung der optischen Prüfungsmethode nur noch selten angewandte Bestimmung der Glykose im Harn gründet sich auf die Spaltung der ersteren in Alkohol und Kohlensäure, die sie bei der alkoholischen Gärung erfährt. Sie wird indirekt durch eine Kohlensäurebestimmung ausgeführt. 100 Teile Kohlendioxyd, die auf diese Weise in Freiheit gesetzt werden, entsprechen 204,44 Teilen Glykose. — Man nimmt etwa 25 g oder, wenn man es auf das Volum beziehen will, 25 *cem* des von dem etwa vorhandenen Eiweiss befreiten Harnes und bringt denselben mit etwas gut abgewaschener gesunder Hefe und einer geringen Menge von Weinsteinensäure in ein Kölbchen, das durch

eine kleine, mit Kork eingepasste Chlorcalciumröhre verschlossen wird. Nachdem man das Gewicht des ganzen so vorgerichteten Apparates samt Inhalt festgestellt hat, überlässt man den Kolbeninhalt bei einer Temperatur von 15 bis 25° der bald eintretenden Gährung, die in längstens 3 Tagen vollendet ist. Hierauf erwärmt man das Kölbchen, um die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure auszutreiben — jedoch nicht so weit, dass Wasserdämpfe entweichen können — und ermittelt den stattgehabten Gewichtsverlust, der die bei der Gährung entwickelte Kohlensäure vorstellt. Will man einigermaßen genauere Resultate, so muss man die Gährung in einem Fresenius-Willschen Kohlensäurebestimmungsapparat vor sich gehen lassen (Bd. II, S. 52, Fig. 139).

Die quantitative Bestimmung des Harnstoffes wurde früher durch Darstellung von salpetersaurem Harnstoff ausgeführt, indem man eine bestimmte Menge Harn im Wasserbade bei 60° eindampfte, den trockenen Rückstand mit absolutem Alkohol aufnahm und die durch Abdunsten etwas konzentrierte alkoholische Lösung mit verdünnter, von salpetriger Säure freier Salpetersäure im Überschuss versetzte und stehen liess. Hierbei scheidet sich salpetersaurer Harnstoff in glänzenden Blättchen ab, der in salpetersäurehaltigem Weingeist sehr wenig löslich ist. 100 Teile des bei mässiger Wärme getrockneten Filterinhaltes enthalten gegen 49 Teile Harnstoff.

Weit genauere Resultate giebt die von Liebig angegebene volumetrische Harnstoffbestimmung mittelst einer Mercurinitratlösung von bekanntem Gehalte. Fügt man nämlich zu einer Auflösung von Harnstoff eine solche von Mercurinitrat unter bisweiliger Neutralisation der dabei auftretenden freien Säure, so fällt ein aus 2 Molekülen Harnstoff, 1 Molekül Mercurinitrat und 3 Molekülen Mercurioxyd zusammengesetzter Niederschlag aus, so lange noch Harnstoff in der Flüssigkeit enthalten ist. Eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit giebt erst dann die Reaktionen der Mercurisalze, wenn sämtlicher Harnstoff in Form der oben genannten basischen Verbindung ausgefällt ist.

Als Probeflüssigkeit dient eine wässrige Mercurinitratlösung, die gegen eine 2prozentige Lösung von chemisch reinem Harnstoff so eingestellt wird, dass jeder *ccm* derselben 0,01 Harnstoff auszufällen vermag. — Dragendorff lässt die Mercurinitratlösung herstellen, indem er eine gewogene Menge chemisch reinen Mercurichlorides in Wasser löst, durch Kalilauge fällen und den anfangs durch Dekantieren, sodann auf dem Filter gründlich ausgewaschenen Niederschlag in reiner Salpetersäure lösen lässt. Diese Lösung ist behufs Entfernung der überschüssigen Salpetersäure bis zur Sirupskonsistenz einzudampfen und wieder in Wasser aufzulösen, wobei eine etwa eintretende Ausscheidung von basischem Mercurisalz durch vorsichtigen Salpetersäurezusatz wieder in Lösung zu bringen ist. — Man kann statt dessen auch den im Handel vorkommenden *Liquor Hydrargyri nitrici oxydati* von 1,67 spezifischem Gewicht nehmen. Derselbe enthält 50 Proz. Mercuri-

nitrat und durch Verdünnen von 231,6 g zum Liter gewinnt man eine Mercurinitratlösung von dem annähernd richtigen Gehalte, dass je 1 *ccm* derselben 0,01 Harnstoff entspricht. Die Lösung enthält dann 71,48 g metallisches Quecksilber oder 77,29 g Mercurioxyd.

Der Harn bedarf vor seiner Verwendung zur Harnstoffprüfung der Entfernung der in ihm gelösten Sulfate und Phosphate. Man erreicht dies am besten dadurch, dass man ein gemessenes Volum Harn mit einem halben Volum einer aus 1 Volum kalt gesättigter Baryumnitratlösung und 2 Volumen gesättigten Barytwassers bestehenden Mischung durchschüttelt und nach einiger Zeit filtriert. Wäre das Filtrat noch nicht indifferent gegen die Barytmischung geworden, so wäre der Zusatz der letzteren zu erhöhen. In allen Fällen muss man im Verhältnis der hierbei stattgehabten Verdünnung mehr von dem Filtrate in Arbeit nehmen; im ersteren Falle also sind an Stelle von 10 *ccm* Harn 15 *ccm* Filtrat zu verwenden. — Die Ausführung der Titration geschieht in der Weise, dass man zu einem gemessenen Volum des mit der Barytmischung behandelten und filtrierten Harnes so lange von der Mercurinitratlösung aus einer Bürette hinzufließen lässt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen der trüben Mischung in mit Wasser zerriebenem und auf einer Glasplatte ausgebreiteten Natriumbikarbonat*) durch eine an der Berührungsstelle stattfindende gelbe Ausscheidung einen Überschuss von Mercurinitrat erkennen lässt. Die Wahrnehmung dieser Endreaktion gelingt am sichersten, wenn man das mit Wasser zerriebene Natriumbikarbonat auf eine Glasplatte aufstreicht, die man auf ein Stück schwarzes Glanzpapier gelegt hat.

Erst wenn bei dieser Tüpfelreaktion die genannte gelbe Ausscheidung erreicht wird, stumpft man die in der Flüssigkeit frei gewordene Säure bis zur schwachsauren Reaktion ab und wiederholt die Tüpfelprobe. Findet nun die Gelbfärbung im Natriumbikarbonat nicht mehr statt, so fügt man vorsichtig noch so viel von der Mercurinitratlösung hinzu, bis dies gerade der Fall ist. Hatte man ein 10 *ccm* Harn entsprechendes Volum des Filtrates von der Barytbehandlung verwendet, so giebt die Zahl der verbrauchten *ccm* Mercurinitratlösung $\frac{1}{10}$ Prozent Harnstoff an.

Die Methode giebt recht genaue Resultate, wenn man die angegebenen Kautelen genau einhält; doch wird sie auch etwas von der Konzentration der Harnstofflösung beeinflusst, was jedoch nur selten von Belang sein dürfte und durch wiederholte Versuche mit anderen Verdünnungsverhältnissen zum Teil korrigiert werden kann. Eine etwas erheblichere Fehlerquelle wird durch den Gehalt des Harns an Chloriden bedingt, da diese sich mit dem zuerst zugesetzten Mercurinitrat unter Bildung von Mercurichlorid umsetzen, welches mit dem Harnstoff

*) Dasselbe muss für diesen Zweck absolut frei von Monokarbonat sein oder ist eventuell durch Ausziehen mit kaltem Wasser davon zu befreien.

keine Fällung giebt. Wenn es sich darum handelt, die Grösse des hierdurch entstehenden Fehlers zu ermitteln, so säuert man ein neues Volumen des Baryfiltrates mit Salpetersäure schwach an und ermittelt, wie viel *ccm* der Mercurinitratlösung verbraucht werden, bevor eine bleibende Trübung entsteht. Die hierbei sich ergebende Anzahl von *ccm* wäre dann von der bei der ursprünglichen Harnstofftitration verbrauchten Menge der Mercurinitratlösung in Abzug zu bringen.

Ausser diesen quantitativen Bestimmungen wird in gewissen Fällen auch noch die Bestimmung der Gesamtmenge von fixen Harnbestandteilen von Wert sein. Es ist dies mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft, da beim Eindampfen einige Bestandteile des Harns Zersetzungen erfahren unter Bildung von flüchtigen Produkten. Nach Neubauer hat die während des Abdampfens bei 100° auftretende Ammoniakentwicklung ihren Grund darin, dass der Harnstoff durch das saure Natriumphosphat zum Teil in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird. Man hat daher das Abdampfen des Harnes stets im Wasserbade vorzunehmen und darauf zu achten, dass die Temperatur 60° nur wenig übersteigt. In der Regel begnügt man sich mit der Ermittlung des spezifischen Gewichtes zur Beurteilung der Konzentration des Harnes. Neubauer hat gefunden, dass, wenn man die letzten drei Stellen des spezifischen Gewichtes mit dem Faktor 0,233 multipliziert, man den Gehalt des Harnes an festen Stoffen erhält, die in 1000 *ccm* enthalten sind. Um die Schwankungen zu berücksichtigen, die die Konzentration des Harnes während der verschiedenen Tageszeiten beeinflussen, pflegt man das spezifische Gewicht von mindestens drei zu den verschiedenen Tageszeiten entleerten Harnmengen zu ermitteln und als Grundlage für diese Berechnung das arithmetische Mittel daraus zu ziehen. Im Durchschnitt enthält der Harn 4,5 Proz.feste Bestandteile.

Eine ganz spezielle Untersuchung verlangen die im Harne häufig vorkommenden oder darin sich bildenden Sedimente.

Harnsedimente. Behufs näherer Prüfung sammelt man die Harnsedimente durch Absetzenlassen, Klarabgiessen des Harns, Auswaschen mit kaltem Wasser auf einem Filter und untersucht dieselben zunächst mit dem Mikroskop. Man erkennt so das Harnsediment entweder als ein krystallinisches (bestehend aus Harnsäure, Cystin, Hippursäure, Tyrosin, Calciumoxalat, Ammonium-Magnesiumphosphat, Calciumphosphat), oder als ein amorphes (bestehend aus Uraten der Alkalien, basischen Phosphaten der Erden), oder als ein aus organisierten Gebilden, wie Epithelien, Schleim- und Eiterzellen, Blutzellen, Samenfäden, Harnsarcinien, Fadenpilzen etc., bestehendes, oder als kompliziertes Sediment, d. h. als ein aus allen drei vorgemerkten Sedimentformen bestehendes. Wird das Sediment mit Wasser, welches mit Essigsäure stark sauer gemacht ist, aufgeköcht, so lösen sich die Phosphate, nicht aber Calciumoxalat und Harnsäure.

Die chemische Prüfung führt man zweckmässig in folgender Reihenfolge aus:

A. Ein Teil des Sediments wird mit verdünnter Salzsäure übergossen (dabei beobachtet), gelinde erwärmt und einige Stunden beiseite gestellt. Die Flüssigkeit wird dann durch Filtration vom Ungelösten getrennt.

a) Harnsäure ist ungelöst geblieben. Sie findet sich frei und als saures Natriumurat in den Sedimenten sauer reagierender Harne. Ihre Anwesenheit wird durch die Murexidprobe (s. S. 542) erkannt. Harnsäuresedimente bilden sich beim längeren Stehen des Harnes und fehlen selten darin bei Rheumatismus, Gicht, akuten Fiebern. Ein Harn, welcher ein reichliches Harnsäuresediment bildet, reagiert gewöhnlich stark sauer und ist von gesättigter Färbung. Das Harnsäuresediment ist meist von gelbroter Farbe und sandig anzufühlen.

b) Calciumkarbonat. Dieses wird daran erkannt, dass es beim Übergießen des Sediments mit Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen Kohlensäure entwickelt.

c) Die (sub A) erhaltene salzsaure Lösung wird mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuss versetzt. Es fallen dadurch aus: Calciumphosphat und -oxalat, sowie Ammoniummagnesiumphosphat, das sogenannte Tripelphosphat.

1. Calciumoxalat. Der (sub A, c) erhaltene Niederschlag wird gesammelt und mit verdünnter Essigsäure maceriert oder damit schwach erwärmt. Dadurch werden die Phosphate gelöst, Calciumoxalat bleibt aber ungelöst zurück. Durch schwaches Glühen wird dasselbe in Calciumkarbonat verwandelt und als solches geprüft.

Calciumoxalat ist in den Sedimenten meist von Uraten begleitet. Es scheidet sich aus Harnen von jeder Reaktion ab. Oxalurie nennt man den Krankheitszustand, in welchem Calciumoxalat in sehr reichlicher Menge aus dem Harnen niederschlägt. Der oxalürische Harn ist dunkelfarbig und hat einen Geruch, erinnernd an Reseda oder Hagebutten.

2. Calciumphosphat. Die vorstehend (sub A, c, 1) erhaltene essigsäure Lösung wird mit Ammoniak nur soweit neutralisiert, dass sie noch schwach sauer reagiert und nun mit einer Lösung von Ammoniumoxalat versetzt. Dadurch wird die Kalkerde als Calciumoxalat abgeschieden.

3. Ammoniummagnesiumphosphat, sog. Tripelphosphat. Filtriert man die vorstehende Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Calciumoxalat (sub A, c, 2) ab und versetzt sie mit Ammoniakflüssigkeit, so fällt die phosphorsaure Ammoniakmagnesia heraus.

Wenn der Harn zu faulen beginnt, so setzt er auch Tripelphosphat ab; auch in dem Harnen der an Krankheiten der Blase und des Rückenmarks Leidenden, welcher alkalisch oder neutral ist, findet die Ausscheidung von Tripelphosphat statt, begleitet von organisierten Gebilden, wie Eiter, Schleim etc.

d) Sulfate. Die (sub A) erhaltene salzsaure Lösung wird bei Gegenwart von Sulfaten durch Baryumchlorid weiss getrübt oder gefällt.

e) Ammoniumsalze. Zu deren Nachweis wird ein anderer Teil des abgewaschenen Harnsediments mit Ätzkalilauge übergossen. Eine Ammoniakentwicklung lässt entweder die Gegenwart von Ammoniummagnesiumphosphat oder des sauren Ammoniumurats vermuten. Beide Verbindungen trifft man meist in den Sedimenten alkalisch reagierender Harnen: 1. Saures Ammoniumurat. Das gewaschene Harnsediment wird mit ungefähr der 100fachen Menge destillierten Wassers aufgeköcht, wobei das saure Ammoniumurat in Lösung geht. Die heiss filtrierte und durch Eindampfen konzentrierte Lösung giebt auf Zusatz von Ätzkalilauge Ammoniak aus. Reines Ammoniumuratsediment verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech beinahe vollständig. — 2. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wird bereits unter A, c, 3 gefunden.

f) Saures harnsaurer Natrium oder saures Natriumurat. Die sub A, c nach dem Ausfällen der Erdsalze mittelst Ammoniak erhaltene, durch Filtration gesonderte Flüssigkeit enthält Natrium als Chlornatrium. Sie wird mit kohlen-saurem Ammonium alkalisch gemacht, nötigenfalls nochmals filtriert, eingedampft und bis zur Verjagung der Ammoniumsalze erhitzt. Der Rückstand ist Chlornatrium, erkennbar durch die intensive gelbe Färbung der Weingeist- oder der äusseren Lötrohrflamme. War vorher Harnsäure gefunden, so war dieselbe sicher an Natrium gebunden vorhanden.

g) Cystin. Ein Teil des Harnsediments wird mit verdünnter Essigsäure maceriert, auf ein Filter gebracht, mit Wasser abgewaschen, hierauf mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, welche das Cystin löst. Die ammoniakalische Lösung wird abgesondert und daraus das Cystin mit Essigsäure gefällt; dieses wird gesammelt und nun in einem Probierröhrchen mit einer Lösung von Bleioxyd in Ätzkalilauge gekocht. Der Schwefelgehalt des Cystins bewirkt die Abscheidung von braun oder schwarz gefärbtem Bleisulfid. Besteht ein Sediment nur aus Cystin, so verbrennt es beim Erhitzen auf Platinblech mit blaugrüner Flamme unter Verbreitung eines an Blausäure erinnernden Geruchs. Es ist sowohl in Salzsäure, als auch in Ammoniakflüssigkeit (nicht in Ammoniumkarbonat) löslich. Das Cystin ist stets vom Tyrosin begleitet. Cystinhaltiger Harn soll eine grünliche Farbe und trotz saurer Reaktion einen stinkenden Geruch haben.

h) Hippursäure. Hippursäuresedimente trifft man sehr selten an, werden aber mitunter nach reichlichem Genusse süsser und saurer Früchte beobachtet. Der betreffende Harn reagiert stark sauer.

Sorré hat die zur Untersuchung der Harnsedimente dienenden Reaktionen in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Übersicht der Reaktionen zum Zweck der Untersuchungen der Harnsedimente (nach Sorré).

<p>A. . . Das Sediment löst sich in der Wärme</p>	<p>rötlich gelb sind, auf der Flüssigkeit schwimmen oder am Boden lagern oder an den Wänden hängen und die Murexid-Reaktion geben;</p> <p>im Schleime suspendiert oder andern Absätzen beigemischt sind, und wie glänz., spiegelnde Punkte aussehen.</p> <p>1. Keine Veränderung durch Atzkali; mit destilliertem Wasser gewaschen, löst es sich in Essigsäure auf</p> <p>2. Gibt mit Atzkali die Reaktion auf Eiter; der Harn enthält Albumin</p>	<p>Urate.</p> <p>Harnsäure.</p> <p>Natriumphosphat.</p> <p>Phosphate der Erden (normal).</p> <p>Calciumkarbonat.</p> <p>Eiter.</p> <p>Blut gemengt mit Epithel. Schleim? Eiter? Fibrin?</p> <p>Eiter.</p> <p>Blasenschleim (selten Sperma). Produkt blenorragischer Ausflüsse.</p>
<p>I. Es enthält pulvrige Körner, welche</p> <p>a. Es ist weisslich</p> <p>b. Es ist rotbraun oder dunkelbraun; der Harn enthält Hae-matin und Albumin</p>	<p>Es besteht aus matten, pulverigen Massen, welche sich erst binnen 12—24 Stunden mehr oder weniger vollständig abgeschieden haben.</p>	<p>Blut gemengt mit Epithel. Schleim? Eiter? Fibrin?</p>
<p>II.</p>	<p>III. Es bildet eine zusammenhängende gelatinöse Schicht, welche zuweilen die ganze Masse der Flüssigkeit einnimmt; der Harn ist sehr alkalisch und enthält Albumin</p> <p>IV. Es ist wolkig und lagert sich nur schwierig vollständig ab</p> <p>V. Es bildet weissliche, in der Flüssigkeit schwimmende Fäden</p> <p>VI. Es bildet granbräunliche, klebrige, zusammengehäufte Massen in bluthaltigem Harn</p>	<p>Eiter.</p> <p>Blasenschleim (selten Sperma). Produkt blenorragischer Ausflüsse.</p> <p>Harne Koaguliertes Fibrin.</p>

B. Das Sediment löst sich nicht in der Wärme.

se d
ent
Obj
das
sch
ein
nich
kry

reil
Die

pro
mis
hau
Bl
mit

farl
die
ann
Obj
Blu
Sch
gez

har
Geg
fas

che
eis
her
Eit
we

un
die
daz
hie
Klu
sch

Mikroskopische Untersuchung des Harns und der Harnsedimente. Man bringt einen Tropfen des das Harnsediment vorzugsweise enthaltenden Harns, nachdem man diesen behutsam dekantiert hat, auf den Objektträger, bedeckt mit dem Deckglase und beobachtet. Hat man das Sediment durch Filtration gesondert, so darf man es nicht mit einem scharfen Instrument vom Filter nehmen, sondern, nach Anfeuchtung mit einem Tropfen Wasser, mittelst eines abgerundeten Glasstabes, damit es nicht mit Papierfasern vermischt werde. Das Sediment kann amorphe, krystallisierte und organisierte Substanzen enthalten.

A. Organisierte Substanzen:

a) Schleimgerinnsel (in saurem Harn) bildet Streifen, die aus reihenförmig geordneten, äusserst kleinen Körnchen zusammengesetzt sind. Diese Streifen sind nicht mit den Harnzylindern zu verwechseln!

b) Schleimkörper, in jedem Harn enthalten, als Absonderungsprodukt der Schleimhäute des uropoëtischen Systems, meistens untermischt mit den Epithelialzellen (den Zellen der Oberhaut) der Schleimhaut. Sie bilden runde, stark granuliert, farblose, einzelne oder wie Blasen aneinanderhängende und grössere Flächen ausfüllende Körperchen mit einem oder mehreren Kernen.

c) Blutkörperchen. Kreisrunde, etwas bikonkave, durchsichtige, farblose oder gelbliche Scheiben mit klar hervortretendem Kugelschatten, die unter dem Einflusse des Wassers die Gestalt hyaliner Kügelchen annehmen. Lässt man etwas konzentrierte Glaubersalzlösung zwischen Objektglas und Deckglas treten, so findet eine Kontraktion der Blutkörperchen statt; der Schatten tritt näher an die Ränder der Scheiben, die Ränder gestalten sich allmählich verzerrt, eckig, zerrissen, gezackt, gekerbt.

Sind die Blutkörperchen bereits zerstört, so ist noch Eiweiss vorhanden, welches, nach vorsichtiger Koagulation mittelst Essigsäure bei Gegenwart von Blut ein mehr oder weniger braunrotes, beim Trocknen fast schwarzes Gerinnsel giebt.

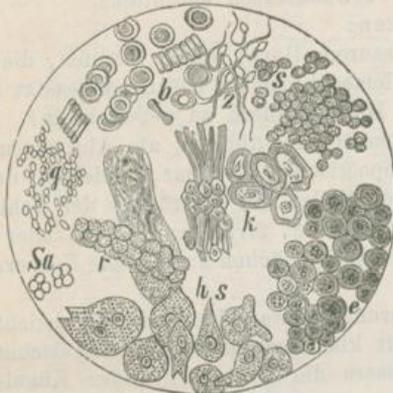
d) Eiterkörperchen, erscheinen als runde, mattgranulierte Bläschen mit einem Kern, der häufig 2, 3 bis 4 mal gespalten oder hufeisenförmig oder länglich ist. Die Konturen sind öfter matt, als scharf hervortretend. Unter Einwirkung verdünnter Essigsäure quellen die Eiterkörperchen stark auf, das granuliert Ansehen verschwindet, sie werden hyalin und die erwähnten Kerne treten sichtbarer bevor.

Zur Bestimmung des Eiters im Harn lässt man diesen absetzen und dekantiert die Flüssigkeit sorgfältig von dem Bodensatze. Von diesem letzteren giesst man circa 6—10 g in ein Becherglas, giebt dazu einige Stückchen (1,5—2 g) Ätzkali und rührt um. Eiter gerinnt hierbei zu einem zusammenhängenden, durchscheinenden, schleimigen Klumpen. (Schleim löst sich zu einer dünnen Flüssigkeit mit darin schwimmenden Flocken.) Die Abwesenheit von Eiweiss in einem Harn

schliesst die Gegenwart des Eiters aus, weil das eiweisshaltige Serum des Eiters den Harn sicher eiweisshaltig machen muss.

e) Harnzylinder, Epithelialzellen. Epithelialüberzüge aus den Bellinischen Röhren erscheinen als grössere cylindrische oder raupenähnliche Schläuche, die Epithelialzellen dagegen aus dem Nierenbecken und deren Ureteren bilden kleinere, sackförmige, geschwänzte oder keulenförmige oder spindelförmige

Fig. 198.



s Schleimkörperchen, b Blutkörperchen, e Eiterkörperchen, hs Zellen der Blaseschleimhaut, k krebsartige Absonderungen, r Harnzylinder mit Eiterkörperchen, Sa Sarcinie, Z Spermatozoen. 200—400fache Vergr.

Schläuche. Blasenepithel erscheint in langen sackförmigen, äusserst durchsichtigen Schläuchen, welche gewöhnlich nur an dem einen Ende trübe oder mit Körnern gefüllt zu sein scheinen und nichts Raupenförmiges an sich haben bezw. keine raupenförmige Gliederung zeigen. Andere Formen sind lang bandartig mit zerrissenem Rande.

f) Spermatozoen (Samenfäden) machen sich bei 300 bis 500facher Vergrößerung durch die froschlarvenähnliche Form kenntlich, nämlich durch eine kugelige Form mit einem spitz zulaufenden

Schwanz. Im frischen Harn sind sie sehr beweglich. Beim längeren Stehen des Harns hört ihre Bewegung auf und der Schwanz legt sich ösenförmig oder spiralig an den sphärischen Teil.

g) Bei krebsartigen Krankheiten treten neben Eiterkörperchen verschieden gestaltete Gebilde auf, die mit Zellen mehr oder weniger bedeckt sind.

h) Gährungspilze, Fadenpilze, Vibrionen finden sich, wenn der Harn in den Gährungsakt eingetreten ist.

B. Krystallisierte Substanzen:

a) Säuren des Harns. Man bringt das Sediment allein oder mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert auf das Objektglas. 1. Hippursäure bildet, aus kaltem Harn allmählich ausgeschieden, weisse, halbdurchsichtige, rhombische, vielseitige Prismen und Säulen, an den Enden in 2 oder 4 Flächen auslaufend. 2. Harnsäure kommt in verschiedenen Formen im Harn vor. Sie bildet bald rhombische, glatte, durchsichtige, bald orangebräunliche, gelbgefärbte Tafeln, bald mit abgerundeten stumpfen Winkeln, bald mit spindelförmigen Verlängerungen. Aus der alkalischen Lösung mittelst Chlorwasserstoffsäure auf dem Objektglase abgeschieden, bildet sie mit-

unter „Dumbells“ (kurze Stränge mit pilzhutförmig erweiterten Enden). Bald nimmt die Harnsäure die Form von Wetzsteinen an, bald vereinigen sich ihre Prismen zu besenähnlichen Büscheln, von denen gemeinlich zwei mit ihrer Basis zusammenhängen.

b) Saures harnsaures Natrium bildet unregelmässige Gruppen und Anhäufungen äusserst kleiner grützähnlicher Körnchen.

c) Saures harnsaures Ammonium bildet stechapfelähnliche Formen, kleine runde, mit Dornen oder Spitzen besetzte, einzelne oder in Gruppen zusammenliegende Körperchen.

d) Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (Tripelphosphat) tritt in meist rhombischen, sargdeckelähnlichen Krystallchen auf, welche sich von ähnlichen Formen des Calciumoxalats dadurch unterscheiden lassen, dass sie sich leicht auflösen.

e) Calciumoxalat findet sich im Harnsediment in Gestalt kleiner durchsichtiger, quadrat-oktaëdrischer Krystalle, welche eine Ähnlichkeit mit Briefumschlägen haben. Man hat dieses Calciumsalz auch schon in sanduhrförmigen Krystallchen gefunden.

C. Amorphe Ausscheidungen bestehen gemeinlich in Calciumphosphat.

D. Fett. Es findet sich häufig in den amorphen Sedimentmassen. Es bildet platte Scheibchen mit dunklen, mehr oder weniger unregelmässigen Konturen und mit starkem Lichtbrechungsvermögen. Oft sieht man zwei Fettscheiben zusammenfliessen, was bei den Fettzellen nicht stattfindet. Diese sind runde, glatte, durch gegenseitigen Druck mitunter polyëdrische Körperchen, bei durchfallendem Lichte mit scharfen dunklen Konturen, bei auffallendem Lichte am Rande silberglänzend, in der Mitte weisslich.

Analyse der Harnsteine und des Harngrieses. Harnsteine und Harngries sind nur durch ihre Formbeschaffenheit von einander unterschieden. Die Harnsteine sind entweder ihrer ganzen Masse nach homo-

Fig. 199.



Salze des Harnes, 200-400fache Vergr.
hi Hippursäure, ha Harnsäure, Nu Natriumurat, Au saures Ammoniumurat, Ca Calciumoxalat, Amp Ammoniummagnesiaphosphat (Tripelphosphat).

gen oder sie bestehen aus mehreren konzentrischen Schichten chemisch und physikalisch verschiedener Substanzen; sie haben entweder einen Kern, um welchen die Ablagerung stattfand, oder eine Höhlung, wenn der ursprüngliche Kern, ein Schleimpartikel, vertrocknete. Der Durchschnitt giebt davon Kenntniss und es wird versucht, die Schichten zu trennen, um auf die chemische Zusammensetzung der einzelnen zu prüfen. Kleine Schabsel unter das Mikroskop gebracht, geben oft genügenden Aufschluss. — Harngries wird, wie er ist oder zerrieben, vor der chemischen Untersuchung stets mikroskopisch geprüft.

Bestandteile der Harnkonkremente können sein: Calciumkarbonat, -phosphat und -oxalat, Tripelphosphat, Harnsäure und ihre sauren Salze, Xanthin, Cystin, Fibrin, Schleim, Urostealith nebst unwesentlichen Mengen von Thonerde, Kieselsäure etc.

Nachdem das Untersuchungsobjekt hinreichend optisch geprüft ist, wird es zerrieben, mit etwas kaltem destilliertem Wasser abgewaschen, getrocknet und nun:

A. eine Probe auf Platinblech über der Weingeistflamme eingäschert. Bleibt kein oder nur ein unbedeutender Aschenrückstand, so können vorhanden sein:

Harnsäure	}	verbrennen ohne Flamme;
Saures Ammoniumurat		
Xanthin		
Cystin		
Urostealith	}	verbrennen mit Flamme.
Fibrin		

ausserdem aber noch, wenn ein bedeutender Aschenrückstand blieb, die sub B. angeführten Stoffe.

Cystin verbrennt mit einer bläulichen, bald verlöschenden Flamme unter Verbreitung eines Geruchs nach brennendem Schwefel und verbrennendem Fett. — Urostealith verbrennt mit gelber Flamme und benzoëähnlichem Geruche. — Fibrin mit gelblicher Flamme und dem Geruche nach verbrannten Haaren.

a) Ammoniumsalze. Eine kleine Menge des zerriebenen Untersuchungsobjekts wird in die Mitte eines Uhrgläschens, welches auf schwarzes Papier gestellt ist, gebracht und mit etwas Ätzkalilauge angefeuchtet. Die Nebel um ein mit verdünnter Salzsäure benetztes Glasstäbchen geben Ammoniak zu erkennen. Es kann daher saures Ammoniumurat oder Tripelphosphat gegenwärtig sein.

b) Harnsäure. Die vorstehend sub a) vorliegende Probe oder ein anderer Teil der Harnkonkretion wird, mit Salpetersäure im Überschuss aufgenommen, in ein porzellanenes Schälchen gebracht, eingedampft etc., und die Murexidprobe (siehe S. 542) gemacht. Im Falle des Gelingens der Probe ist Harnsäure zugegen; war auch Ammonium vorhanden, so ist saures harnsaures Ammonium anzunehmen.

Die Trennung der Harnsäure von dem Ammoniumsalze geschieht

mit heissem Wasser, worin das Ammoniumurat löslich ist, weniger aber die Harnsäure. — Steine aus saurem Ammoniumurat kommen selten vor und sind gewöhnlich klein, weisslich oder gelblichweiss und von erdiger Beschaffenheit. Häufiger kommen Harnsäuresteine vor, welche mehr oder weniger bräunlich, rötlich oder braunrötlich sind. Sie zeigen meist eine glatte Oberfläche und ziemliche Härte.

c) Xanthin. War die Murexidprobe erfolglos, so reagiert man auf Xanthin, indem man den vorstehend (sub b) für die Murexidprobe eingedampften Rückstand mit Ätzkalilauge behandelt, welche gegenwärtiges Xanthin mit gesättigt rotgelber Farbe auflöst. — Guanin ist zwar noch nicht in den menschlichen Harnkonkretionen aufgefunden, giebt aber eine ähnliche Reaktion. — Harnkonkremente aus Xanthin sind selten, meist mehr oder weniger braun, hart, nehmen beim Reiben Wachsglanz an und bestehen meist aus konzentrischen, leicht brennbaren, amorphen Schichten. Xanthin verbrennt ohne Flamme.

d) Cystin. Eine Probe der Harnkonkretion wird in Ätzkalilösung gelöst, mit etwas Bleiessig versetzt und gekocht (oder wie sub A. g angegeben behandelt). Ein schwarzer Niederschlag oder eine eben solche Trübung rührt von Bleisulfid her, wodurch sich auf die Gegenwart des Cystins schliessen lässt. — Cystinsteine kommen selten vor. Sie sind mattgelb, glatt, auf dem Bruche krystallinisch und fettglänzend. Sie sind ferner weich und lassen sich leicht schaben. Cystin verbrennt mit bläulicher Flamme (s. oben).

e) Urostealith ist beim Erhitzen und Verbrennen durch die gelbe Flamme und den bezoähnlichen Geruch zu erkennen. Eine Probe des Konkrements wird mit Äther behandelt, welcher Urostealith auflöst; die ätherische Lösung wird abgedunstet und der trockene amorphe Rückstand allmählich erhitzt. Färbt er sich hierbei violett, so ist die Gegenwart des Urostealiths gesichert. — Urostealithkonkretionen kommen äusserst selten vor. Frisch sind sie weich und elastisch, getrocknet spröde, hart, lichtbraun bis schwarz, beim Erwärmen werden sie weicher, beim weiteren Erhitzen schmelzen sie, ohne zu zerfliessen, blähen sich auf und entwickeln den bemerkten bezoähnlichen Geruch.

f) Fibrin (Proteïnsubstanzen, aus Blutkoagulationen entstanden) ist in Ätzkalilösungen löslich und wird aus dieser Auflösung durch Säuren wieder gefällt. Es ist in Wasser, Weingeist, Äther unlöslich, ferner ohne Krystallisation und verbreitet beim Verbrennen den Geruch der verbrennenden Stickstoffverbindungen.

B. Die Harnkonkretion ist entweder unverbrennlich oder sie hinterlässt auch nach energischem Glühen einen Rückstand. In diesem Falle können darin vorhanden sein: Calciumkarbonat, -phosphat, -oxalat, Tripelphosphat und Urate mit fixer Base.

Die Prüfung auf diese Stoffe wird ganz so ausgeführt wie oben Seite 542 ff angegeben ist.

Das Calciumkarbonat kommt in den Konkretionen meist in Be-

gleitung von Erdphosphaten, nur selten für sich allein vor. Calciumoxalat findet sich häufig und bildet blasse, glatte, dabei kleine (Hanfsamensteine) oder grössere, warzige, rauhe, bräunliche Körper (Maulbeersteine). Phosphorsaure Kalkerde und phosphorsaure Ammon-Magnesia finden sich gemeinlich neben einander.

Eiweissstoffe, Proteïnkörper, Albuminate. Unter diesem Namen fasst man eine Reihe von organischen Körpern zusammen, die im Haushalte der Natur eine äusserst wichtige Rolle spielen, von sehr komplizierter chemischer Zusammensetzung sind und die ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff und Schwefel zu ihren wesentlichen und charakteristischen Elementarbestandteilen zählen. Sie finden sich sowohl im Pflanzen- als im Tierreiche, sowohl in gelöster als auch in organisierter Form; ihr Aufbau wird nur durch das Pflanzenreich besorgt, während die Tiere lediglich im Stande sind, fertig gebildete Eiweisskörper mit der Nahrung aufzunehmen und nach geschehener Assimilation in veränderter Form wieder abzulagern. Ueber die Molekularstruktur herrscht noch vollkommenes Dunkel, dagegen zeigt die prozentische Zusammensetzung der einzelnen, physikalisch sehr verschiedenen Eiweissarten eine merkwürdige Übereinstimmung, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Albumin	Fibrin	Caseïn
Kohlenstoff	53,5	52,7	53,8
Wasserstoff	7	6,9	7,2
Sauerstoff	22,4	23,8	22,5
Stickstoff	15,5	15,4	15,6
Schwefel	1,6	1,2	0,9

Die Eiweisskörper sind teils in Wasser löslich, teils darin unlöslich; viele von ihnen kommen in beiden Zuständen vor. Die wasserlöslichen gehen bei einer bestimmten Temperatur — etwa 70° — in die unlösliche Modifikation über; rascher und vollkommener tritt die „Koagulation“ ein bei Gegenwart gewisser Körper, wie verdünnter Säuren etc. Aus den rein wässrigen Lösungen können sie durch Verdunsten bei einer unter 50° liegenden Temperatur in trockenem Zustande erhalten werden, ohne dass sie hierbei ihre Löslichkeit für Wasser eingebüsst hätten. Sie bilden alsdann ähnlich wie *Gummi arab.* aussehende, durchscheinende, unregelmässige Stückchen, die sich in Wasser wieder vollkommen lösen, in Alkohol und Äther aber unlöslich sind. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationssebene nach links; sie wird gefällt durch Alkohol, Äther, Gerbsäure, viele Mineralsäuren, Kaliumferrocyanid bei Gegenwart von Essigsäure, Pikrinsäure, Phenol, Kreosot, Chloral, durch Lösungen von Gummi und Dextrin, Chlor, Brom, Jod, sowie durch Metallsalze.

Die durch diese Fällungsmittel erzeugten Niederschläge sind Ver-

bindungen der Eiweisskörper mit den ersteren oder einzelnen Bestandteilen derselben. Auf der Unlöslichkeit der Metallalbuminate beruht die Verabreichung von eiweisshaltigen Flüssigkeiten, wie Milch oder Hühner-eiweiss als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Metallsalzen.

Die löslichen Eiweissstoffe sind in den pflanzlichen und tierischen Säften enthalten, während die in Wasser unlösliche Modifikation hauptsächlich in der Muskelfaser niedergelegt ist, ausserdem aber bei dem Aufbau der verschiedenartigsten Gewebe verwendet wird und als Zell-inhaltskörper im Pflanzenreiche auftritt.

Folgende Reaktionen teilen sämtliche Eiweisskörper miteinander: Von konzentrierter Phosphor- und Essigsäure werden bei Anwendung von Wärme alle Eiweissstoffe gelöst. Auch in konzentrierter Salzsäure lösen sie sich beim Erwärmen; die Lösung färbt sich bei längerem Kochen an der Luft dunkel violettblau. Verdünnte Kalilauge bewirkt ebenfalls bei 60° Lösung sämtlicher Eiweisskörper, wobei der Schwefel in Kaliumsulfid übergeführt wird. Aus dieser alkalischen Lösung fällt verdünnte Essigsäure weisse Niederschläge, welche sich von den ursprünglich gelösten Eiweisskörpern in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung nur sehr wenig unterscheiden und die man früher fälschlich als die allen Eiweisskörpern zu Grunde liegende Substanz betrachtete und mit dem Namen „Protein“ belegte. — Durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und etwas Zuckerlösung werden die Eiweissstoffe rot gefärbt, bei Luftzutritt geht die Farbe in ein schönes Dunkelviolett über. — Fügt man zu einer Lösung der Eiweissstoffe in Eisessig konzentrierte Schwefelsäure, so färbt sie sich violett und zeigt bei geeigneter Konzentration im Spektrum einen bestimmten, charakteristischen Absorptionsstreifen, der zwischen den Fraunhoferschen Linien B und F liegt. — Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure und Zinnchlorür oder mit Barytwasser werden die Eiweissstoffe zerlegt und zwar in Leucin, Tyrosin, Tyroleucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Ammoniak. — Alle Eiweisskörper geben dieselben Spaltungsprodukte, aber in verschiedenem relativen Mengenverhältnis. — Beim Erhitzen schmelzen die Albuminkörper zunächst unter Bläunung, blähen sich auf und verkohlen unter Entwicklung des Geruches nach angebranntem Horn. Die hierbei auftretenden Zersetzungsprodukte bestehen der Hauptsache nach aus Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniumkarbonat, Methylamin und anderen Aminbasen, den Basen der Pyridinreihe, Cyanwasserstoff und anderen. — Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen verschiedene flüchtige Basen (Indol, Skatol) und es hinterbleiben Fettsäuren. — Bei der Oxydation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure oder mit Kaliumdichromat entstehen Fettsäuren und Aldehyde, Benzoesäure, Blausäure, Benzaldehyd, Nitrite und flüchtige Basen.

Erkennung der Eiweisskörper. Die in Lösung befindlichen Albuminate lassen sich teils durch Erwärmen und nachherigen Zusatz von

Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure, teils durch Säuren allein koagulieren. In gleicher Weise wirken Gerbsäure, Metaphosphorsäure, Essigsäure, zugleich mit Kaliumferrocyanid. — Von konzentrierter Salpetersäure werden sie gelb gefärbt durch Bildung von Xanthoproteinsäure, welche sich in Alkalilauge mit braunroter Farbe löst. — Erwärmt man Eiweisskörper, sowohl feste als auch gelöste, mit einer Lösung von Merkurinitrat, welche etwas salpetrige Säure enthält (Millonsches Reagens), so färbt sich das Albumin schön violettrot. (Tyrosin giebt dieselbe Reaktion.) — Ausser diesen Reaktionen dienen die oben angeführten mit konzentrierter Schwefelsäure und Zuckerlösung oder das Auftreten des für Eiweisskörper allein charakteristischen Absorptionsstreifens (siehe oben) zur Erkennung der Eiweisskörper. — Cuprisulfatlösung giebt bei Gegenwart von Ätzkali mit Eiweisskörpern eine violette Färbung; man muss jedoch zur Hervorrufung der Violett-färbung zuerst die Cuprisulfatlösung verwenden und dann erst das Alkali. Man betupft feste Eiweissstoffe einfach mit der Kupferlösung und hierauf mit Kalilauge, spült das entstandene Kupferhydroxyd mit Wasser ab; der Eiweisskörper wird alsdann violett gefärbt sein.

Die Eiweisskörper werden eingeteilt:

1. in Albumine oder eigentliche Eiweisskörper, die in einer in Wasser löslichen Modifikation vorkommen.
2. in Globuline, welche in Wasser unlöslich sind, aber von einer 10 proz. Kochsalzlösung gelöst werden,
3. in Proteide, welche weder in Wasser noch in Kochsalzlösung löslich sind, ihrer Zusammensetzung und ihrem übrigen chemischen Verhalten nach den Eiweissstoffen sehr ähnlich sind,
4. in eiweissartige Fermente.

Die Albumine lassen sich weiter einteilen in

- a) eigentliche Albumine,
- b) Kaseine,
- c) Fibrine.

Zu den eigentlichen Albuminen gehören das Eieralbumin (Hühner-eiweiss), das Serumalbumin und das Pflanzenalbumin. Zu technischen Zwecken werden die beiden ersten verwendet und kommen im getrockneten Zustande im Handel vor. Das bei 50° eingetrocknete Hühner-eiweiss stellt gelbliche, gummiähnliche, spröde Massen oder Blättchen dar, welche im Wasser zunächst aufquellen und sich allmählich darin lösen.

Die Handelsware ist vielfachen Verfälschungen unterworfen, wie mit Zuckerlösung, Dextrin, Gummi (Bassorin), Weizenkleber etc.

Das eingetrocknete Albumin muss sich in 60—80 Teilen kaltem Wasser langsam (innerhalb 24 Stunden), etwas schneller in Wasser von 30—35° C zu einer nur wenig trüben, dicklich fließenden, ziemlich farblosen, etwas opalisierenden Flüssigkeit lösen, in welcher gewöhnlich einige Flocken koagulierten Eiweisses herumschwimmen. Je vollständiger

die Lösung und je geringer die Menge der in der Lösung herumschwimmenden Eiweissflocken ist, um so besser ist die Ware, wofern die Lösung noch die Eigenschaft hat, in der Kochhitze ihren Albumingehalt als Koagulum abzuschneiden und nach Verdampfung der vom Koagulum abfiltrierten Flüssigkeit keinen über 3 Proz. von der Menge des trocknen Albumins betragenden Rückstand zu hinterlassen. Nur die Menge Eiweissstoff, welche in Wasser löslich ist und beim Kochen der Lösung sich daraus koaguliert abscheidet, repräsentiert den Albuminwert der Ware. Zur Prüfung übergiesst man 2,5 g einer richtig entnommenen Durchschnittsprobe in einem Kölbchen mit 150 *ccm* lauwarmen Wassers und lässt unter öfterem Umschütteln einen Tag hindurch an einem mässig warmen Orte stehen, giesst die Flüssigkeit durch ein feines Seidensieb, erwärmt die Kolatur zum Kochen, setzt hierauf 1 *ccm* verdünnter Salpetersäure zu und lässt absitzen. Das Koagulum giebt man auf ein Filter, wäscht es mit etwas Wasser ab und bringt es noch feucht auf ein tariertes Uhrglas, trocknet es zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt bei 110—120° C und wägt. Ein gutes Präparat muss mindestens 80 Proz. koagulierbares Eiweiss ergeben. Ist das Albumin mit Gummi, Zucker oder Dextrin verfälscht, so würden sich diese in der vom Koagulum abfiltrierten Flüssigkeit durch die bekannten Reagentien nachweisen lassen. Schon geronnenes Eiweiss und Bassorin würden sich in Wasser nicht lösen, sondern darin nur aufquellen. Es ist jedoch zu beachten, dass die ersteren Verfälschungsmittel, in einem bestimmten Verhältnisse dem Albumin zugesetzt, diesem teilweise die Koagulationsfähigkeit entziehen, so dass das Gewicht des koagulierten Eiweisses in der Probe verhältnismässig geringer ausfällt.

Ein Verfahren zur Wertbestimmung der Albuminsorten von Ziegler ist folgendes: Man löst 20 g einer richtig entnommenen Durchschnittsprobe in 100 *ccm* destilliertem Wasser, kühlt die Lösung durch ein Seidensieb, lässt sie zum Absetzen der ungelösten, suspendierten Teilchen einige Zeit stehen, entnimmt von der klaren Lösung 12 *ccm* (entsprechend 2,0 g Albumin) und lässt diese tropfenweise in eine kochende 20 proc. Alaunlösung einfließen. Man sammelt das koagulierte Eiweiss auf einem Filter, wäscht es mit heissem Wasser aus, trocknet bei 110 bis 120° und wägt es. 1 Proc. ist von der gefundenen Eiweissmenge abzuziehen, weil das in dieser Weise koagulierte Eiweiss bis zu 1 Proc. Thonerde enthält.

Ferrum albuminatum. Eisenalbuminat. *Liquor ferri albuminati*. Das Eiweiss giebt, wie schon erwähnt, mit den Metallsalzen schwerlösliche Verbindungen. So rufen Lösungen desselben auch in den Ferrisalzlösungen Niederschläge hervor, die seit einer Reihe von Jahren als Eisenpräparate in den Arzneischatz Eingang gefunden haben. Die chemische Zusammensetzung dieser Eiseneiweissniederschläge ist keine konstante und wahrscheinlich in der Weise aufzufassen, dass man es mit hochbasischen Ferrisalzen zu thun hat, die Albumin in ihr Molekül

aufgenommen haben. Sie enthalten stets noch wechselnde Mengen von der Säure des Eisensalzes, das zur Ausfällung gedient hatte, und lösen sich sowohl in einem Überschuss von Ferrisalz, als auch von Eiweiss. Ausserdem werden sie beim Auswaschen mit Wasser stets mehr oder weniger zersetzt, so dass von einer konstanten Zusammensetzung eines Eisenalbuminates eigentlich nicht gesprochen werden kann. Die pulverförmigen Präparate des Handels sind in der Regel Verreibungen eines bei gelinder Temperatur eingetrockneten Eiseneiweissniederschlags mit Rohr- oder Milhzucker, deren Eisengehalt auf den der übrigen Eisenpräparate gebracht wird; derselbe beträgt ungefähr $3\frac{0}{10}$ metallisches Eisen.

Um den Eisengehalt in einem solchen Präparate zu ermitteln, muss man eine gewogene Menge desselben bis zur vollkommenen Zerstörung der organischen Substanz glühen, die Asche in Salzsäure aufnehmen, durch etwas Kaliumchlorat oxydieren und nach Beseitigung des freien Chlors das Eisen auf titrimetrischen Wege bestimmen, indem man die Flüssigkeit mit einigen *g* Kaliumjodid in einem Stöpselglase bei gelinder Wärme eine Stunde stehen lässt und das ausgeschiedene Jod durch $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. $\frac{1}{10}$ *cc* derselben zeigt 0,0056 Eisen an.

Die *Solutio ferri albuminati* ist eine Lösung des Eiseneiweissniederschlags in salzsäurehaltigem Wasser. Der *Liquor Ferri albuminati* Drees ist eine aromatisierte Flüssigkeit, die das Ferrialbuminat in Suspension enthält.

Das Serumalbumin, Bluteiweiss, Serin, findet sich in reichlicher Menge im Blute und in anderen tierischen Nährflüssigkeiten. Man erhält es aus dem Blutserum, indem man letzteres mit Wasser verdünnt, durch wenig Essigsäure die anderen Eiweissstoffe ausfällt, das bei 50° eingeeengte Filtrat durch Dialyse von den begleitenden Salzen trennt und bei 50° zur Trockne verdampft. Das zu technischen Zwecken dienende wird im grossen dargestellt, indem man geronnenes Blut in Würfel schneidet, dieselben zum Abtropfen des sich allmählich ausscheidenden Blutserums auf feine Siebe schichtet und die abgetropfte Flüssigkeit in flachen Gefässen bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft.

Das Serumalbumin bildet dem Eieralbumin sehr ähnliche, gelbliche bis braune, amorphe, spröde, nicht hygroskopische Massen, welche sich in Wasser zu einer klaren, nicht fadenziehenden Flüssigkeit auflösen. Das einmal eingetrocknete Serumalbumin kann in ganz trockenem Zustande bis zum Kochpunkt des Wassers erhitzt werden, ohne zu gerinnen. Im übrigen zeigt es gleiches Verhalten wie Eiereiweiss, nur wird das Serumalbumin durch Schütteln mit Äther nicht gefällt, während Eiereiweiss koaguliert.

Die Prüfung des Serumalbumins kann in gleicher Weise geschehen, wie die des Eiereiweisses. (Siehe dort.)

Beide Eiweissarten finden wegen ihrer Eigenschaft, beim Erhitzen

zu gerinnen und dabei suspendierte Teilchen mitzureissen, zum Klären von Flüssigkeiten, hauptsächlich in den Zuckerraffinerien, ausgedehnte Verwendung. Das Serumalbumin dient auch in der Kattundruckerei zur Fixierung unlöslicher Farbstoffe auf der Faser.

Von den eigentlichen Albuminen unterscheidet sich das Kasein durch seine Unfähigkeit beim Erhitzen zu koagulieren; es koaguliert aber sofort aus seiner wässerigen Lösung, in welcher es als Alkalialbuminat enthalten ist, durch Zusatz einer geringen Menge einer verdünnten Säure. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung scheidet sich dasselbe in Form einer Haut an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Das Kasein ist in zwei Modifikationen bekannt: 1. als Milchkasein und 2. als Pflanzenkasein.

Das Milchkasein wird aus der Milch zur Käsebereitung im grossen gewonnen, indem man der ganzen oder abgerahmten Milch Labflüssigkeit (aus der innern Haut des Kälbermagens dargestellt) zusetzt, wodurch es sich ebenso wie auf Zusatz verdünnter Säuren als zusammenhängendes Koagulum (gestandene Milch) abscheidet und von den Molken getrennt werden kann. (Siehe Käse, Seite 533.)

Die quantitative Bestimmung des Kasein- und Albumingehaltes in der Milch vergleiche Seite 525.

Das Pflanzenkasein oder Legumin findet sich als Alkalialbuminat in den Samen der Hülsenfrüchte. Es stellt frisch gefällt ein flockiges Gerinnsel vor, welches zu einer amorphen, leicht zerreiblichen Masse eintrocknet. In reinem Wasser ist es nur in geringem Masse löslich, dagegen löst es sich leicht in Wasser, das ganz geringe Mengen Alkali enthält. Aus dieser Lösung scheidet es sich beim Kochen, gleich dem Milchkasein, allmählich an der Oberfläche als Haut aus.

Die Fibrine unterscheidet man als Blut-, Muskel- und Pflanzenfibrin. Das erstere bildet sich aus zwei im Blute des lebenden Organismus in Lösung befindlichen Stoffen, der fibrinogenen und fibrinoplastischen Substanz, sobald das Blut den lebenden Organismus verlässt. Es scheidet sich als sogenannter Blutkuchen mit den Blutkörperchen zusammen aus und kann, indem man die letzteren durch Kneten und Auswaschen entfernt, daraus dargestellt werden. Es bildet in frischem Zustande eine graulich-weiße, undurchsichtige, faserige, zähe Masse, die beim Trocknen hart, spröde und durchscheinend wird. In Wasser ist es unlöslich; von verdünnten Alkalien wird es, besonders in gelinder Wärme, als Alkalialbuminat gelöst; durch verdünnte Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Das Muskelfibrin oder Myosin ist im lebenden Organismus in den Sacrolemmaschläuchen der Muskelfasern in gelöstem Zustande enthalten; es gerinnt bald nach Eintritt des Todes und bedingt die sogenannte Totenstarre. Das Myosin bildet eine weisse, geruch- und geschmacklose, zusammenklebende Gallerte oder flockige, zähe, weisse Masse, die in reinem Wasser unlöslich ist, dagegen sich in verdünnten Ätz-

alkalien und sehr verdünnter Salzsäure zu Alkali- resp. Acidalbuminaten auflöst.

Das Pflanzenfibrin (Glutenfibrin) ist in den Samen der Getreidearten enthalten und bildet den Hauptbestandteil des Klebers, aus dem es dargestellt wird. Es scheidet sich als eine braune, zähe Masse ab, die nach dem Trocknen hornartig wird, in Wasser unlöslich, dagegen löslich ist in heissem Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. In kochendem Wasser wird es koaguliert und löst sich dann nicht mehr in den angeführten Lösungsmitteln. Beim Keimen der Samen findet eine Umbildung statt, indem das Pflanzenfibrin in Diastase verwandelt wird. (Siehe „Malz“).

Die quantitative Bestimmung der Eiweisskörper, wie solche gegenwärtig häufig verlangt wird, zur Feststellung des Nährwertes eines Nahrungs- oder Futtermittels, geschieht in der Weise, dass man nach der Kjeldahlschen Methode (siehe später unter „Dünger“) den Gesamtstickstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz ermittelt und daraus, — da der Stickstoffgehalt der Eiweisskörper im Mittel zu 16 Proz. angenommen wird und man die geringe Quantität der übrigen stickstoffhaltigen Körper (Ammoniaksalze, Amidosäuren, Alkaloide) nicht in Betracht zieht — durch Multiplikation mit 6,25 den Eiweissgehalt berechnet. — Genauere Resultate erhält man, wenn die übrigen, in den Pflanzen enthaltenen stickstoffhaltigen Körper, wie Ammoniumsalze, Amidosäure, Alkaloide zuerst entfernt werden. Nach Stutzer kocht man zu diesem Zwecke das zerkleinerte Untersuchungsmaterial mit Wasser, setzt breiförmiges, reines Kupferhydroxyd zu, filtriert, zieht den Niederschlag mit absolutem Alkohol aus, bestimmt nach dem Trocknen darin den Stickstoffgehalt nach Will und Varrentrapp oder Kjeldahl, und multipliziert den gefundenen Wert mit 6,25. Einige Alkaloide werden in Gegenwart von Gerbsäure durch Kupferhydroxyd mitgefällt und müssen vor dessen Zusatz durch Ausziehen mit einem Gemische von 99 *ccm* absolutem Alkohol und 1 *ccm* Essigsäure entfernt werden.

Die den Eiweisskörpern sich sehr ähnlich verhaltenden, unter dem Namen Globuline und Proteine zusammengefassten Körper haben für die Zwecke dieses Werkes sehr untergeordnete Bedeutung; es seien deshalb auch nur die wichtigsten Vertreter dem Namen nach angeführt: das Vitellin (Dotterstoff), wesentlicher Bestandteil der Dottermasse der Vogeleier und der Eier vieler anderer Tierspezien; das Aleuron, in den ruhenden Samen und auch in anderen Pflanzenorganen, die Reservenährstoffe enthalten; die fibrinoplastische Substanz der Blutkörperchen und des Blutplasmas; die fibrinogene Substanz im Blutplasma und der Lymphe. — Zu den Proteinen gehören die tierischen Schleimstoffe oder Mucine, ferner der Hornstoff oder Keratin als Hauptbestandteil der Klauen, Hufe, Nägel, Krallen, Hörner, Haare, Federn, Wolle, des Fischbeins und Schildpatts; das Fibrin (Seidenfibrin), Hauptbestandteil der Seide.

Von grösserer Bedeutung sind die eiweissartigen Fermente pflanzlicher und tierischer Abstammung. Da der Reindarstellung dieser Körper grosse Schwierigkeiten im Wege stehen, ist eine genaue Kenntnis der Eigenschaften derselben bis jetzt nicht zu erlangen gewesen. Ihre gemeinschaftlichen Eigenschaften bestehen darin, dass sie in Wasser löslich sind, aus der wässrigen Lösung durch Kochen nicht abgeschieden werden, durch Kochtemperatur ihre Wirksamkeit als Fermente verlieren und durch Alkohol sowie Bleiacetat gefällt werden. Im Haushalte des tierischen und pflanzlichen Organismus sind sie von grösster Bedeutung durch ihre Eigenschaft, die an und für sich nicht assimilierbaren, weil unlöslichen Nährstoffe in lösliche, dem Tier- wie Pflanzenorganismus zur Erhaltung nötigen Verbindungen überzuführen.

Die wichtigsten dieser Stoffe sind die Diastase, das Papaïn, das Invertin, dem Pflanzenreiche, das Pepsin und Pankreatin, dem Tierreiche entstammend.

Die Diastase oder das Maltin bildet sich bei der Keimung der Getreidekörner aus den Kleberbestandteilen (Pflanzenfibrin). Es zeichnet sich durch seine eminent fermentierende Kraft aus, indem 1 Teil Diastase im Stande ist, 100 000 Teile in Wasser verteilter Stärke bei 60—65° C in Maltose und Dextrin zu verwandeln. Es ist eine weisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die bei längerem Aufbewahren ihre Wirksamkeit verliert. Die wässrige Lösung erleidet rasch Zersetzung.

Das Papaïn (Papayotinum, Papayin, Pflanzenpepsin) ist ein pepsinartig wirkendes Ferment, das in verschiedenen Teilen der *Carica Papaya*, einer in den tropischen Ländern kultivierten Papayacee enthalten ist und daraus dargestellt wird. Es bildet eine weissliche, amorphe, in Wasser leicht lösliche, schwach adstringierend schmeckende Masse, welche an Stelle des Pepsins arzneiliche Anwendung findet. Auf seine Verdauungsfähigkeit wird dasselbe wie das Pepsin untersucht. (Siehe unter „Pepsin“.)

Unter dem Namen Invertin versteht man ein in der Hefe enthaltenes Ferment, das Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln vermag. Es ist ein weisses Pulver, das sich leicht in Wasser löst und eine beim Schütteln schäumende, klare Lösung giebt, die mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht, klar bleibt.

Von den tierischen Fermenten findet das Pepsin häufig arzneiliche Verwendung und wird zu diesem Zwecke fabrikmässig dargestellt. Es kommt bald in grösserer, bald geringerer Reinheit, in der Regel mit Milchzucker, Dextrin, Stärke etc. gemischt im Handel vor. Es stellt ein weissliches, kaum hygroskopisches Pulver dar, das sich in Wasser nicht vollkommen löst, von eigentümlichem Geruche und Geschmacke ist. Für sich allein ohne Säurezusatz ist es nicht im Stande, Eiweiss zu lösen und in Pepton überzuführen. Diese letztere Eigenschaft erlangt es erst in hervorragender Weise durch Zusatz von Salzsäure, welche auch im natürlichen Magensaft in freiem Zustande mit ihm zu-

sammen vorkommt. In gleicher Weise, wie Salzsäure, nur weniger energisch, wirken auch Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Milchsäure bei genügender Verdünnung. Werden die durch die verdauende Wirkung des Pepsines in Lösung gebrachten Eiweisskörper durch Diffusion genügend entfernt, so vermag eine geringe Quantität Pepsin bei 35—40° C. grosse Mengen von Eiweiss zu lösen, zugleich ist aber auch das Vorhandensein der richtigen Säuremenge auf die peptonisierende Wirkung von grossem Einflusse. Die Lösung des Pepsines wird beim Kochen nicht getrübt, verliert aber hierdurch die verdauende Wirkung. Auch Alkohol, Ätzalkalien, Metallsalze etc. heben die Pepsinwirkung auf. — Das Pepsin wird auf ziemlich umständlichem Wege aus den Labdrüsen des Schweinemagens dargestellt.

Der Wirkungswert der im Handel vorkommenden Pepsinpräparate wird in Prozenten angegeben und man versteht unter einem 100prozentigen Pepsin ein solches, von dem 0,1 g im stande ist, bei genügendem Salzsäurezusatz 10 g 4 bis 5 Minuten im Ei gekochten Hühnereiweisses zu lösen. Hierauf gründet sich auch die Methode der Wertbestimmung von zu untersuchenden Präparaten. Die Ausführung geschieht folgendermassen: Man löst 0,1 g Pepsin in 150 g Wasser unter Zusatz von 2,5 g 25prozentiger Salzsäure und setzt dieser Lösung 10 g nicht zu lange (4—5 Minuten) gekochtes, in linsengrosse Stücke zerschnittenes Hühnereiweiss hinzu.*) Sogenannte 100prozentige Präparate sollen nach wiederholtem, kräftigem Umschütteln innerhalb 4 bis 6 Stunden das Eiweiss vollständig zu einer schwach opalisierenden Flüssigkeit gelöst haben. Sollte ungelöstes Eiweiss zurückgeblieben sein, so verdünnt man mit Wasser, trennt das Ungelöste durch Filtration, und nach mehrmaligem Abspülen mit Wasser und möglichstem Befreien des anhängenden Wassers durch Ausbreiten auf Filtrierpapier ermittelt man das Gewicht des Ungelösten, zieht von 10 g ab und erfährt so durch einfache Rechnung den Wert des Präparates in Prozenten ausgedrückt. Die guten Handelssorten lösen sich in 50 Teilen Wasser von 25° C mit nur sehr geringer Trübung; fügt man dieser Lösung noch 2 Tropfen Salzsäure hinzu, so soll man durch eine 10 cm dicke Schicht dieser Lösung fettgedruckte Schrift noch deutlich lesen können.

Die Resultate dieser Prüfungsweise mit gekochtem Hühnereiweiss haben nur bis zu einem gewissen Grade Anspruch auf Genauigkeit; zum Zwecke der Vergleichung des relativen Wertes von verschiedenen zur Beurteilung vorliegenden Pepsinsorten reichen sie jedoch aus, wenn alle Proben mit einem und demselben Eiweiss und in genau dem gleichen Verteilungsgrade vorgenommen werden. Die Löslichkeit des ge-

*) Noch besser ist es, wenn man das hart gekochte Hühnereiweiss in einem Porzellanmörser mit der Mischung von Pepsin, Salzsäure und Wasser anreibt und die Digestion in diesem fein zerteilten Zustande vornimmt.

kochten Albumins wird merklich beeinflusst von dem Alter des Eies und von der Dauer des Siedens. Handelt es sich darum, ganz genaue Werte für das Lösungsvermögen eines Pepsins oder einer pepsinhaltigen Flüssigkeit zu erhalten, so empfiehlt es sich, an Stelle des gekochten Eiweisses gut ausgewaschenes und bei niedriger Temperatur vollkommen ausgetrocknetes Blutfibrin zu verwenden. Man stellt sich das letztere dar, indem man die beim Umrühren von Blut frisch geschlachteter Tiere am Rührstabe haften bleibenden Fibringerinnsel unter einem Wasserstrahle bis zur gänzlichen Entfernung der Blutkörperchen und Salze durchknetet, zwischen Fliesspapier presst und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknet.

Behufs Anstellung einer Verdauungsprobe wägt man zwei genau gleich grosse Mengen (1,0 g) des so vorbereiteten Fibrins, bringt sie je in ein Glas und digeriert die eine Menge mit einem Gemisch von 25 Tropfen Salzsäure und 150 *cm* Wasser, die andere mit derselben Mischung unter Zusatz von 0,1 g Pepsin oder einer entsprechenden Menge der pepsinhaltigen Flüssigkeit. Nachdem man diese beiden Proben unter bisweiligem Umschütteln etwa 6 Stunden bei einer Temperatur von etwa 37° C stehen gelassen hat, giebt man sie je auf ein Filter, wäscht beide gleichmässig mit Wasser aus und trocknet bei 100° C, wobei man noch eine dritte Fibrinmenge zur Ermittlung des wahren Gewichtes mitrocknet. Die Trockensubstanz dieser dritten Probe wird als wahre Fibrinmenge in Rechnung gestellt, und als verdauende Wirkung des angewandten Pepsins die Differenz der beiden Fibrinverluste mit und ohne Pepsin darauf bezogen.

Der Pepsinwein ist eine Lösung von Pepsin in salzsäurehaltigem Weine, dem etwas Glycerin zugesetzt ist. In 1 l Pepsinwein sollen 25 g Pepsin und 25 g Glycerin und 2,5 g 25prozentige Salzsäure enthalten sein. Die Prüfungsweise geschieht in ähnlicher Weise wie die des Pepsines.

Das Strauss-Pepsin und das Ingluvin, das erstere aus der innern Haut des Strausmagens, das letztere aus dem Kropfe der Hühner bereitet, sind nach ihrem Verhalten dem Pepsin sehr ähnliche Präparate.

Ein anderes Ferment, das neben der Eigenschaft, Eiweisskörper zu lösen, auch noch Stärke in Maltose und Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten vermag, ist in der Bauchspeicheldrüse enthalten und wird mit dem Namen Pankreatin oder Trypsin bezeichnet. Der Pankreassaft verschiedener Tiere ist in seiner Wirksamkeit verschieden. Das Pankreatin stellt man am besten aus der Bauchspeicheldrüse des frisch geschlachteten Schweines dar. Die im Handel vorkommenden Präparate sind Gemische des Pankreatins mit Dextrin oder Milchzucker. Die *Massa pancreatica Engesser* besteht aus gepulverter Pankreasdrüse; ein Glycerinauszug aus dieser Drüse stellt das *Pankreatinum glycerinatum* vor. — Die Wertbestimmung der im Handel vorkommenden Pankreaspräparate wird in ähnlicher Weise wie die der Pepsinpräparate ausge-

führt. 1 Teil guten Pankreatins soll bei 35 bis 40° C 35 Teile mässig gekochten, in linsengrosse Stücke zerschnittenen Hühnereiweisses in Lösung bringen und einen aus 6—8 Teilen Stärke und 250 Wasser bereiteten Kleister in eine leicht filtrierbare Flüssigkeit verwandeln.

Die lösende Wirkung des Pepsins und Pankreatins auf an und für sich unlösliches koaguliertes Eiweiss beruht auf der Fähigkeit der genannten Stoffe, das Eiweiss und die eiweissartigen Körper in Pepton zu verwandeln oder dieselben zu peptonisieren. Die Peptone bilden weisse amorphe Massen, die sich leicht in Wasser lösen, durch Erhitzen nicht koaguliert und durch die meisten Reagentien, mit Ausnahme von Alkohol, nicht gefällt werden. Die Lösungen der Peptone sind leicht diffundierbar. Von den Eiweisskörpern unterscheiden sie sich ihrer Zusammensetzung nach nicht wesentlich und geben dieselben Reaktionen. (Siehe oben.) Charakteristisch für dieselben ist die Rosa- und hierauf die Violettfärbung, die eine Peptonlösung annimmt, wenn man sie mit etwas Natronlauge und dann tropfenweise mit Kupferlösung versetzt und umschüttelt.

Wegen ihrer leichten Verdaulichkeit finden eine Reihe von Peptonpräparaten arzneiliche Verwendung, so das *Peptonum carnicum*, Sanders Pepton, Kochs Fleischpepton, *Albumen peptonatum*, *Peptonum carnatum*, sind im wesentlichen entweder durch Pepsin oder (Chsenpankreas in Lösung gebrachtes Fleisch, Eiweiss oder Blutfibrin mit unwesentlichen Beimengungen, wie Fleischextrakt. Eine ähnliche Zusammensetzung hat die *Solutio carnis* von Leube und Rosenthal. Sie besteht aus Fleisch- und Fibrinpepton mit einem geschmacklosen löslichen Eisensalze.

Das *Peptonum hydrargyrotum*, Quecksilberpepton, wird durch Fällen einer Peptonlösung mit Mercurichloridlösung, durch Lösen des gesammelten und abgetropften Niederschlages in 6prozentiger Natriumchloridlösung erhalten. Die Lösung enthält 1 Proz. Quecksilberchlorid.

Blut heisst die bekannte rote Flüssigkeit, die im lebenden Organismus der Wirbeltiere in geschlossenen Behältern (Herz, Arterien, Venen, Kapillaren) zirkuliert und die den hauptsächlichsten Träger des Stoffwechsels repräsentiert. Das Blut der warmblütigen Tiere bildet im unveränderten Zustande eine gleichförmige, dickliche, klebrig anzufühlende, theils hell-, theils dunkelrote Flüssigkeit von schwachem, eigenartigem, für die einzelne Tierart besonderem Geruche, fadem, salzigem Geschmacke und vom spezifischen Gewicht 1,050 bis 1,075. Das Arterienblut ist hell scharlachrot, das der Venen dunkel- bis schwarzrot, während die Kapillargefässe ein karmoisinrotes Blut enthalten. Die Temperatur des Blutes beträgt im lebenden menschlichen Organismus unter normalen Verhältnissen etwa 37°; sie kann durch Krankheitsprozesse bis zu 42° gesteigert werden.

Das Blut besteht aus einer an sich farblosen resp. schwach gelb

gefärbten wässrigen Flüssigkeit — Plasma oder Blutflüssigkeit genannt — und unzähligen mikroskopisch kleinen Formelementen, die in derselben in Suspension erhalten werden. Die letzteren werden in a) rote Blutkörperchen oder Blutzellen, b) farblose oder weisse Blutkörperchen und c) Molekularkörnchen unterschieden.

In dem Momente, in welchem das Blut den Organismus verlässt, wird es dickflüssiger und nach Verlauf von 10—15 Minuten beobachtet man an seiner Oberfläche die Bildung gelblich weisser Tropfen, welche allmählich zunehmen, bis endlich eine grüngelbliche oder gelbe, alkalische Flüssigkeitsschicht, Blutserum, Blutwasser, über einer festen gelatinösen Masse, dem Blutkuchen (*Placenta, Cruor*) lagert. Dieser Vorgang, welchen man mit Gerinnung des Blutes bezeichnet, besteht in dem Unlöslichwerden oder der Abscheidung des Fibrins (Faserstoff), welches die Blutkörperchen einschliesst und mit sich reisst. Der Gerinnungsprozess (die Defibrinierung) wird durch Umrühren (wobei sich das Fibrin in Fadenform und klumpigen Massen an das Rührinstrument anhängt) und durch einen geringen Wasserzusatz beschleunigt, durch Kohlensäure und Zusatz von neutral reagierenden Salzen der Alkalimetalle verlangsamt, weshalb auch das Kohlensäure enthaltende venöse Blut langsamer gerinnt als arterielles.

Chemische Bestandteile des gesunden Blutes sind ausser Wasser vorzugsweise folgende organische Substanzen: Fibrin, Albumin, Haemoglobin, Lecithin, Cholesterin, Fette, fettsaure Alkalien, in sehr kleiner Menge Harnstoff, Dextrose, Kreatin, Kreatinin, in Spuren Harnsäure; anorganische Bestandteile sind: Phosphate, Sulfate, Karbonate der Alkalimetalle, Kalium und Natriumchlorid, Phosphate des Calciums und Magnesiums, Eisens und Spuren Kieselsäure; gasförmige Bestandteile sind: Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff.

Hauptsächliche Bestandteile der Blutkörperchen sind: Haemoglobin, Eisen in Verbindung mit Haemoglobin, Lecithin. In die übrigen Blutbestandteile teilen sich Blutkörperchen und Plasma.

Nach Dumas ist das Blut ungefähr in folgendem Verhältnis zusammengesetzt:

Blutkuchen	{	Fibrin	3	}	130		
		Blutzellen {	Haemoglobin			2	albuminöse Substanz 125
Blutserum	{	Wasser	790	}	870		
		Albumin	70				
		fette Materie				}	10
		extraktive Materie					
Salze			1000.				

Als abnorme Bestandteile des Blutes sind zu nennen: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und andere Fettsäuren, Milchsäure, Gallen-

säuren, Gallenfarbstoffe, Sarcin, Glutin, Leucin, Tyrosin, Ammoniumkarbonat, dann, infolge des Genusses oder nach Vergiftungen, Substanzen wie Alkaloide, Blausäure, Metalloxyde, nach Kohlendunstvergiftung Kohlenoxydgas.

Die Blutkörperchen oder Blutzellen sind bei jeder Tierklasse von verschiedener Form und Grösse. Im Menschenblut bilden sie bikonkave Scheiben mit farbloser Umhüllung.

Die Substanz, welche ihre rote Farbe, überhaupt die Farbe des Blutes bedingt, hat den Namen Haemoglobin (Haematoglobin, Blutfarbstoff) erhalten. Diese Substanz bildet die Hauptmasse der roten Blutkörperchen, findet sich aber auch in sehr geringer Menge im Muskelfleisch der Säugetiere, bisweilen gelöst im Blute einiger wirbelloser Tiere. Ihrer Zusammensetzung nach nähert sie sich den Albuminaten, von welchen sie aber durch einen Eisengehalt und durch die Fähigkeit, unter gewissen Umständen (unter 0° C) zu krystallisieren, verschieden ist. In dem Blute der Menschen und einiger Tiere ist das Haemoglobin amorph, in dem Blute anderer Tierarten krystallinisch. In seinem Spektrum hat es zwischen den Fraunhoferschen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen (vergl. Fig. 200 Seite 576). Im getrockneten Blute geht das Haemoglobin meistens in Methaemoglobin über, welches jene Absorptionsstreifen nicht zeigt.

Zur Erlangung der Haemoglobinkrystalle mischt man (nach Hoppe-Seyler) defibriniertes Blut mit mindestens dem 10fachen Volum 2proz. Kochsalzlösung, lässt 1—2 Tage an einem kalten Orte stehen, sammelt den aus Blutkörperchen bestehenden Bodensatz durch Dekantieren der Flüssigkeit, giebt ihn mit wenig Wasser gemischt in ein Glaskölbchen, übergiesst mit Äther, schüttelt gut um, dekantiert den Äther und filtriert die rote wässrige Flüssigkeit. Das Filtrat wird bis auf 0° abgekühlt und, mit 0,25 Volum Weingeist von 0° gemischt, einige Tage bei -5 bis 10° C stehen gelassen. Das Haemoglobin des Blutes der Ratte, des Meerschweinchens, Eichhörnchens, Hundes geht schon hier beim Schütteln mit Äther in mikroskopische Kryställchen über, so dass eine Filtration nicht angeht. In diesem Falle digeriert man die Masse in Wasser von 40° , filtriert schnell, lässt das Filtrat bis auf 0° erkalten, versetzt, wie oben angegeben, mit Äther etc. In der letztangegebenen Weise lässt sich das krystallisierte Haemoglobin mehrmals umkrystallisieren. Aus der wässrigen, bis auf 0° erkalteten Haemoglobinlösung wird das Haemoglobin beim Schütteln mit Weingeist und Luft von derselben Temperatur und 1—2 tägigem Beiseitstellen in der Kälte in Krystallen abgeschieden.

Die Haemoglobinkrystalle sind von mikroskopischer Grösse und bilden feucht eine teigige, zinnberrote Masse, welche sich über Schwefelsäure unter 0° getrocknet bei Verlust von 3—4 Proz. Krystallwasser in ein ziegelrotes Pulver verwandelt, das bis auf 100° ohne Zersetzung erhitzt werden kann. Beim Austrocknen über 0° wird es dunkler an

Farbe, unter teilweiser Zersetzung. Die Krystalle des Haemoglobins zeigen je nach der Tierspezies eine verschiedene Form, einen verschiedenen Krystallwassergehalt und verschiedene Löslichkeit in Wasser. Sie enthalten lose gebundenen Sauerstoff, welcher beim Erwärmen oder mittelst der Luftpumpe ausgetrieben werden kann. Man hat daher das krystallisierte Haemoglobin mit Oxyhaemoglobin, das von dem lose gebundenen Sauerstoffe befreite einfach mit Haemoglobin bezeichnet.

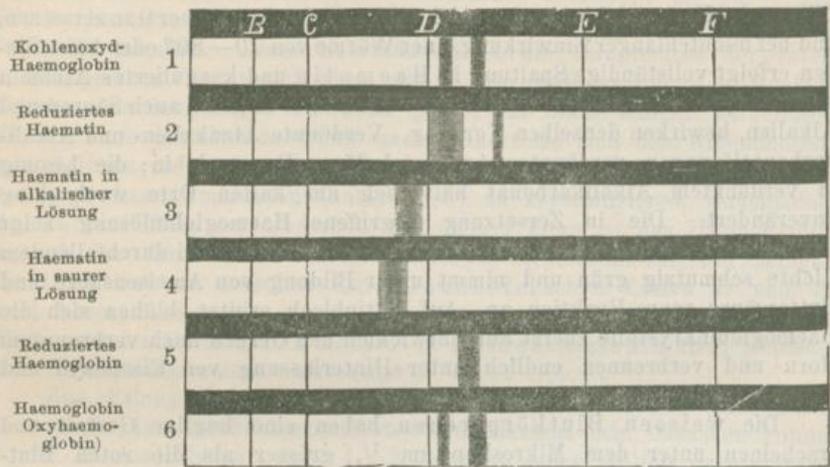
Wasser löst das Haemoglobin mit schönroter Farbe. Die wässrige Lösung des Haemoglobins beginnt sich schon wenige Grade über 0 zu zersetzen, und bei minutenlanger Einwirkung einer Wärme von 70—80° oder beim Sieden erfolgt vollständige Spaltung in Haematin und koaguliertes Albumin unter Abspaltung flüchtiger Fettsäuren. Heisser Weingeist, auch Säuren und Alkalien, bewirken denselben Vorgang. Verdünnte Ätzalkalien- und Alkalikarbonatlösungen, verdünntes Ammoniak lösen Haemoglobin; die Lösung in verdünntem Alkalikarbonat hält sich am kalten Orte wochenlang unverändert. Die in Zersetzung begriffene Haemoglobinlösung zeigt Dichroismus, erscheint bei auffallendem Lichte braun, bei durchfallendem Lichte schmutzig grün und nimmt unter Bildung von Ameisensäure und Buttersäure saure Reaktion an. Auf Platinblech erhitzt, blähen sich die Haemoglobinkrystalle zuerst auf, entwickeln den Geruch nach verbranntem Horn und verbrennen endlich unter Hinterlassung von Eisenoxyd und Ferriphosphat.

Die weissen Blutkörperchen haben eine kuglige Gestalt und erscheinen unter dem Mikroskop um $\frac{1}{3}$ grösser als die roten Blutkörperchen, farblos, mit feingranulierter Oberfläche und feingezählter Kontur. Unter 1000 roten Blutkörperchen finden sich unter normalen Verhältnissen 3—4 weisse. Sie scheinen sich besser zu halten als die roten, wenigstens findet man sie in altem, eingetrocknetem Blute noch unversehrt, während die roten Körperchen bereits eine teilweise Zerstörung erlitten haben.

Haematin heisst, wie vorhin angegeben wurde, ein Zersetzungs- oder Spaltungsprodukt des Haemoglobins. Seine chemische Zusammensetzung scheint keine bestimmte zu sein. Es enthält durchschnittlich 12 Proz. Eisen. Das optische Verhalten der Haematinlösung ist zur Erkennung des zersetzten Haemoglobins, resp. alten Blutes, von Wichtigkeit. — Setzt man zu einer Haemoglobinlösung, welche deutlich zwischen den Fraunhoferschen Linien *D* und *E* im Gelb und Grün des Spektrums zwei Absorptionsstreifen (Spektralbänder) zeigt, von welchen der schmalere sich an Linie *D* anlehnt, etwas Essigsäure, so schwinden dieselben und dafür entsteht im Rot, zwischen den Fraunhoferschen Linien *C* und *D*, ein (einziger) Absorptionsstreifen. — Übersättigt man die Haemoglobinlösung mit Alkali, so verrückt sich der Absorptionsstreifen und nähert sich der Linie *D*. Diese Erscheinungen sollen sich nach Hoppe-Seyler noch bei einer Lösung von 1,0 g Haematin in 6667 cm Lösungsmittel und 1 cm Dicke der Flüssigkeitsschicht erzielen

lassen. — Behandelt man die Lösung mit reduzierenden Mitteln, wie Ferrotartrat, Schwefelammonium etc., so verschwindet der Absorptionsstreifen und dafür treten zwischen den Fraunhoferschen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen auf, von welchen sich der breitere an die Linie *D* anlehnt. — Alkalische Haematinlösungen sind dichroitisch und erscheinen bei durchfallendem Lichte grünlich, bei reflektiertem rötlich.

Fig. 200.



Absorptionsstreifen des Haemoglobins und Haematins.

Haeminkrystalle, Teichmannsche Krystalle. Wird Haemoglobin, oder frisches, oder altes eingetrocknetes, selbst durch Wasser bereits gespültes Blut mit Essigsäurehydrat (Eisessig) und einer höchst geringen Menge Kochsalz oder Jodkalium erwärmt, oder mit Äther, welcher mit weingeistiger Essigsäure- oder Oxalsäurelösung versetzt ist, behandelt und das Filtrat bei gelinder Wärme konzentriert, so entstehen mikroskopische rhombische, braunrote bis schwarzbraune Krystalle in Täfelchen oder platten Nadeln, welche getrocknet und in Wasser oder Weingeist bewegt von schwärzlich-blauer Farbe, metallglänzend, bei durchfallendem Lichte braun erscheinen. Sie sind in Wasser, Weingeist, Äther, Chloroform etc. unlöslich, ebenso bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnten Säuren. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie dagegen mit violett-roter Farbe. Verdünnte Alkalikarbonatlösungen sind ohne Einwirkung,

Fig. 201.



Haemin- und Haematinkrystalle, circa 300 fache Vergr.

Verdünnte Alkalikarbonatlösungen sind ohne Einwirkung,

dagegen wirken Ätzalkalien und Ammoniak auflösend, jedoch nicht ohne teilweise Zersetzung und Erzeugung eines schmutzigen Grüns. — Haemin erleidet, bis zu 20° C erhitzt, keine Veränderung, beim Glühen auf Platinblech verglimmt es unter Hinterlassung von ca. 8,5 Proz. reinem Eisenoxyd.

Zur Darstellung der mikroskopischen Haeminkrystalle aus sehr kleinen Mengen Blut, wie sie bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen vorkommt, wird das getrocknete Blutteilchen (z. B. von der Grösse eines Mohnsamenkorns) mit circa $\frac{1}{3}$ seines Volums Chlornatrium auf ein Objektglas gebracht, mit einem Tropfen Essigsäurehydrat (Eisessig) und dann mit einem Deckgläschen lose bedeckt, das Objektglas über dem Cylinder einer Petroleumflamme langsam und vorsichtig erwärmt, bis in der Essigsäureschicht Bläschen entstehen und Verdampfung eintritt. Die Flüssigkeitsschicht hat sich hierbei zuerst braun, dann schwärzlich gefärbt. Man lässt erkalten und bringt nun das Objekt unter das Mikroskop bei circa 350 maliger Vergrößerung. Man findet hier in eine amorphe Masse eingelagert die Haeminkrystalle in kleinen Gruppen und Haufen. Nach Brücke verfährt man folgendermassen: Es wird die Lösung des Blutflecks in kaltem destilliertem Wasser mit einem Tropfen Kochsalzlösung in ein Uhrgläschen gegeben, entweder über konzentrierter Schwefelsäure (unter der Luftpumpe) oder bei einer gelinden Wärme von ca. 30° C eingetrocknet, hierauf mit dem Mikroskop durchmustert, ob sich nicht etwa Krystalle vorfinden, welche eine Verwechslung mit Haeminkrystallen zulassen. Dann übergiesst man den Trockenrückstand mit 2—5 Tropfen Essigsäurehydrat und trocknet in gelinder Wärme des Wasserbades wiederum langsam zur Trockne ein. Den Rückstand versetzt man nach dem Erkalten mit ein paar Tropfen destilliertem Wasser, rührt um, bringt einen Tropfen auf ein Objektglas und prüft mit dem Mikroskop. Der Kochsalzzusatz ist notwendig und dient, wie es scheint, als Ersatz der Alkalisalze, welche der Blutfleck durch Wasser, Regen, Bodenfeuchtigkeit verloren haben könnte. Murexid giebt ähnliche Krystallbildungen, aber auch ohne Einwirkung von Essigsäure. Eine murexidhaltige Flüssigkeit bildet eingetrocknet eine ziegelrote Masse, die Blutlösung dagegen eine braunrote. Mit verdünnter Atzkalilauge giebt Murexid eine blaue, Haemin eine schmutzigrün gefärbte Lösung. Die Indigokrystalle, welche aus mit Essigsäure eingedampftem Indigo entstehen, machen sich durch ihre blaue Farbe kenntlich und werden durch eine 25prozentige Salpetersäure bei 10—15° C entfärbt.

Blut verschiedener Tiere und Unterscheidung desselben. Gestalt der Blutkörperchen. Die Bestimmung des Blutes der verschiedenen Tiergattungen bietet unendliche Schwierigkeiten und ist nur dann in einigen Fällen mit einiger Sicherheit möglich, wenn die Blutkörperchen intakt und unter dem Mikroskop zu erkennen sind. Wie schon erwähnt, sind die Blutkörperchen der Säugetiere kernlos, die der Vögel, Amphibien und Fische enthalten dagegen einen Kern. Die

roten Blutkörperchen im Menschenblut sind bikonkave Scheiben, im Blute der Vögel oval oder elliptisch mit geschärftem Rande, im Blute der Amphibien und der Fische (mit Ausschluss der Neunaugen) oval und konvex, im Blute des Kamels, Dromedars und Lamas elliptisch und bikonkav. Die roten Blutkörperchen des Menschen und eines grossen Teiles vierfüssiger Säugetiere bilden mikroskopisch kleine, kreisrunde, bikonkave Scheiben und erscheinen daher, je nach Stellung des Mikroskops und der Beleuchtung, entweder in der Mitte dunkler gefärbt oder heller als am Rande, welcher sich bei sehr starker Vergrösserung farblos erweist. Das auf seiner Kante stehende Blutkörperchen zeigt daher auch die Form eines an den Enden verdickten Stabes.

Fig. 202.

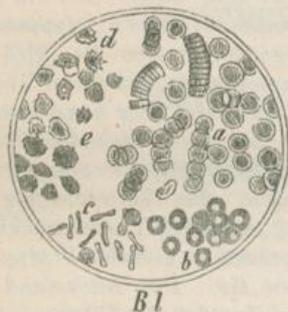
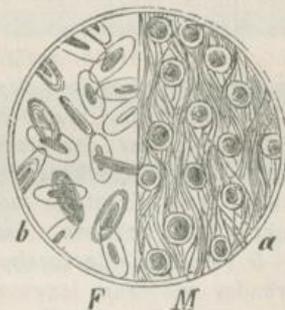


Fig. 203.



Blutkörperchen. 350–400fache Vergr.
 a Blutkörperchen mit dunklem Centrum und hellem Rande, b mit lichtem Centrum, c im Profil, d nach der Behandlung mit Glaubersalzlösung, e nach dem langsamen Eintrocknen.

a Blutkörperchen im geronnenen Blute. 500fache Vergr.
 b Blutkörperchen der Vögel. 300fache Vergr.

Infolge der Molekularattraktion legen sich die Blutkörperchen gewöhnlich so aneinander, dass sie Gruppen bilden, welche unter dem Mikroskop wie Geldrollen und auch wie Reihen aufgezählten Geldes erscheinen. Durch Einwirkung von Wasser und Reagentien, auch durch Eintrocknen büssen die Blutkörperchen meist die glattrandige Scheibenform ein und gleichen dann Pflastersteinen mit eingesprungenem, abgestossenem, zersplittertem Rande.

Nach Schmidt beträgt der Durchmesser der in dünner Schicht auf Glasplatten eingetrockneten Blutkörperchen:

	im Mittel	minim.	maxim.	
von Menschen	= 0,0077	(0,0074	0,0080)	mm
" Hunden	= 0,0070	(0,0066	0,0074)	"
" Kaninchen	= 0,0064	(0,0060	0,0070)	"
" Ratten	= 0,0064	(0,0060	0,0068)	"
" Schweinen	= 0,0062	(0,0060	0,0065)	"
" Mäusen	= 0,0061	(0,0058	0,0065)	"
" Ochsen	= 0,0058	(0,0054	0,0060)	"
" Katzen	= 0,0056	(0,0053	0,0060)	"
" Pferden	= 0,0057	(0,0053	0,0061)	"
" Schafen	= 0,0045	(0,0040	0,0048)	"
" Hühnern, Breite	= 0,0076	(0,0070	0,0081)	"
" " Länge	= 0,0127	(0,0120	0,0135)	"
" Fröschen, Breite	= 0,0154	(0,0142	0,0157)	"
" " Länge	= 0,0211	(0,0201	0,0220)	"

Unter den Säugetieren haben Elefant, Walfisch, Faultier und *Simia callithrix* die grössten Blutkörperchen, die kleinsten, wie es scheint, das Moschustier, und die Hausmaus hat wiederum grössere Blutkörperchen als das Pferd und das Rind.

Die volumetrische Bestimmung des Eisens im Blute geschieht nach J. Pelouze in folgender Weise:

Man trocknet in einer Platinschale von ungefähr 0,25 l Inhalt 100—130 g Blut bei sehr mässiger Wärme ein und erhitzt dann den getrockneten Rückstand während 2 Stunden bei dunkler Rotglut. Die kohlehaltige Asche wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mittelst einer Pipette auf ein kleines Filter gebracht und in eine Literflasche filtriert. Der Rückstand wird abermals einige Minuten geglüht, wieder ausgezogen und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis alle Kohle verbrannt ist. Zuletzt wird das getrocknete Filter in derselben Platinschale verbrannt und die Asche ebenso mit verdünnter Salzsäure behandelt. Zu allen diesen Auszügen werden in Summa 100—150 g Wasser und 10 g Salzsäure nötig sein. Die klare gelbe Eisenchloridlösung wird bis auf 0,5 l verdünnt, mit ungefähr 1 g aufgelöstem schwefligsauren Natron versetzt und während 3—4 Minuten im Sieden erhalten. Dabei geht alle überschüssige schweflige Säure weg und das Eisen ist nun als Chlorür vorhanden. Die erkaltete Lösung ergänzt man nun auf 1 l und bestimmt darin das Eisen mit übermangansaurem Kali. Das zu den Versuchen bestimmte Blut liess der Verfasser direkt aus einer Vene in weithalsigen, tarierten Gläsern sammeln und verwandte zu einer Bestimmung immer den ganzen Inhalt eines Glases, so dass also Serum und Blutkuchen gleichzeitig verarbeitet wurden. Im Blute der Säugetiere fand Pelouze 5—6 pro Mille, im Blute der Vögel 3—4 pro Mille Eisen.