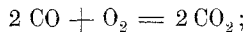


benutzt er einen Orsat-Apparat, der neben den üblichen Absorptionsgefäßen auch noch mit einer Explosionspipette der von Cl. Winkler<sup>1)</sup> angegebenen Form versehen ist. Nach absorptiometrischer Bestimmung des Kohlendioxyds in üblicher Weise drückt man den Inhalt des Messrohres in die Explosionspipette, die man in bekannter Art handhabt. Dann misst man die entstandene Volumverminderung und bestimmt hierauf das infolge der Explosion entstandene Kohlendioxyd. Das Volumen des letzteren gleicht dem Volumen des im ursprünglichen Gase vorhanden gewesenen Kohlenoxydgases, das man also auf diese Art quantitativ bestimmt hat. Die Verbrennung des Kohlenoxydgases erfolgte nach der Formel



es ist also folglich für jede Volumeneinheit Kohlenoxydgas  $\frac{1}{2}$  Volumeneinheit Sauerstoff bei der Explosion verschwunden. Zieht man diesen Betrag von der beobachteten Volumverminderung ab, so entspricht der Rest der durch Wasserstoffverbrennung hervorgerufenen, und  $\frac{2}{3}$  dieses Restes geben somit das Volumen des vorhandenen Wasserstoffes an. Will man nun noch eine Sauerstoffbestimmung vornehmen, so ist der durch Absorption mittels Pyrogallols gefundenen Menge noch der beim Explosionsversuch zur Verbrennung von Kohlenoxydgas und Wasserstoff verbrauchte Betrag hinzuzählen.

Enthalten die Kamingase neben Kohlenoxydgas und Wasserstoff noch Kohlenwasserstoffe, so wird deren Menge nach dem geschilderten Verfahren teils als Kohlenoxydgas und zum anderen Teile als Wasserstoff mit bestimmt.

**Nachweis des Fluors in Nahrungs- und Genussmitteln.** J. Ville und E. Derrien<sup>2)</sup> gründen denselben auf die bereits früher von ihnen mitgeteilte Tatsache<sup>3)</sup>, dass das Absorptionsspektrum des Methämoglobins durch Zusatz von Fluornatrium in charakteristischer Weise verändert wird. Das typische Methämoglobinspektrum<sup>4)</sup> verschwindet, und an seine Stelle tritt ein neues Spektrum, das hauptsächlich durch ein deutliches und scharf begrenztes Band im Rotorange gekennzeichnet ist. Dasselbe liegt rechts von dem im Rot gelegenen Band des Methämo-

1) Diese Zeitschrift 28, 288.

2) Bulletin de la société chimique de Paris. (3. Sér.) 35, 239.

3) Comptes rendus 140, 734.

4) Vergl. diese Zeitschrift 37, Tafel III, Figur 8; 40, Tafel II, Figur 2.

globins<sup>1)</sup> und ist dunkler als dasselbe. Neben diesem Bande, welches die Verfasser nach ihrem ersten Beobachter das Menzies'sche Band nennen, findet sich noch ein zweites, breiteres, aber minder deutliches und weniger scharf begrenztes auf der Grenze von Grün und Blau. Die Änderung des Spektrums ist durch die Entstehung einer wohl charakterisierten Verbindung, des Fluormethämoglobins, bedingt, das die Verfasser im kristallisierten Zustande darstellen konnten.<sup>2)</sup>

Zum Fluornachweis auf dieser Grundlage dient ein »Blut-Reagens«. Frisches Blut wird durch Schlagen defibriniert und alsdann durch Zusatz des einfachen Volumens 0,1-prozentiger Kaliumoxalatlösung lackfarben gemacht. Man filtriert und reduziert im Filtrat durch Zusatz einer geringen Menge Kaliumferricyanid das Oxyhämoglobin zu Methämoglobin. Der Zusatz des Kaliumoxalats bewirkt gleichzeitig die Ausfällung der Kalziumsalze des Blutes, so dass diese bei der Prüfung fluorhaltiger Substanzen durch das Reagens nicht mehr störend wirken. Diese Prüfung selbst erfolgt, indem man 25 cc der zu prüfenden Flüssigkeit mit 1 bis 1,5 cc Blutreagens versetzt und die Mischung in einem Reagensglase von etwa 15 mm Durchmesser vor den Spalt des Spektroskops bringt.

Die neue Methode zeigt nicht nur die Gegenwart von Fluoriden, sondern auch die von Fluoboraten und Fluosilikaten an, die gleichfalls in der Nahrungsmittelindustrie als Konservierungsmittel Verwendung finden. Die Verfasser prüften nach ihrem Verfahren Wein, Bier, Milch, Butter, sonstige Fette und Fleisch und geben im einzelnen folgende Arbeitsvorschriften, die in der Hauptsache darauf hinzielen, eine farblose, klare und mit dem Reagens keinen Niederschlag gebende Lösung der Prüfung zuzuführen.

Rotwein. 50 cc durch Eindampfen entgeisteter und nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Volumen gebrachter Wein werden mit 1 g gefälltem Mangansuperoxyd geschüttelt. Man filtriert, versetzt 25 cc des Filtrats mit 0,1 g Mangansuperoxyd und alsdann, unter

---

1) An anderer Stelle, Bulletin de la société chimique de Paris (3. Sér.) **33**, 854, geben die Verfasser die Lage des neuen Bandes genauer zu  $\lambda = 612$  an.

2) Comptes rendus **140**, 1195. — Ich erwähne, dass eine analoge Verbindung, ein Cyanmethämoglobin, von v. Zeynek (Zeitschrift f. physiol. Chemie **33**, 426) kristallisiert dargestellt werden konnte.

Umschütteln, mit 1 bis 1,5 cc lackfarben gemachten Blutes<sup>1)</sup>, dann filtriert man wieder und prüft spektroskopisch. Bei Gegenwart von 0,08 g Natriumfluorid in 1 Liter Wein erscheint das Menzies'sche Band und bleibt etwa 1 Stunde lang sichtbar. — Noch schärfere Resultate erhält man, wenn man 100 cc entgeisteten und auf das ursprüngliche Volumen zurückgebrachten Wein mit 2 g gefälltem Mangansuperoxyd schüttelt, filtriert und 50 cc des Filtrates mit 5 cc einer Eiweisslösung versetzt, die man durch Verdünnen von Hühnereiweiss mit dem doppelten Volumen einprozentiger Kaliumoxalatlösung und nachfolgende Filtration erhält. Man schüttelt um, erhitzt zum Kochen, filtriert nach dem Erkalten von dem Koagulum ab, versetzt 25 cc des Filtrates mit 1 bis 1,5 cc Blutreagens und prüft im Spektroskop. 0,08 mg Natriumfluorid in 1 l Wein lassen sich so gleichfalls mit Leichtigkeit nachweisen; aber auch 0,03 bis 0,05 g lassen sich noch auffinden, wenn man auf 25 cc Flüssigkeit nur 0,5 cc Blutreagens zusetzt. Im übrigen gibt sich die Gegenwart sehr geringer Mengen von Fluoriden durch eine Verbreiterung des roten Methämoglobinbandes nach rechts hin kund, infolge teilweiser Überlagerung des Bandes des Fluormethämoglobins über dasjenige des Methämoglobins. In solchen Fällen empfiehlt es sich, den Wein zu konzentrieren und alsdann den Versuch zu wiederholen.

Bei weissen Süssweinen verfährt man stets nach der zweiten der für Rotwein beschriebenen Methoden, bei trockenem Weissweinen muss man hingegen die Reihenfolge des Zusatzes von Eiweiss und Mangansuperoxyd umkehren. 100 cc entgeisteter Wein werden mit 10 cc der beschriebenen Eiweisslösung versetzt, aufgeköcht und nach dem Erkalten filtriert. 50 cc dieses Filtrates schüttelt man mit 1 g gefälltem Mangansuperoxyd, filtriert und prüft 25 cc Filtrat nach Zusatz von 1 bis 1,5 cc Blutreagens.

Bei Bier bedarf es keiner Entfärbung; es genügt, 25 cc entgeisteten Bieres direkt mit 1 bis 1,5 cc Blutreagens zu versetzen. Von Milch nimmt man 50 cc in Arbeit, versetzt diese unter Umschütteln tropfenweise mit etwa 4 cc 5-prozentiger Oxalsäurelösung, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad, filtriert und prüft 25 cc des erhaltenen Serums in bekannter Weise. Butter und andere Speisefette werden geschmolzen und mit etwas warmem Wasser geschüttelt; das nach dem

1) Die Überführung des Oxyhämoglobins in Methämoglobin erfolgt im vorliegenden Falle durch das Mangansuperoxyd.

Erkalten abfiltrierte Schmelzwasser dient zur Untersuchung. Fleisch hackt man fein, erhitzt es mit destilliertem Wasser langsam zum Sieden und untersucht die nach dem Erkalten abfiltrierte Brühe.

Zum Nachweis von Fluor im Bier hatten R. Hefelmann und P. Mann<sup>1)</sup> vor längerer Zeit empfohlen, 500 cc des von Kohlensäure befreiten Bieres mit 1 cc einer Mischung gleicher Teile 10-prozentiger Kalziumchlorid- und Baryumchloridlösung, sowie mit 0,5 cc 20-prozentiger Essigsäure zu versetzen, umzurühren, 50 cc 90-prozentigen Alkohols hinzuzufügen und den entstandenen Niederschlag nach 24-stündigem Stehen durch ein Filter von 2 cm Halbmesser abzufiltrieren. Niederschlag und Filter werden ohne vorheriges Auswaschen getrocknet und im Platintiegel von 20 cc Inhalt — ohne einzuäschern — der Ätzprobe unterworfen.

Das Ätzverfahren empfiehlt auch K. Windisch<sup>2)</sup> zur Prüfung von Wein und Bier. Man kann bei trockenen Weinen die am besten unter Zusatz von etwas Kalziumchlorid bereitete Asche verwenden. In zuckerreichen Flüssigkeiten, zum Beispiel Most, Süsswein, Bier, fällt man zweckmäßig mit Ammoniumkarbonat und Kalziumchlorid, filtriert und prüft den nur wenig ausgewaschenen Niederschlag, der sich leicht vom Filter lösen lässt.

Von Fleisch äschert J. Froidevaux<sup>3)</sup> 30 g nach Zusatz von 1 bis 2 cc 50-prozentiger Sodalösung ein, kocht die Asche mit 5 bis 6 cc Wasser aus und filtriert. Das erkaltete Filtrat wird mit 2 bis 3 cc Salzsäure und einigen Tropfen Methylorangefärbung und darauf mit konzentrierter Ammoniumazetatlösung bis zum Auftreten der gelben Färbung versetzt. Fügt man jetzt 1 bis 2 cc 20-prozentige Kalziumchloridlösung hinzu, so verhindert die nunmehr vorhandene freie Essigsäure die Fällung der Phosphate, begünstigt dagegen diejenige der Fluoride. Ein etwa entstehender Niederschlag wird der Ätzprobe unterworfen

A. Leys<sup>4)</sup> gibt folgendes Verfahren zur Prüfung der Butter an. 150 bis 200 g Butter werden auf dem Wasserbade geschmolzen, nach

1) Pharmazeutische Zentralhalle **36**, 249.

2) Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **4**, 966.

3) Ann. chim. analyt. **9**, 383; Journal pharm. chim. (6. sér.) **20**, 11; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **9**, 474.

4) Ann. chim. anal. **9**, 163; Journal pharm. chim. (6. sér.) **19**, 238; durch Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **9**, 42 und 417.

Verlauf von 3 bis 4 Stunden wird der grösste Teil des Fettes von dem abgeschiedenen Schmelzwasser getrennt, so dass in der Schale neben dem Wasser nur abgeschiedenes Kasein und etwas Fett zurückbleiben. Hierauf setzt man, so lange die Schale noch warm ist, 30 bis 35 cc einer heissen, 2-prozentigen Pikrinsäurelösung zu, stellt zum Erkalten beiseite, durchstösst die feste Fettschicht, filtriert die Flüssigkeit ab und prüft sie mittels eines Reagens, das in folgender Weise bereitet wird: 10 g Zitronensäure, in Wasser gelöst, werden mit gefällttem Kalziumphosphat kochend gesättigt, auf 100 cc aufgefüllt und filtriert. 10 cc des klar filtrierten Butterschmelzwassers werden mit 1 cc dieses Reagens erhitzt. Ein etwaiger Niederschlag wird der Siliziumfluorid-Reaktion<sup>1)</sup> unterworfen.

O. Hehner und Ch. W. Hehner<sup>2)</sup> hatten behufs Prüfung der Butter auf Fluor die Asche des Schmelzwassers von 50 g der Ätzprobe unterzogen. Sie weisen darauf hin, dass das Verfahren bei Anwesenheit von borsäurehaltigen Konservsalzen nicht anwendbar ist, da dann beim Behandeln der Asche mit konzentrierter Schwefelsäure Fluorbor entweichen kann. In diesem Fall wird das filtrierte Schmelzwasser heiss mit Kalziumchloridlösung gefällt, der entstehende Niederschlag, welcher Kalziumborat, -fluorid, -karbonat, -phosphat und -sulfat enthalten kann, abfiltriert, gegläht und mit heisser verdünnter Essigsäure ausgezogen. Hierbei bleibt eventuell vorhandenes Fluorid zurück und kann nach dem Glühen mittels des Ätzverfahrens geprüft werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Fluors im Wein empfehlen H. Bekurts und W. Lehrmann<sup>3)</sup> das von Qu. Sestini<sup>4)</sup> angegebene Verfahren.

**Fettbestimmung in fettarmer Milch.** E. Gottlieb<sup>5)</sup> hatte bereits darauf hingewiesen, dass bei der Fettbestimmung in der Milch nach seiner Methode etwas höhere Resultate erhalten werden als nach den Extraktionsmethoden. V. Storch<sup>6)</sup> führte dies auf einen Gehalt des nach Gottlieb's Methode gewonnenen Fettes auf einen fremdartigen

1) Vergl. diese Zeitschrift **24**, 331; **35**, 372.

2) The Analyst **27**, 173.

3) Apotheker-Zeitung **18**, 369.

4) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 190.

5) Vergl. diese Zeitschrift **32**, 252.

6) 36 Beretning fra den kgl. Veter.- og Landbohøjskoles Laboratorium for landøkonomiske Forsøg.