DIE CHEMISCHE PRAXIS

AUF DEM GEBIETE DER

GESUNDHEITSPFLEGE UND GERICHTLICHEN MEDICIN.

DIE

CHEMISCHE PRAXIS

AUF DEM GEBIETE DER

GESUNDHEITSPFLEGE

UND

GERICHTLICHEN MEDICIN

FÜR

ÄRZTE, MEDICINALBEAMTE UND PHYSIKATSCANDIDATEN,
SOWIE ZUM GEBRAUCHE IN LABORATORIEN

VON

Prof. Dr. LEO LIEBERMANN,
Vorstand der chem. Staats-Versuchsstation und des chem. Laboratoriums am königl. Thierarzneiinstitute in Budapest.

Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage.

MIT 25 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1883.

Druck von Gebrüder Kröner in Stuttgart.

Vorwort.

Die vorliegende zweite Auflage der »Anleitung zu chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Medicinalpolizei, Hygiene und forensischen Praxis« hat eine, den Fortschritten und erhöhten Anforderungen auf dem Gebiete des hygienischen Untersuchungswesens entsprechende, durchgreifende Umarbeitung erfahren. Obwohl nun dadurch ein Heraustreten aus der durchaus elementaren Form der älteren Auflage unvermeidlich war, glaube ich die Einrichtung doch annähernd so getroffen zu haben, dass das Buch sowohl von Solchen, welche an hygienisch-gerichtliche Untersuchungen nur mit geringen wissenschaftlichen Behelfen herantreten können, als auch von Chemikern bei Arbeiten in Laboratorien mit Vortheil benützt werden kann; auch hoffe ich, dass man eine nach Möglichkeit bewerkstelligte kritische Sichtung und auf eigene Versuche gegründete Bearbeitung des Stoffes nicht vermissen wird.

Der Umstand, dass sich zwischen medicinalpolizeilichen und hygienisch-chemischen Untersuchungen keine scharfe Gränze ziehen lässt, der Umstand ferner, dass das Buch in seiner Bestimmung eine Erweiterung erfahren hat, bewog mich, auch den Titel desselben in entsprechender Weise abzuändern.

Trotz der wesentlichen Vermehrung des Inhalts hat der Umfang des Buches keine erhebliche Zunahme erfahren; es wurde dies einerseits durch grösseres Format und compresseren Druck, andererseits durch Streichung minder wichtiger Beigaben der alten Auflage erreicht.

Die Abbildungen wurden zum Theil vermehrt, zum Theil verbessert und bin ich für die Ausführung derselben meinem geehrten Collegen Prof. Dr. v. Thanhoffer zu grossem Dank verpflichtet.

Budapest im Mai 1883.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Allgemein analytischer Theil.

Specieller Theil.

Seite

Gerichtlich-chemische Untersuchungen.

Allgemein analytischer Theil.

I. Die Operationen.

1. Auflösung, Krystallisation, Fällung.

Wird ein Körper mit Hülfe einer Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum verwandelt, so heisst der Vorgang Auflösung bei festen, Absorption bei gasförmigen und Mischung bei flüssigen Körpern.

Man unterscheidet erstens eine einfache Lösung, bei welcher die Körper durch das Lösungsmittel in ihrer chemischen Zusammensetzung keine Veränderung erleiden, und zweitens eine chemische, bei welcher das Lösungsmittel auf die Körper so einwirkt, dass neue Verbindungen entstehen.

Ein Beispiel für eine einfache Lösung wäre diejenige von Kochsalz in Wasser. Hier ist das Kochsalz als solches im Wasser gelöst und bleibt beim Verdunsten des letzteren unverändert zurück. Lösen wir dagegen Eisenoxyd in Salzsäure, so enthält die Lösung kein Eisenoxyd mehr, sondern Eisenchlorid, und dieses ist im Wasser der Salzsäure gelöst:

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl = Fe_2Cl_6 + 3\,H_2O.$$

Man unterscheidet bei einfachen Lösungen gesättigte und ungesättigte. Erstere sind solche, welche vom gelösten Körper das Maximum von dem enthalten, was der Menge des Lösungsmittels, dem Drucke, unter welchem dasselbe sich befindet, und der Temperatur desselben entspricht; letztere aber solche, welche vom betreffenden Körper weniger enthalten, als die angegebenen Umstände gestatten würden.

Eine chemische Lösung ist, was die Menge des gelösten Körpers betrifft, nur von der Menge des Lösungsmittels, nicht aber von der Temperatur abhängig.

Bei der Auflösung ist darauf zu achten, dass die Körper in möglichst zerkleinertem Zustande (gepulvert) der Einwirkung des Lösungsmittels preisgegeben werden. Man hat sich auch zu erinnern, dass die Lösung durch Erwärmen gewöhnlich sehr erleichtert und beschleunigt wird. Bei chemischen Lösungen ist es zweckmässig, die zu lösenden Körper zuvor mit etwas destillirtem Wasser zu versetzen; man vermeidet dadurch einen häufig störenden Ueberschuss des chemischen Lösungsmittels und erleichtert den Process der Lösung selbst. Es kommt nämlich vor, dass der neuentstandene, in Wasser zwar lösliche, im chemischen Lösungsmittel aber unlösliche Körper den zu lösenden überzieht und die weitere Einwirkung des chemischen Lösungsmittels verhindert. Lässt man z. B. auf Zink concentrirte Schwefelsäure einwirken, so überzieht sich das Metall sehr bald mit einer Lage von Zinksulfat, so dass die Wasserstoffentwicklung aufhört; wird aber das Zinksulfat durch Wasser gelöst, verwendet man also gehörig verdünnte Schwefelsäure, so tritt dieser Fall niemals ein.

Den Gegensatz zur Auflösung bildet die Krystallisation und die Fällung (Präcipitation). Beide Operationen bezwecken den Körper behufs Trennung von anderen oder behufs Erkennung in feste Form zu bringen.

Die Krystallisation wird bewirkt durch eine mehr minder rasche Entziehung des Lösungsmittels und besteht in einer regelmässigen Gruppirung der Molecüle des gelösten Körpers.

Die Krystallisation ist also der directe Gegensatz einer einfachen Lösung. Die Fällung bewirkt, strenge genommen, keine Entziehung des Lösungsmittels, sondern erzeugt entweder analog der chemischen Lösung neue (unlösliche) Körper, wie z. B. bei der Fällung von Chlorbarium mit Schwefelsäure (der neue Körper ist schwefelsaures Barium), oder bewerkstelligt eine Verdrängung oder Verdünnung des ursprünglichen Lösungsmittels, ohne den gelösten Körper zu verändern, wie das z. B. bei der Fällung von Gyps aus wässriger Lösung durch Alkohol der Fall ist.

2. Abdampfen, Einengen, Verdunsten.

Das Abdampfen geschieht entweder zu dem Zweck, um übermässig grosse Flüssigkeitsmengen, oder andere flüchtige Körper fortzuschaffen.

Man kann eine Flüssigkeit entweder zur Trockene abdampfen (eindampfen, verdampfen) oder nur bis zu einem bestimmten Volum; in letzterem Falle wird die Operation auch Einengen genannt.

Das Abdampfen oder Einengen kann über freiem Feuer oder am Wasserbade geschehen; letzteres ist immer vorzuziehen, wenn der Rückstand bei höherer Temperatur als der Siedepunkt des Wassers zersetzt oder verflüchtigt werden könnte.

Ueber freiem Feuer sollen also nur Lösungen von nicht flüchtigen, anorganischen Verbindungen abgedampft werden und unter diesen auch nur solche, die bei höherer Temperatur keine Veränderung ihrer Zusammensetzung erleiden können.

Als Wasserbäder kann man Töpfe, Schalen etc. aus Metall oder Porcellan benützen, doch empfehlen sich, was die Zweckmässigkeit der Form und die Dauerhaftigkeit des Materials anbelangt, am meisten Schalen aus Kupferblech, die ein grosses Segment einer Kugel darstellen, da sie bei geringster Oberfläche die grösste Menge Wasser fassen.

Das Verdunsten ist nichts anderes als ein langsames Abdampfen. Es geschieht also entweder bei gewöhnlicher oder nur schwach erhöhter Temperatur, bei gewöhnlichem Luftdruck oder unter der Glocke einer Luftpumpe.

3. Decantiren, Filtriren, Coliren, Dialysiren.

Die drei ersteren Operationen bezwecken die Trennung flüssiger Theile von festen.

Lässt man die in einer Flüssigkeit vorhandenen festen Theile absitzen (sich am Boden des Gefässes ansammeln) und giesst man die über ihnen befindliche Flüssigkeit einfach ab, so nennt man das Decantation; lässt man dagegen das Gemisch ein Medium passiren, welches nur die Flüssigkeit durchlässt, die festen Theile aber zurückhält, so heisst die Manipulation Filtration.

Zur Filtration verwendet man gewöhnlich ungeleimtes Papier (Filtrirpapier).

Man verfertigt die einfachen Filter, indem man ein quadratisches Stück Papier vierfach zusammenfaltet. Man erhält nun eine Düte, die auf einer Seite aus drei, auf der anderen aus einer Lamelle besteht. Die oberen Spitzen dieser Lamellen schneidet man rund ab und bringt das so entstandene Filter in einen Trichter, dessen Winkel 60° betragen soll. — Bevor man filtrirt, ist es oft zweckmässig, das Filter mit destillirtem Wasser zu befeuchten; es legt sich so besser an die Wand des Trichters und erleichtert das Filtriren bedeutend, da dann seitlich keine Luft durchgesogen wird.

Zur raschen Filtration gebraucht man oft sogenannte Faltenfilter. Man kann dieselben so verfertigen, dass man das vierfach zusammengelegte Papier fächerförmig weiter faltet und dann auseinander zieht.

Die Colirung ist gleichfalls eine Filtration; man verwendet hierzu gewöhnlich Leinwandlappen, in denen der Niederschlag, nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, ausgepresst wird.

Es versteht sich von selbst, dass zur Filtration ferner die verschiedensten porösen Körper benützt werden können. Man kann z. B. auch durch Thon, Baum- oder Glaswolle, Asbest etc. filtriren.

Während die Filtration, wie früher bemerkt wurde, zur Trennung von festen und flüssigen Theilen benützt wird, dient die Dialyse zur Trennung von krystalloiden und colloiden Körpern.

Zu colloiden Körpern werden Leimsubstanz, Eiweiss u. dergl., zu krystalloiden anorganische und organische Salze oder überhaupt in Wasser lösliche, meist krystallisirbare Substanzen gezählt.

Zur Dialyse verwendet man thierische Membranen (Pergament) oder sogenanntes vegetabilisches Pergament, d. i. ein Papier, welches mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde und dadurch dichter, pergamentartig geworden ist.

Indem man nun die Mischung colloider und krystalloider Körper in eine auf einer Seite mit Pergament überspannte Trommel bringt und diese in destillirtes Wasser hängt, diffundiren die krystalloiden ins Wasser hinüber, während die colloiden in der Trommel bleiben.

Das Wasser ausserhalb der Trommel muss öfters gewechselt werden.

4. Schmelzen, Verpuffen, Aufschliessen, Glühen.

Das Schmelzen bezweckt entweder die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Tritt die Reaction unter Knall oder Geräusch

ein, so nennt man sie im Allgemeinen Verpuffung. Doch versteht man unter Verpuffung im engeren Sinne das Schmelzen der Körper mit Substanzen, die leicht Sauerstoff abgeben, also oxydirend wirken, wie salpetersaure und chlorsaure Salze. Das Verpuffen mit solchen Körpern geschieht also entweder zum Zweck einer Oxydation, oder um die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Körper zu beweisen. — Man kann z. B. Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man sie mit Cyankalium schmilzt.

Werden Körper zu dem Zwecke geschmolzen, um sie in eine, in Wasser oder Säuren lösliche Form zu bringen, wie das z. B. bei gewissen Silicaten oder schwefelsauren alkalischen Erden der Fall ist, so heisst die Operation Aufschliessen.

Das Glühen bezweckt entweder die Trennung feuerbeständiger Theile von flüchtigen, oder die Ueberführung eines Körpers in eine andere Modification, oder aber das Erkennen der Natur der Körper im Allgemeinen, ob sie feuerbeständig oder schmelzbar sind, ob sie organische Substanzen enthalten oder nicht.

Das Schmelzen, Aufschliessen und Glühen geschieht in Porcellan-, Silber- oder Platintiegeln; das Verpuffen gewöhnlich am Platinblech oder Platinlöffelchen.

Es sei hier bemerkt, dass in Platingefässen keine Substanzen behandelt werden dürfen, die Chlor entwickeln. Salpetersaure Alkalien, Kali und Natronhydrat, Cyanalkalimetalle, Metalle und Schwefelmetalle dürfen in Platingefässen nicht geschmolzen, und leicht desoxydirbare Metalloxyde, Schwermetalle mit organischen Säuren und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindungen darin nicht geglüht werden.

Es ist zweckmässig, die Tiegel beim Glühen in Dreiecke aus starkem Platindraht zu setzen.

5. Destillation.

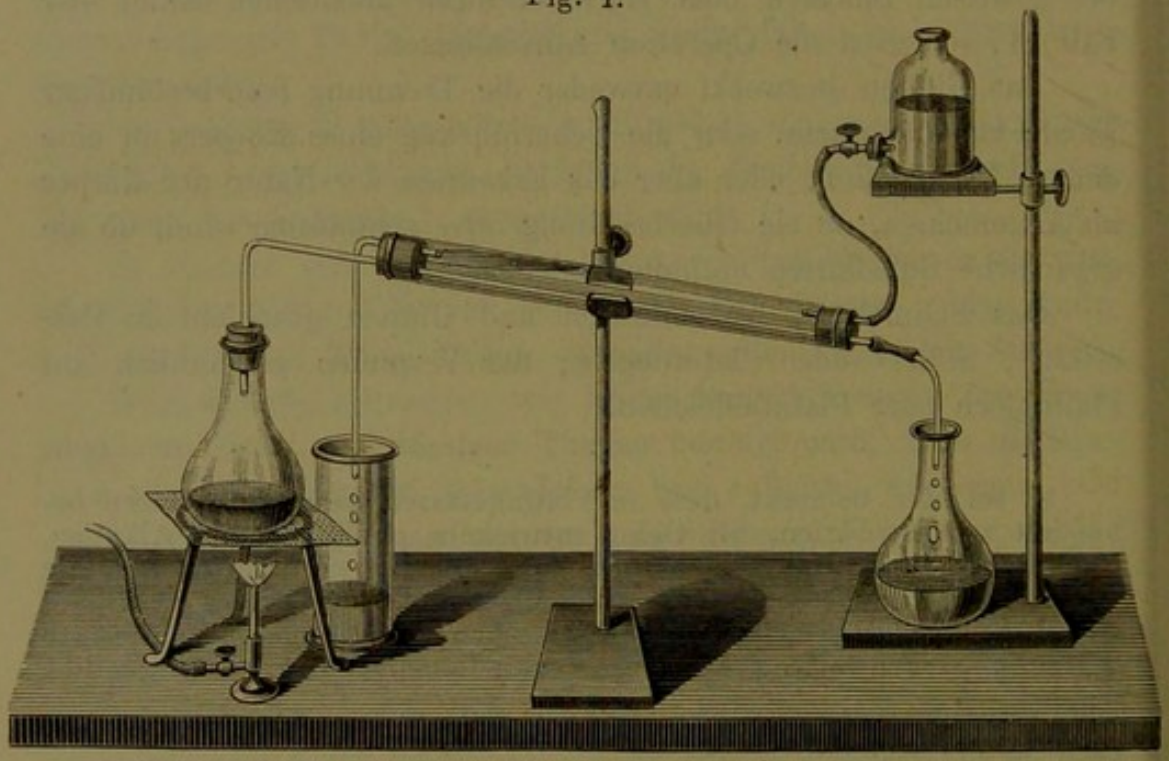
Die Destillation hat die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einer weniger flüchtigen oder einem festen Körper zum Zweck, wenn dabei der sich verflüchtigende Theil gewonnen werden soll. Da dieser in Dampfform entweicht, so muss er durch Abkühlung wieder in tropfbar flüssige Form verwandelt werden.

Zur Destillation, wie sie bei analytischen Arbeiten vorgenommen wird, dient die Vorrichtung, wie sie in Fig. 1 abgebildet ist.

Die zu destillirende Flüssigkeit wird in den Kolben gebracht und entweder am Drahtnetz oder im Wasserbade erwärmt, letzteres in dem Fall, wenn der Siedepunkt der abzudestillirenden Flüssigkeit tiefer als derjenige des Wassers ist, oder wenn der Körper überhaupt leicht flüchtig ist.

Statt des Kolbens kann auch eine Retorte verwendet werden, die auf dieselbe Weise wie jener mit dem Liebig'schen Kühler verbunden wird, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ersichtlich ist. — Das das innere Rohr umspülende Wasser dient dazu, die

Fig. 1.



Dämpfe wieder in tropfbar flüssige Form zu verwandeln. Das Destillat tropft in eine gleichfalls gekühlte Vorlage.

Die fractionirte Destillation dient dazu, mehrere in einem Gemisch vorhandene Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt von einander zu trennen. — Bei der fractionirten Destillation muss daher in den Kolben (oder in die Retorte, die dann tubulirt sein muss) mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes noch ein Thermometer eingesenkt werden. Das Thermometer soll in die Flüssigkeit nicht eintauchen. Es wird all dasjenige in einer und derselben Vorlage gesammelt, was bei einer bestimmten Temperatur übergeht.

Steigt dieselbe und bleibt sie bei einem höheren Grade constant, so wird die Vorlage gewechselt und das nun Ueberdestillirende gesondert aufgefangen u. s. f.

6. Sublimation.

Verwandelt man einen ohne Zersetzung flüchtigen festen Körper durch Erhitzen in Dampfform und verdichtet man die Dämpfe wieder durch Abkühlung, so nennt man diese Operation Sublimation.

Die Sublimation ist daher die Destillation fester Körper.

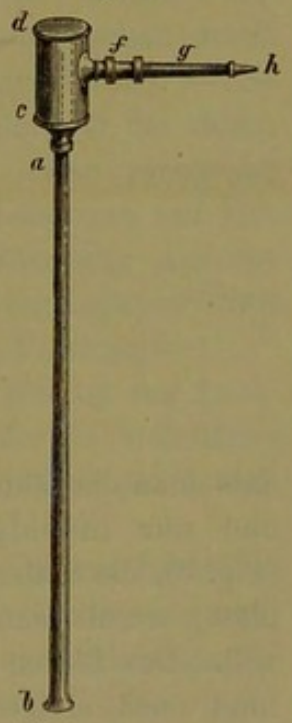
Die Sublimation zu analytischen Zwecken wird gewöhnlich in Glasröhren, die an einem Ende zugeschmolzen sind, ausgeführt.

Sollen Körper vor Oxydation geschützt werden, so müssen sie in gewissen Gasarten, z. B. Kohlensäure, Wasserstoff sublimirt werden. Man verwendet dann an beiden Enden offene Röhren und verbindet das eine Ende derselben mit dem Gasentwicklungsapparat.

7. Die Anwendung des Löthrohrs.

An der Flamme unterscheidet man bekanntlich drei Theile oder Kegel.

Fig. 2.



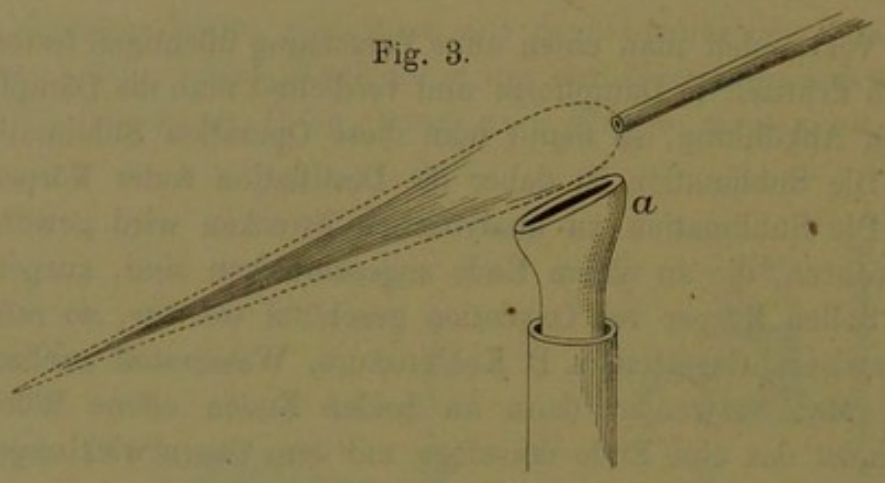
Der innerste Kegel ist dunkel und enthält Theilchen des verbrennenden Körpers, die wegen Mangel an Sauerstoff nicht zum Glühen gebracht werden. Der mittlere ist der leuchtende. In diesem werden die Kohletheilchen zwar auch noch nicht verbrannt, aber doch zum Glühen erhitzt. Der äusserste ist fast farblos; hier findet vollständige Verbrennung statt. Dieser äusserste, reichlich mit Sauerstoff versehene Theil heisst die Oxydations-, der innere, leuchtende die Reductionsflamme.

Wie die Benennungen ausdrücken, wird die Oxydationsflamme zu Oxydationen, die Reductionsflamme, die ihre reducirende Eigenschaft den glühenden Kohletheilchen verdankt, zu Reductionsversuchen verwendet. — Aufgabe des Löthrohrs ist es nun, einerseits diese

Wirkungen zu verstärken, andererseits der Flamme die zu den Versuchen nothwendige Richtung und Form zu geben.

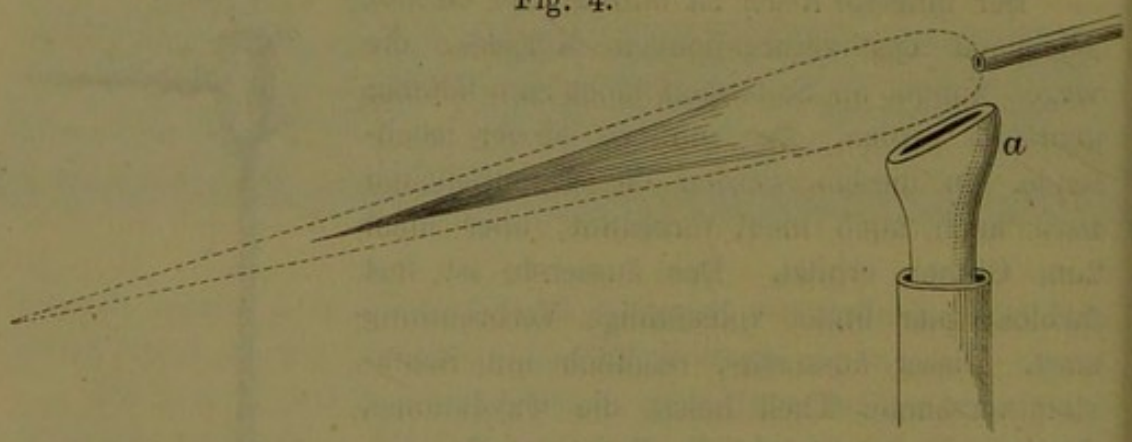
Das Löthrohr (Fig. 2) besteht aus einem Rohr a mit einem Mundstück b, einem kleinen Hohlraum (Windkasten) c d und dem Ansatz f g h, der bei h gewöhnlich mit einer Platinspitze versehen ist.

Fig. 3.



Mit diesem Instrumente bläst man nun in eine Flamme, die aus einem schiefen Spalt (Fig. 3, 4, a) hervorbrennt, und zwar so,

Fig. 4.



dass man die Löthrohrspitze nur an den Rand der Flamme bringt und nur mässig bläst, wenn man die Reductionsflamme (Fig. 3), die Spitze aber tiefer in die Flamme bringt und stärker bläst, wenn man die Oxydationsflamme (Fig. 4) gebrauchen will. Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln. Es gelingt nach einiger Uebung, auf diese Weise einen continuirlichen

Luftstrom zu erzeugen, während man durch die Nase ruhig athmet. Die Flamme hat man natürlich aufs Object zu richten, welches sich entweder auf Holzkohle, oder auf einem Platinblech, oder im Oehr eines Platindrahtes befindet.

Man bedient sich der Holzkohle (Fichten-, Linden- oder Weidenkohle, weil diese Sorten ziemlich arm an Asche sind), wenn man ein Metalloxyd reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. — Die Substanz wird in ein kleines Grübchen gebracht, das man mit einem Messer in die Kohle gegraben hat.

Des Platinblechs und Platindrahts bedient man sich bei Oxydationsversuchen, des letzteren ausserdem dann, wenn man einen Körper mit sogenannten Flussmitteln behandeln will. Man biegt zu diesem Zwecke das Ende des Drahtes zu einem kleinen Oehr um, befeuchtet es mit etwas Wasser und taucht es ins gepulverte Flussmittel (Borax, Phosphorsalz etc.), schmilzt den anhaftenden Theil in der Gas- oder Weingeistflamme zu einem Tropfen, befeuchtet diesen nach dem Erkalten mit der Lösung der zu prüfenden Substanz und schmilzt wieder.

8. Prüfung der Reaction einer Flüssigkeit.

Es giebt gewisse Farbstoffe, welche in Berührung mit Säuren oder Alkalien ihre Farbe verändern, und zwar sind manche derselben so empfindlich, dass diese Veränderung auch schon durch ein Minimum von Säure oder Alkali hervorgebracht wird. — So wird der blaue Lackmusfarbstoff durch Säure roth und der durch Säure geröthete von Alkali wieder blau gefärbt. Man verwendet denselben daher zur Prüfung der verschiedenen Lösungen auf ihre Reaction und zwar entweder in Form eines wässrigen Auszugs (Lackmustinctur), oder in Form des sogenannten Reagenspapiers (mit Lackmustinctur getränktes und dann getrocknetes Filtrirpapier).

Die blaue Lackmustinctur ist der wässrige Auszug des Lackmusfarbstoffes, dessen freies Alkali durch Salz- oder Schwefelsäure genau neutralisirt wird; die rothe wird aus der blauen durch Ansäuern mit den genannten Säuren erzeugt.

Wird demnach blaue Lackmustinctur oder blaues Lackmuspapier durch eine Flüssigkeit roth gefärbt, so ist letztere sauer; wird dagegen rothe Lackmustinctur oder rothes Lackmuspapier blau gefärbt, so reagirt sie alkalisch.

Auch andere Farbstoffe werden häufig verwendet, aus denen die betreffenden Tincturen und Reagenspapiere auf ähnliche Weise bereitet werden, wie aus Lackmus.

Vorzüglich zu erwähnen sind:

1) Der gelbe Curcumafarbstoff (die Tinctur mit Alkohol bereitet). Er wird durch Alkalien und Borsäure braun gefärbt, von anderen Säuren aber nicht verändert.

2) Der blauviolette Georginenfarbstoff wird von Säuren roth, von Alkalien grün gefärbt.

3) Der braunrothe Campechenholzfarbstoff (als wässrige Abkochung), wird von Alkalien blauviolett, von Säuren rein gelb gefärbt.

4) Die Rosolsäure wird von Alkalien roth gefärbt; die rothe Farbe verschwindet auf Zusatz von Säure.

5) Mit Vorliebe bediene ich mich der alkoholischen Lösung von Phenolphtalein; dieselbe ist schwach gelbbraun gefärbt, wird von Säuren nicht verändert, von Alkalien aber intensiv violettroth gefärbt. Diese Farbe verschwindet wieder beim Ansäuern. Man kann daher auch eine, durch ein Minimum von Alkali (Kali oder Natronlauge) roth gefärbte Phenolphtaleinlösung als Indicator für Säure verwenden. Ich bereite mir auch mit diesen Phenolphtaleinlösungen getränkte Reagenspapiere und kann sie bestens empfehlen. Die durch Alkali gerötheten verlieren jedoch an der Luft leicht die Farbe und müssen demnach in sorgfältig verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

9. Das Wägen.

Da es nicht im Plane dieser Schrift liegt, auch die quantitative Analyse ausführlich zu behandeln, und quantitative Bestimmungen nur dort angeführt werden, wo sie unausweichlich sind, so verweise ich in Allem, was auf quantitative Analysen Bezug hat, also auch was die Details bei der Ausführung von Wägungen betrifft, auf die ausführlichen Werke über quantitative Analyse.

Hier sei nur kurz Folgendes erwähnt:

Die Wägungen werden entweder mit eigentlichen chemischen Waagen, oder bei minder genauen Bestimmungen auch mit besseren Apothekerwaagen vorgenommen.

Man geht bei Wägungen am besten systematisch und zwar in

der Weise vor, dass man, bei höheren Gewichten beginnend, so lange immer die nächstfolgenden kleineren versucht, bis beide Waagschalen sich im Gleichgewicht befinden. — Wir hätten z. B. ein Uhrglas zu taxiren:

Wir beginnen bei 5 Gramm: 5 Gramm zu schwer; 4 Gramm zu leicht; 4.5 Gramm zu schwer; 4.2 Gramm zu leicht; 4.3 Gramm zu leicht; 4.4 Gramm zu leicht; 4.45 Gramm zu schwer; 4.42 Gramm zu leicht; 4.43 genau.

Die häufigste Verwendung finden die Differenzwägungen. Wir hätten z. B. einige Krystalle von Eisenvitriol zu wägen. Wir legen sie auf ein Uhrglas und wägen sie mit demselben.

Wir finden Uhrglas + Substanz = 4.937 Gramm
Nach Entfernung der Krystalle,
Uhrglas allein . . . . . = 3.192 „
Daher das Gewicht der Krystalle = 1.745 Gramm.

II. Die qualitative Analyse.

Das Princip der qualitativen Analyse besteht darin, die Körper zum Zweck ihrer Erkenntniss in Formen überzuführen, die für dieselben charakteristisch sind.

Die arsenige Säure (Arsenik) z. B. bietet als weisses Pulver durchaus kein Merkmal, an dem man sie schnell und sicher zu erkennen vermöchte; führt man sie aber in ihre schön citronengelb gefärbte Schwefelverbindung über, so giebt es nur äusserst wenige Körper, mit denen man sie verwechseln könnte. — Eine solche Verwechslung wäre z. B. mit Zinn möglich, das als Zinnsulfid gleichfalls gelb gefärbt ist. Man ersieht daraus, dass eine Reaction zwar geeignet sein kann, eine grosse Anzahl von Körpern auszuschliessen, ja sogar die Aufmerksamkeit auf einen bestimmten Körper zu lenken, dass jedoch eine Reaction nicht immer (ja man kann sagen nur in den wenigsten Fällen) genügt, die Gegenwart eines Körpers mit Evidenz zu beweisen. Man ist in solchen Fällen gezwungen, die Körper wieder in andere Formen überzuführen, d. h. mit ihnen noch andere charakteristische Reactionen zu versuchen.

Wir haben im obigen Beispiel gesehen, dass das Arsensulfür mit Zinnsulfid verwechselt werden könnte. Um beweisen zu können, dass der Körper wirklich Arsen, nicht aber Zinn sei, ist es nothwendig, denselben in metallischem Zustand darzustellen, und erst dann, wenn es gelingt, einen sogenannten Arsenspiegel (metallisches Arsen) zu erzeugen, kann man die Gegenwart von Arsen als erwiesen erachten, da das Zinn im metallischen Zustande mit Arsen durchaus keine Aehnlichkeit hat.

Bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet, hat man den Körper, falls er fest ist, in eine für die Analyse geeignete Form, also in Lösung zu bringen.

Man versucht dies zunächst mit Wasser zu bewerkstelligen; gelingt es nicht, so versucht man nach einander verd. Salzsäure, verd. Salpetersäure und endlich Königswasser (Salzsäure mit etwas Salpetersäure) und hat sich dabei zu erinnern, dass die Lösung durch Erwärmen bedeutend erleichtert und beschleunigt werden kann [1]).

Man hat bei der Auflösung eines festen Körpers in Säuren auf verschiedene Erscheinungen zu achten. Findet z. B. beim Uebergiessen mit Salzsäure Aufbrausen statt, so deutet dies auf die Gegenwart von Kohlensäure, wenn das entweichende Gas geruchlos ist; dagegen auf Schwefelwasserstoff (also auf die Gegenwart einer Schwefelverbindung), wenn es nach faulen Eiern riecht,

z. B. $Ca\,S + 2\,H\,Cl = Ca\,Cl_2 + H_2\,S$.

Ein Chlorgeruch kann herrühren von sogenannten Superoxyden, wie Mangan- oder Bleisuperoxyd,

z. B. $Mn\,O_2 + 4\,H\,Cl = Mn\,Cl_2 + 2\,H_2\,O + Cl_2$,

oder von chlorsauren, unterchlorigsauren, bromsauren, jodsauren oder salpetersauren Salzen.

Verbindungen, welche weder in Wasser noch in chemischen Lösungsmitteln löslich sind, müssen zunächst aufgeschlossen werden. S. das betreffende Capitel.

Es ist immer zweckmässig, sowohl die ursprüngliche Lösung auf ihre Reaction (mit Lackmus) zu prüfen (falls nicht von vornherein kein Zweifel über dieselbe bestehen kann, wie in den Fällen, wo zur Lösung eines festen Körpers Säuren verwendet wurden), als auch dieselbe im Lauf der Untersuchung, nach Zusatz solcher Reagentien, die eine Veränderung der Reaction bewirken, zu controliren.

Reagirt z. B. eine zu prüfende Flüssigkeit schon von vorn herein alkalisch, so hat man Ursache, alle Verbindungen auszuschliessen, die in alkalischer Flüssigkeit nicht gelöst bleiben können. Eine solche Verbindung wäre z. B. phosphorsaurer Kalk.

---

[1]) Es ist zweckmässig, die verschiedenen Auszüge, nachdem man sich durch Verdampfen einer Probe am Platinblech überzeugt hat, dass sie wirklich etwas aufgenommen, gesondert zu untersuchen, d. h. die wässrige Lösung für sich, die salzsaure ebenfalls u. s. w.

Andererseits könnte eine Vernachlässigung der Reactionscontrole im Lauf der Untersuchung zu Täuschungen Anlass geben. Setzen wir den Fall, wir hätten aus einer sauren Lösung eines Eisenoxydsalzes, durch Zusatz von Ammoniak, Eisenoxydhydrat zu fällen, so tritt die Fällung nur dann ein, wenn die Säure neutralisirt und die Flüssigkeit alkalisch geworden ist.

Um zum Ziele zu gelangen, hat die qualitative Analyse verschiedene Wege einzuschlagen, je nachdem die Gegenwart nur eines Körpers (Element oder Verbindung) in dem zu untersuchenden Object vorausgesetzt wird, oder mehrerer. Im ersteren Falle kommt das System der einfachen, im letzteren das der zusammengesetzten Analyse zur Anwendung.

Ich will an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass man bei Untersuchung von Flüssigkeiten, seien es nun die ursprünglichen Untersuchungsobjecte, oder bei der zusammengesetzten Analyse, Filtrate von gefällten Körpern, immer gut daran thut, einen kleinen Theil derselben am Platinblech abzudampfen, um sich zu überzeugen, ob sie überhaupt etwas enthalten, ob also ein Rückstand bleibt. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass das Erhitzen des Platinblechs nur allmählich geschehe, sonst wäre es möglich, dass man bei höherer Temperatur flüchtige Verbindungen z. B. kohlensaures Ammon übersieht.

I. Die einfache Analyse.

Verhalten sich mehrere Elemente oder Verbindungen gegen gewisse Reagentien bis zu einem bestimmten Grade ähnlich, so werden sie von der analytischen Chemie zu einer Gruppe gerechnet.

Man hat gefunden, dass Silber, Quecksilberoxydul und Blei (letzteres nicht vollständig) von Salzsäure als unlösliche Chlorverbindungen gefällt werden; man hat sie also zu einer Gruppe vereinigt und nennt sie die erste oder auch Silbergruppe.

Zur zweiten oder Kupfergruppe gehören alle Körper, die aus salzsaurer oder schwach salpetersaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen gefällt werden, wenn diese Schwefelverbindungen in Schwefel-

ammonium unlöslich sind. Kupfer, Quecksilber, Blei, Wismuth.

Zur dritten oder Arsengruppe zählt man diejenigen Körper, welche zwar auch aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, deren Sulfide aber in Schwefelammonium löslich sind unter Bildung von Sulfosalzen. Arsen, Antimon, Zinn.

Zur vierten oder Eisengruppe gehören diejenigen Körper, die durch Ammoniak und Schwefelammonium, theils als Oxydhydrate, theils als Sulfide, theils aber auch als unveränderte, jedoch in alkalischer Flüssigkeit unlösliche Verbindungen abgeschieden werden. Eisen, Nickel, Cobalt, Mangan, Zink, Thonerde, Chrom, phosphorsaure, oxalsaure und borsaure alkalische Erden.

Zur fünften oder der Gruppe der alkalischen Erden werden diejenigen gezählt, die bei Gegenwart von Ammoniak (also aus alkalischer Flüssigkeit), von kohlensaurem Ammon oder Natron als kohlensaure Verbindungen (Carbonate) gefällt werden. Calcium, Barium, Strontium, Magnesium.

Zur sechsten Gruppe, zur Gruppe der Alkalien, werden diejenigen Körper gezählt, welche sich gegen alle bisher genannten Gruppenreagentien (Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaures Natron oder Ammon) negativ verhalten, d. h. von ihnen nicht gefällt werden. Kalium, Natrium, Ammonium.

Wie man sieht, wird durch die Anwendung der Gruppenreagentien die Zahl der möglicherweise vorhandenen Körper bedeutend eingeschränkt und das Suchen sehr erleichtert. Erhält man z. B. mit Salzsäure einen Niederschlag, so hat man alle Körper, mit Ausnahme von Silber, Quecksilberoxydul und Blei, ausgeschlossen. Welcher von den drei Körpern zugegen ist, wird durch specifische Reactionen entschieden.

Die allgemeinen Reagentien müssen immer in der genannten (und auch in den folgenden Tabellen angegebenen) Reihenfolge angewendet werden, denn das allgemeine Reagens der einen Gruppe wirkt zwar nicht auf die Körper der nächstfolgenden Gruppen, doch ist dies umgekehrt nicht der Fall.

Das allgemeine Reagens der ersten Gruppe — Salzsäure — wirkt z. B. nicht auf die Körper der zweiten, doch wirkt Schwefelwasserstoff, also das Reagens der zweiten Gruppe, auf die Körper

der ersten, indem sich unlösliches Schwefelsilber, Schwefelquecksilber oder Schwefelblei bildet.

Auch die Umstände, unter denen die Reagentien angewandt werden, müssen genau beachtet werden.

Würde z. B. die ursprüngliche Lösung alkalisch reagiren und man erhielte mit dem Reagens der zweiten Gruppe, mit Schwefelwasserstoff, einen Niederschlag, so hätte man thatsächlich nicht die geringste Garantie dafür, wirklich einen Körper der zweiten Gruppe gefällt zu haben, denn in alkalischer Flüssigkeit werden auch Körper der dritten Gruppe durch Schwefelwasserstoff gefällt; nur dann, wenn die Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer (salz- oder salpetersaurer) Lösung gelingt, besteht die Fällung sicher aus einem Sulfid der zweiten Gruppe.

Nach dem Vorausgegangenen dürften die nun folgenden Tabellen genügend verständlich sein.

Die Löthrohrproben und Flammenreactionen finden sich in eigenen Tabellen am Schlusse der einfachen Analyse.

I. Aufsuchung der Base.

1. Die Lösung wird mit etwas Salzsäure versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag[1]):

I. Gruppe.

Silber,
Quecksilberoxydul,
Blei.

Specielle Reactionen.

Der Niederschlag wird mit Ammoniaklösung versetzt:

er löst sich = Silber,
er wird schwarz = Quecksilberoxydul,
er bleibt unverändert = Blei.

Es entsteht mit Salzsäure kein Niederschlag:

---

[1]) Eine milchige, nicht filtrirbare Trübung kann von Schwefel herrühren. Die Flüssigkeit muss in einem solchen Falle so lange gekocht werden, bis sich der Schwefel zusammenballt. Derselbe wird dann abfiltrirt. Am Platinblech verbrennt er mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure.

2. **Man versetzt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit starkem Schwefelwasserstoffwasser** [1]).

Es entsteht ein Niederschlag, der sich in Schwefelammonium nicht löst:

II. Gruppe.

Der Niederschlag ist schwarz = Kupfer, Blei, Wismuth.

Der Niederschlag geht durch gelb und braun in schwarz über = Quecksilber.

Der Niederschlag ist gelb = Cadmium.

Specielle Reactionen.

Man versetzt die ursprüngliche Lösung

1. mit Ammoniak: azurblaue Färbung = Kupfer,
2. { mit chromsaurem Kali: gelber in Kali löslicher
   { mit verd. Schwefelsäure: weisser, pulvriger Niederschlag = Blei [2]),
3. mit Wasser: milchige Trübung oder weisser Niederschlag = Wismuth [3]),
4. mit Aetzkali: gelber Niederschlag = Quecksilberoxyd.

Es entsteht ein Niederschlag, der sich in Schwefelammonium löst:

III. Gruppe.

Der Niederschlag ist gelb = Arsenige Säure, Arsensäure, Zinnoxyd.

Der Niederschlag ist orangeroth = Antimontrioxyd, Antimonpentoxyd.

Der Niederschlag ist braun = Zinnoxydul.

Specielle Reactionen.

1. Vorsichtige, genaue Neutralisation der ursprünglichen Lösung mit Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silber:

---

[1]) Eine milchige Trübung, von ausgeschiedenem Schwefel herrührend, deutet auf die Gegenwart von Eisenoxyd.

[2]) Wir finden das Blei (wenn grössere Mengen vorhanden sind) aus dem Grunde schon bei der I. Gruppe, weil Chlorblei in Wasser ziemlich schwer löslich ist.

[3]) Wenn die Flüssigkeit sehr stark sauer ist, so muss sie mit etwas verd. Ammoniak versetzt werden. Sie muss jedoch immer schwach sauer bleiben.

gelber Niederschlag = Arsenige Säure,
braunrother „ = Arsensäure.

Prüfung der ursprünglichen Lösung oder des mit Salpeter geschmolzenen Schwefelniederschlags im Marsh'schen Apparat (s. pag. 45).

2. Man bringt zur ursprünglichen (salzsauren) Lösung, ein Stück metallisches Zink: Ausscheidung einer grauen metallischen Masse (schwammartig oder in Blättchen) = Zinnoxydul und Zinnoxyd.

Man bringt etwas von der ursprünglichen Lösung zu einer Lösung von Quecksilberchlorid (Sublimat): Ausscheidung eines weissen Niederschlags (Quecksilberchlorür = Calomel) = Zinnoxydul.

Es entsteht mit Schwefelwasserstoff kein Niederschlag:

3. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag:

IV. Gruppe.

Der Niederschlag ist schwarz = Eisenoxyd, Eisenoxydul, Nickel, Cobalt.

Der Niederschlag ist fleischfarben = Mangan.

Der Niederschlag ist schmutzig grün = Chrom [1]).

Der Niederschlag ist weiss = Zink, Thonerde, phosphorsaure, borsaure und oxalsaure alkalische Erden [2]).

Specielle Reactionen.

1. Ein Theil der ursprünglichen Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron versetzt, es entsteht:

---

[1]) Die ursprüngliche Flüssigkeit kann entweder Chromoxyd enthalten, wie das z. B. beim Chromalaun vorkommt, oder das Chrom ist in Form von Chromsäure vorhanden. Bei Zusatz von Schwefelammonium wird letztere zu Chromoxyd reducirt: $2\,CrO_3 - O_3 = Cr_2O_3$.

Die Lösungen der Chromsäure oder die der chromsauren Salze sind gelb, die der Chromoxyde blaugrün.

[2]) Um nachzuweisen, dass der Niederschlag aus Phosphaten etc. bestehe, hat man erstens die speciellen Reactionen auf alkalische Erden (s. V. Gruppe), zweitens die Reactionen auf Säuren vorzunehmen (s. das betreffende Capitel) pag. 23 ff.

ein rostbrauner Niederschlag = Eisenoxyd,
„ laubgrüner „ = Eisenoxydul,
„ apfelgrüner „ = Nickel,
„ violettblauer „ = Cobalt,

ein weisser Nieder-schlag
= Mangan, in Ammoniak unlöslich,
= Zink, in Ammoniak löslich,
= Thonerde, in Ammoniak unlöslich,
= Phosphorsaure, oxalsaure und borsaure alkalische Erden, in Ammoniak unlöslich [1]),

ein schmutziggrüner Niederschlag = Chrom.

2. Man setzt zur ursprünglichen Lösung, die mit etwas Salzsäure angesäuert wurde, Ferrocyankalium, es entsteht

ein dunkelblauer Niederschlag = Eisenoxyd,
„ lichtblauer „ = Eisenoxydul.

3. Man setzt zur ursprünglichen Flüssigkeit Kalilauge, es entsteht ein weisser Niederschlag.

Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss von Kali und wird von Salmiak wieder gefällt = Thonerde.

Es entsteht auf Zusatz von Schwefelammonium zur kalischen Lösung ein weisser Niederschlag = Zink.

Fallen die genannten Reactionen negativ aus, so sind Phosphate, Oxalate oder Borate zugegen.

4. Ein schmutziggrüner Niederschlag mit Ammoniak und Schwefelammonium deutet, wie früher bemerkt, auf Chrom. Zur Ueberzeugung wird der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze (welche nun chromsaures Alkali enthalten soll) wird in Wasser gelöst. In dieser Lösung erzeugt Chlorbarium einen gelben, in verdünnter Salz- oder Salpetersäure löslichen, essigsaures Blei gleichfalls einen gelben, aber in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

Gelingen diese Reactionen (mit Chlorbarium und essigsaurem Blei) schon in der ursprünglichen neutralen Flüssigkeit, so enthält das Untersuchungsobject das Chrom als Chromsäure.

5. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird mit Mennige und Salpetersäure versetzt. Ist die Flüssigkeit über dem braunen Bleisuperoxyd schön purpurviolett, so ist Mangan vorhanden.

---

[1]) S. specielle Reactionen auf alkal. Erden und den Nachweis der Säuren.

Es entsteht mit Ammoniak und Schwefelammonium kein Niederschlag.

4. Die ursprüngliche Flüssigkeit wird mit Ammoniak, Salmiak und kohlensaurem Ammon versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag:

V. Gruppe

mit Ausnahme des Magnesium.

Calcium,
Barium,
Strontium.

Specielle Reactionen[1]).

1. Man setzt zur ursprünglichen neutralen Lösung Gypswasser (Lösung von schwefelsaurem Kalk), es entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein Niederschlag: Barium oder Strontium.

Zur Unterscheidung versetzt man die ursprüngliche Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol: Weisser Niederschlag = Barium.

2. Die ursprüngliche Lösung wird mit Ammoniak und oxalsaurem Ammon versetzt: Weisser, in verdünnter Essigsäure unlöslicher Niederschlag = Calcium.

Es entsteht mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon kein Niederschlag:

5. Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron.

Es entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag = Magnesium.

Es entsteht weder mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon noch mit phosphorsaurem Natron ein Niederschlag:

6. Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit am Platinblech und glüht.

Es bleibt ein Rückstand:

VI. Gruppe

mit Ausnahme des Ammonium, weil dieses flüchtig ist.

Kalium,
Natrium.

---

[1]) S. auch die Tabelle der Flammenfärbungen.

Specielle Reactionen[1]).

1. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Weinsäure: Krystallinische Ausscheidung = Kalium.

2. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit etwas Salzsäure, Platinchlorid mit Alkohol: Gelber Niederschlag = Kalium.

Es bleibt beim Glühen am Platinblech kein fester Rückstand:

7. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Aetzkalilösung oder Kalkwasser und kocht.

Es entwickeln sich nach Ammoniak riechende Dämpfe, welche feuchtes rothes Lackmuspapier bläuen und an einem in Salzsäure getauchten Glasstab weisse Nebel bilden = Ammonium.

II. Aufsuchung der Säure.

1. Man versetzt mit Salzsäure.

Es findet Aufbrausen statt:

Geruchlos = Kohlensäure.

Riecht nach faulen Eiern und schwärzt Bleipapier[2]) = Schwefelwasserstoff.

Es findet beim Versetzen mit Salzsäure kein Aufbrausen statt:

2. Man versetzt die neutrale, oder durch Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser, oder mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung mit Chlorbarium- oder Bariumnitratlösung.

Es entsteht ein Niederschlag:

Der Niederschlag ist weiss und löst sich in Salzsäure = Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Borsäure, Oxalsäure, Weinsäure.

Der Niederschlag ist weiss und löst sich nicht in Salzsäure = Schwefelsäure.

Der Niederschlag ist gelb = Chromsäure.

---

[1]) S. auch die Tabelle der Flammenfärbungen.

[2]) Mit alkalischer Bleilösung (Bleiacetat mit einem Ueberschuss von Kalilauge) getränktes Papier.

Specielle Reactionen.

1. Eine Mischung von molybdänsaurem Ammon und concentr. Salpetersäure wird mit einer kleinen Menge der ursprünglichen Lösung versetzt und gelinde erwärmt:

Gelber Niederschlag = Phosphorsäure.

Die neutrale Lösung wird mit Ammoniak, Salmiak und schwefelsaurer Magnesia versetzt:

Weisser kryst. Niederschlag = Phosphorsäure.

2. Die ursprüngliche neutrale Lösung wird mit Chlorcalciumlösung versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag:

löslich in Essigsäure = Borsäure,
unlöslich in Essigsäure = Oxalsäure, Weinsäure,
löslich in Kalilauge = Weinsäure.

Eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit wird in einem Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol vermischt und diese Mischung angezündet:

Grüne Flamme = Borsäure.

Es entsteht mit Chlorbarium kein Niederschlag:

3. Man versetzt die ursprüngliche Lösung mit etwas Salpetersäure und salpetersaurem Silber.

Es entsteht ein weisser, in Ammoniak leicht, weniger leicht oder schwierig löslicher Niederschlag:

Salzsäure
in Ammoniak leicht löslich.
Bromwasserstoffsäure,
Cyanwasserstoffsäure (Blausäure)
beide in Ammoniak weniger leicht löslich.
Jodwasserstoffsäure
in Ammoniak schwer löslich.

Specielle Reactionen.

1. Eine Probe der ursprünglichen Lösung wird mit etwas salpetrigsaurem Kali, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff in einer Eprouvette geschüttelt.

Die Schwefelkohlenstoffperle färbt sich braun = Brom.
Die Schwefelkohlenstoffperle färbt sich violett = Jod.

Versetzt man die unter 1 angegebene Mischung anstatt mit Schwefelkohlenstoff mit dünnem Stärkekleister, so färbt sich dieser
gelbbraun bei Gegenwart von Brom,
blau „ „ „ Jod.

2. Zur ursprünglichen Lösung setzt man Kalilauge und einige Tropfen Eisenvitriollösung. Den entstandenen grünlichen Niederschlag arbeitet man mit einem Glasstab gut durch, bis er braun geworden. Hierauf fügt man etwas verdünnte Salzsäure (bis zur sauern Reaction) zu. Es entsteht ein blauer Niederschlag (Berlinerblau) = Blausäure.

Es entsteht mit salpetersaurem Silber kein Niederschlag:

Es können alsdann noch folgende Säuren vorhanden sein:

4. Salpetersäure.

Man unterschichtet die ursprüngliche Lösung mit etwas concentrirter Schwefelsäure, indem man letztere vorsichtig an der Wand des Gefässes hinabrinnen lässt. Man bringt hierauf einen kleinen Krystall von Eisenvitriol in die Flüssigkeit. Das Entstehen anfangs violetter, später brauner Wolken deutet auf Salpetersäure.

5. Salpetrige und unterchlorige Säure.

Man bringt zu einer mit dünnem Stärkekleister versetzten Lösung von Jodkalium die mit Schwefelsäure angesäuerte ursprüngliche Lösung:

Blaue Färbung = salpetrige Säure, unterchlorige Säure.

Gleichzeitig Geruch nach Chlor, oder einfach beim Versetzen mit Schwefelsäure, = unterchlorige Säure.

6. Chlorsäure.

Man giebt zu concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Uhrglas befindet, einige Körnchen des trockenen Salzes; unter heftiger Reaction entwickeln sich gelbe (oder grünlichgelbe) Dämpfe von Chlorsäure und Unterchlorsäure, von eigenthümlichem chlorartigem Geruch = Chlorsäure.

7. Essigsäure.

1. Die ursprüngliche Lösung wird mit etwas Eisenchlorid versetzt: Rothe Färbung, die bei Zusatz von Salzsäure in Gelb übergeht, deutet auf Essigsäure.

2. Man erwärmt das Salz mit einem Gemisch aus gleichen

Theilen Alkohol und concentrirter Schwefelsäure: Geruch nach Essigäther = Essigsäure.

8. **Ferrocyanwasserstoffsäure.**

Die ursprüngliche Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure und Eisenchlorid versetzt:

Dunkelblauer Niederschlag = Ferrocyanwasserstoffsäure.

9. **Ferridcyanwasserstoffsäure.**

Die ursprüngliche Lösung wird mit einer frisch bereiteten Lösung eines unverwitterten Krystalls von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) versetzt:

Dunkelblauer Niederschlag = Ferridcyanwasserstoffsäure.

Flammenreactionen einiger Körper.

Man taucht den Platindraht entweder in die Lösung, oder bringt das trockne Salz am Oehr desselben in die farblose Flamme. Dieselbe wird gefärbt:

von	Kupfersalzen	— smaragdgrün	besonders beim Befeuchten des trocknen Salzes mit Salzsäure,
„	Calciumsalzen	— gelbroth	
„	Strontiumsalzen	— intensiv carminroth	
„	Bariumsalzen	— gelbgrün	besonders beim Befeuchten mit Schwefelsäure,
„	Natriumsalzen	— gelb,	
„	Kaliumsalzen	— violett	bei Gegenwart von Natron muss durch blaues Cobaltglas beobachtet werden.

Löthrohrproben.

Aus dem als Manuscript gedruckten Schema der qualitativen Analyse von Hlasiwetz.

a) Untersuchung der Substanz auf der Kohle für sich.

Beobachtete Erscheinung:

1. *Die Substanz schmilzt zu einer Perle, oder zieht sich in die Kohle.* Salze der Alkalien oder alkalische Erden.
2. *Die Substanz schmilzt nicht. Weisser, stark leuchtender Rückstand.* Alkalische Erden, Zinkoxyd, Kieselsäure.
   Man betupft mit Cobaltlösung und glüht neuerdings.
   Die Substanz bleibt unverändert : *Baryt, Strontian, Kalk.*
   Die Substanz färbt sich blau : *Thonerde* [1]).
   „ „ „ „ rosenroth : *Magnesia.*
   „ „ „ „ grün : *Zinkoxyd.*
3. *Die Substanz ändert in der Hitze die Farbe.*
   weiss in gelb : *Zinkoxyd.*
   weiss in gelbbraun : *Zinnoxyd.*
   weiss in braunroth : *Bleioxyd* (schmilzt ziemlich leicht).
   weiss in rothbraun : *Wismuthoxyd.*
   roth in schwarz : *Quecksilberoxyd* (flüchtig).
   roth in schwarz : *Eisenoxyd* (nicht flüchtig).
4. *Die Substanz bläht sich auf, oder schmilzt sehr leicht, wird dann trocken, und schmilzt endlich in stärkerer Hitze zu einem Glase oder einer Perle* (Wasserabgabe von Salzen verschiedener Art).
5. *Die Substanz verknistert.*
   (Mechanisch eingeschlossenes *Wasser*, welches die Krystalle sprengt. Das Entwässern und Verknistern wird, um weiter untersuchen zu können, in einem Porcellantiegel beendigt.)

---

[1]) Auch Kieselsäure giebt eine schwach bläuliche Färbung.

6. *Die Substanz entwickelt einen charakteristischen Geruch.*
Stechend, nach schwefliger Säure: *Schwefel.*
knoblauchartig : *Arsen.*
7. *Die Substanz verpufft:* chlorsaure oder salpetersaure Salze.
8. *Die Substanz verflüchtigt sich völlig.*
Mit weissem Rauch und Beschlag (Ammoniaksalze).
„ grauem „ „ „ (Quecksilberverbindungen).
9. *Die Substanz färbt die Flamme* (besonders nach dem Betupfen mit Salzsäure).
gelb : *Natron.*
zeisiggrün: *Borsäure.*
blaugrün : *Kupferoxyd.*
purpurn : *Strontian.*
10. *Die Substanz giebt einen Beschlag* (Oxydationsflamme.)
weiss, nahe an der Probe, vertreibbar : *Antimon.*
weiss, entfernt, leicht flüchtig (dabei Knoblauch-Geruch): *Arsen.*
weiss, sehr nahe an der Probe, in der Hitze gelb: *Zink.*
weiss, sehr nahe an der Probe, in der Hitze schwach gelb, nicht flüchtig : *Zinn.*
lichtgelb mit weisslichen Rändern, in der Reductionsflamme flüchtig : *Blei.*
dunkelorangegelb, erkaltet lichter: *Wismuth.*
rothbraun, flüchtig : *Cadmium.*
11. *Die Substanz giebt ein Metallkorn* (Reductionsflamme).
silberweiss, leicht mit weissem Beschlag oxydirbar, spröde : *Antimon.*
grau, leicht mit gelbem Beschlag oxydirbar, dehnbar : *Blei.*
silberweiss, mit wenig Beschlag, dehnbar : *Zinn.*
grau, mit dunkelgelbem Beschlag, spröde : *Wismuth.*
weiss, ohne Beschlag : *Silber.*

b) Auf der Kohle mit Soda.

Leicht zu sichtbaren Metallkörnern reducirbar:
Oxyde des *Bleis, Antimons, Wismuths.*
Zu Metallkörnchen reducirbar, die erst sichtbar werden, wenn man die Sodaschmelze im Mörser zerreibt und mit Wasser abschlämmt:
Oxyde des *Zinns, Zinks, Kupfers, Cadmiums.*

a) Am Platindraht mit Borax.

1. *Die Perle ist gefärbt.*

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
blau	blau	— *Cobalt.*
blaugrün	roth	— *Kupfer,*
braungelb	bouteillengrün	— *Eisen.*
violett	grau	— *Nickel.*
violett	farblos	— *Mangan* [1]).
gelbgrün	grasgrün	— *Chrom.*
gelblich	weissgrau	— *Silber.*
gelblich	„	— *Cadmium.*

2. Die übrigen Metalloxyde geben farblose oder emailartig trübe Perlen.

d) Am Platindraht mit Phosphorsalz.

Oxydationsflamme	Reductionsflamme	
blau	blau	— *Cobalt.*
grün (kalt blau)	dunkelgrün (kalt braun)	— *Kupfer.*
gelblichroth bis gelb	roth bis gelb (kalt röthlich)	— *Eisen.*
röthlich	grau	— *Nickel.*
violett	farblos	— *Mangan.*
röthlich (kalt grün)	röthlich (kalt grün)	— *Chrom.*
gelblich	weissgrau	— *Silber.*
farblos	braun	— *Cadmium.*

Träge und in geringer Menge löslich: *Kieselsäure* (Silicate).

Die Perle ist farblos, das ungelöste schwimmt als halbdurchsichtiges Skelett darin; ein Zusatz von Eisenoxyd giebt die Farbe der Eisenperle.

---

[1]) Eine empfindliche Manganreaction ist das Schmelzen der Substanz mit Soda auf Platinblech. Die Schmelze ist grün gefärbt.

Proben durch Erhitzen in einer Glasröhre.

Man beobachtet:

1. *Schmelzen, Aufblähen,* Wasserabgabe. (Probe mit Lackmuspapieren.)
2. *Farbenveränderungen* (wie oben).
3. *Entwicklung von Gasen, Dämpfen.*
   Ammoniak, Untersalpetersäure (brauner Dampf), Schwefelwasserstoff, Sauerstoff (Probe mit einem glimmenden Span), Kohlensäure, schweflige Säure; Cyan (mit violetter Flamme brennbar), Jod (violetter Dampf).
4. *Es entsteht ein Sublimat.*
   Ammoniaksalze (Nachweis durch Erhitzen mit Kalk).
   Quecksilber oder seine Verbindungen (durch Erhitzen mit Kalk).
   Metallspiegel (Arsen).
   Farblose Krystalle (Untersuchung mit der Loupe; Octaëder: arsenige Säure; Nadeln: Antimonoxyd, Chlorquecksilber).
   Braune Tropfen, die gelb erstarren (Schwefel).
   Gelber krystallinischer Anflug (Jodquecksilber, Schwefelarsen).
   Rother krystallinischer Anflug (Schwefelquecksilber).

II. Die zusammengesetzte qualitative Analyse.

Während die einfache Analyse im gegebenen Object nur einen Körper (ein Element oder eine Verbindung) voraussetzt, hat die zusammengesetzte ihren Untersuchungsplan so einzurichten, dass sie mehrere Körper, gleichviel ob sie nun zu einer Gruppe oder zu verschiedenen gehören, neben einander zu erkennen im Stande sei.

Zu diesem Zwecke hat sie nicht nur die verschiedenen Gruppen von einander zu trennen, sondern muss diese Trennung häufig auch bei den einzelnen Körpern derselben Gruppe vornehmen, um ihre Gegenwart mit Sicherheit constatiren zu können.

Dieselben allgemeinen Reagentien, die bei der einfachen Analyse zur Feststellung der Gruppe dienten, in welche der vorhandene Körper gehört, werden in der zusammengesetzten Analyse zur Trennung der einzelnen Gruppen von einander angewendet, mit dem Unterschiede jedoch, dass hier die erste und zweite Gruppe in eine Gruppe zusammengezogen wird. — Welche Cautelen hierbei in Betracht kommen und wie dann die einzelnen Körper der abgeschiedenen Gruppen erkannt werden, wird in Folgendem geschildert werden. Im Wesentlichen sind es dieselben specifischen Reactionen, welche bei der einfachen Analyse angeführt wurden, und es sei daher auf dieselben verwiesen, da sie im Nachfolgenden nur kurz erwähnt werden.

Vorprobe, um in gewissen Lösungen sich rasch von der Gegenwart oder Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls zu überzeugen.

Ein Theil der Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Es entsteht ein weisser Niederschlag.

I. Gruppe.

Derselbe wird abfiltrirt, gewaschen und in einem Becherglas mehrere Male mit Wasser ausgekocht, um eventuell niedergeschlagenes Chlorblei zu lösen. Die wässrige Lösung prüft man auf Blei mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Den ungelösten Theil

digerirt man mit Ammoniak. Findet vollständige Lösung statt und scheidet sich aus dieser beim Ansäuern mit Salpetersäure wieder ein weisser Niederschlag aus, so ist Silber vorhanden. Wurde der weisse Niederschlag bei Digestion mit Ammoniak schwarz, so ist die Gegenwart von Quecksilberoxydul erwiesen.

Vom schwarzen Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat bis zur sauern Reaction mit Salpetersäure versetzt. Ein weisser Niederschlag giebt die Gegenwart von Silber zu erkennen.

I. In die Hauptmasse der mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung wird unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Es entsteht ein Niederschlag:

I. II. und III. Gruppe.

Der Niederschlag **A** wird abfiltrirt [1]), gewaschen und Niederschlag und Filtrat **B** gesondert untersucht.

Untersuchung des Niederschlages **A**.

Es wird mit Schwefelammonium digerirt, dann filtrirt. Der Rückstand **a** enthält die Metalle der I. und II., das Filtrat **b** die Metalle der III. Gruppe.

Rückstand **a**.

Wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Die entstandene Lösung enthält die Körper der I. und II. Gruppe mit Ausnahme des Quecksilbersulfids, welches in Salpetersäure unlöslich ist.

Diesen unlöslichen Rückstand, wenn ein solcher geblieben ist, prüft man weiter, indem man ihn in Königswasser löst, die Lösung am Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und diese wässrige Lösung mit Kali versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Quecksilberoxyd.

Die vom ungelösten Quecksilbersulfid abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Silber nachgewiesen. Der abfiltrirte Niederschlag muss sich in

---

[1]) So oft man von einem Niederschlag abfiltrirt, hat man sich davon zu überzeugen, dass wirklich alles ausgefällt wurde, indem man die decantirte oder filtrirte Flüssigkeit mit einigen Tropfen des Fällungsmittels versetzt.

Ammoniak lösen. Löst er sich nicht oder nur zum Theil, so enthält er Blei.

Die vom gefällten Silber abfiltrirte Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Blei nachgewiesen.

Die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird gekocht, bis weisse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Entsteht ein weisser Niederschlag, so rührt er von Wismuth her.

Färbt sich die Flüssigkeit bei Ammonzusatz gleichzeitig azurblau, so ist Kupfer nachgewiesen. — Diese Lösung wird mit Schwefelwasserstoff versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit einer Lösung von Cyankalium digerirt. Schwefelkupfer geht in Lösung, während rein gelbes Cadmiumsulfid zurückbleibt.

Filtrat b.

Wird am Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einem Gemisch von trockner Soda und salpetersaurem Natrium verrieben, in einen Porcellantiegel gebracht und geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser gekocht und filtrirt.

Das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt wird so lange erwärmt, bis dichte weisse Dämpfe von Schwefelsäure erscheinen und hierauf in den Marsh'schen Apparat gebracht (pag. 45), oder mit schwefliger Säure gekocht und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im letzten Falle deutet ein gelber Niederschlag auf Arsen.

Der am Filter befindliche Rückstand wird sammt dem Filter getrocknet und in einem Porcellantiegel bis zur vollständigen Verbrennung des Filterpapiers erhitzt. Hierauf bringt man zu dem im Tiegel befindlichen Rückstand ein Stückchen Cyankalium, und erhitzt bis zum Glühen. — Der schwarze oder graue Rückstand wird mit Wasser abgespült, hierauf mit verdünnter Salzsäure behandelt und filtrirt.

Vom Filtrate giebt man etwas zu einer verdünnten Lösung von Sublimat (Quecksilberchlorid); entsteht ein weisser Niederschlag, so ist Zinn nachgewiesen. — Mit Schwefelwasserstoff muss das Filtrat bei Gegenwart von Zinn (Zinnoxydul) einen braunen Niederschlag geben.

Der Rückstand am Filter wird in Salzsäure unter Zusatz von

etwas Salpetersäure gelöst. Bei Gegenwart von Antimon lässt diese Lösung, wenn man sie mit Wasser verdünnt, ein weisses Pulver fallen; mit Schwefelwasserstoff entsteht ein orangerother Niederschlag.

Untersuchung des Filtrates B.

II. Die Flüssigkeit wird mit Salmiak, Ammoniak (bis zur Neutralisation) und mit Schwefelammonium versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag.

IV. Gruppe.

Der Niederschlag **D** wird abfiltrirt, gewaschen und dieser, sowie das Filtrat **E** gesondert untersucht.

Untersuchung des Niederschlages D.

Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure (1 Th. Salzsäure auf 8 Th. Wasser) gelöst. Bleibt etwas ungelöst, so besteht es aus Nickel- und Cobaltsulfid.

Dieses Ungelöste wird abfiltrirt, gewaschen und in Königswasser (3 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure) gelöst. Die Königswasserlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser und Essigsäure gelöst und mit einer ziemlichen Menge von salpetrigsaurem Kali versetzt. Ein gelber Niederschlag deutet auf Cobalt. Von diesem wird abfiltrirt und das Filtrat mit Kalilauge versetzt. Ein hellgrüner Niederschlag lässt die Gegenwart von Nickel erkennen.

Die vom Nickel- und Cobaltsulfid abfiltrirte salzsaure Lösung wird mit einem Kryställchen von chlorsaurem Kali längere Zeit gekocht (um Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln) und hierauf mit etwas Salmiak und Ammoniak in Ueberschuss versetzt.

Der entstandene Niederschlag α (er enthält Thonerde, Eisen, Chrom, Phosphate und Oxalate) wird abfiltrirt und dieser, sowie das Filtrat β (enthaltend Zink und Mangan), gesondert untersucht.

Untersuchung des Niederschlages α.

Derselbe wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom Ungelösten (Eisen, Phosphate und Oxalate) wird abfiltrirt und das Filtrat längere Zeit gekocht. Das Chromoxydhydrat fällt hiebei vollständig aus. Von diesem (welches durch Schmelzen mit Soda und Salpeter weiter geprüft

werden kann, s. einfache Analyse) wird abfiltrirt und das Filtrat mit Salmiak versetzt; ein weisser Niederschlag deutet auf Thonerde.

Der in Kalilauge unlösliche Rückstand (Eisen, Phosphate, Oxalate) wird in Salzsäure gelöst und mit vielem essigsauren Natrium gemischt. Ein Niederschlag lässt ein Erdalkalioxalat erkennen. Zum Nachweis der Oxalsäure wird der Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium längere Zeit gesotten, dann filtrirt und das Filtrat mit Essigsäure und Chlorcalciumlösung versetzt. Ein Niederschlag lässt Oxalsäure erkennen.

Die mit essigsaurem Natron gemischte und vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird längere Zeit im Sieden erhalten. — Entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltrirt, gewaschen und mit Schwefelammonium übergossen. Diese Mischung wird, falls ein schwarzer Niederschlag entstanden war, welcher dann auf Eisen deutet, wieder filtrirt und das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesia und Salmiak gemischt. Ein weisser Niederschlag lässt die Anwesenheit von Phosphorsäure erkennen.

Die von dem beim Sieden entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird auf alkalische Erden geprüft (s. einfache qualitative Analyse).

Untersuchung des Filtrates β.

Das Filtrat wird mit Schwefelammonium versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, und diese Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Vom entstandenen Niederschlag wird abfiltrirt; derselbe besteht aus Manganoxydhydrat; während das Filtrat Zink-Natriumhydroxyd enthält.

Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Ein fleischfarbiger Niederschlag deutet auf Mangan.

Ins Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein weisser Niederschlag deutet auf Zink.

Untersuchung des Filtrates E.

Die Flüssigkeit wird bis zur schwach saueren Reaction mit Salzsäure versetzt und so lange erwärmt, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht und hierauf vom abgeschiedenen und zusammengeballten Schwefel abfiltrirt.

III. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit viel Salmiak und kohlensaurem Ammon versetzt.

Es entsteht ein Niederschlag.

V. Gruppe mit Ausnahme des Magnesium.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und in verd. Salzsäure gelöst. Die salzsaure Lösung hierauf zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit warmem absolutem Alkohol ausgezogen.

Chlorbarium bleibt ungelöst. Es wird mit Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Schwefelsäure versetzt. Ein weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag deutet auf Barium.

Der alkoholische Auszug wird filtrirt, aus dem Filtrate durch Erwärmen der Alkohol weggeschafft, hierauf mit Wasser verdünnt und mit etwas Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, um etwa gelöste Spuren von Barium zu entfernen und wieder filtrirt.

Das Filtrat wird mit verdünntem schwefelsaurem Natron versetzt. Ein sogleich, oder nach einiger Zeit entstehender Niederschlag deutet auf Strontium [1]).

Von diesem Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat mit oxalsaurem Ammon versetzt. Ein weisser Niederschlag giebt die Anwesenheit von Calcium zu erkennen.

Die vom Niederschlage mit kohlensaurem Ammon abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Magnesium und die

VI. Gruppe.

Um etwa gelöst gebliebenes Barium, Strontium und Calcium zu entfernen, wird die Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure und dann mit oxalsaurem Ammon versetzt.

Von dem etwa entstehenden Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und gekocht, bis dicke, weisse Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, und hierauf mit essigsaurem Barium versetzt. Vom entstandenen Niederschlag (schwefelsaures Barium) wird abfiltrirt und das Filtrat, welches nun das Magnesium und Alkalimetalle als essigsaure Salze enthält, eingedampft und ge-

---

[1]) Man verabsäume nicht, weiter auf Strontium zu prüfen (Flammenreaction), da der Niederschlag, wenn die Lösung etwas concentrirter war, auch Kalk enthalten kann.

glüht, um die Alkalimetalle in Carbonate, das Magnesium in Oxyd zu verwandeln. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen und dann filtrirt. Der Rückstand besteht aus Magnesiumoxyd und Bariumcarbonat, das Filtrat enthält die kohlensauren Alkalien.

Der Rückstand wird mit verd. Schwefelsäure übergossen. Es löst sich das Magnesium und wird mit Ammoniak, Salmiak und phosphorsaurem Natrium nachgewiesen, mit denen es einen weissen krystallinischen Niederschlag giebt.

Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisirt und mit Alkohol und Platinchlorid versetzt. Ein gelber Niederschlag zeigt Kalium an.

Vom gelben Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und in der wässrigen Lösung das Natrium durch die gelbe Flammenfärbung nachgewiesen. (Der in Wasser unlösliche Theil ist metallisches Platin.)

Wie schon in der »einfachen Analyse« angegeben wurde, muss das Ammonium in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen werden.

Untersuchung jener Substanzen, welche von Säuren nicht gelöst werden.

Diese können enthalten: schwefelsaure alkalische Erden, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber, ferner gewisse Oxyde, z. B. Zinnoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, die durch Glühen unlöslich wurden, endlich gewisse Silicate (s. deren Analyse weiter unten) und Ferro-Ferridcyanverbindungen, welche durch Säuren häufig nur unvollständig gelöst werden.

Um sich vorerst zu überzeugen, ob Metalle vorhanden sind, übergiesst man das zu untersuchende Object mit Schwefelammonium. Wird es schwarz, so ist auf Metalle Rücksicht zu nehmen, im entgegengesetzten Falle hat man entweder schwefelsaure alkalische Erden oder Silicate.

Die Probe hat sich mit Schwefelammonium nicht geschwärzt.

Man zerreibt den Körper zu einem feinen Pulver, fügt etwas Wasser hinzu und kocht es dann mit einer Lösung von kohlen-

saurem Natrium eine Stunde lang, unter fortwährendem Ersatze des verdampfenden Wassers [1]). Hierauf filtrirt man ab. Der Rückstand enthält die alkalischen Erden als kohlensaure Verbindungen. Er wird in Salzsäure gelöst und diese Lösung nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Das alkalische Filtrat enthält die Schwefelsäure, welche nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf die gewöhnliche Weise erkannt wird [2]).

Die Probe hat sich mit Schwefelammonium geschwärzt.

Man kocht die fein zerriebene Substanz anhaltend mit Kalilauge, verdünnt hierauf mit Wasser und filtrirt. — Der Rückstand enthält die unzersetzten, schwefelsauren, alkalischen Erden (wenn solche gleichzeitig vorhanden waren) und Silber. Dieser Rückstand wird mit Salpetersäure übergossen und wieder filtrirt. Im Filtrate wird dann das Silber auf die gewöhnliche Weise erkannt. — Der in Salpetersäure unlösliche Theil wird, wie vorhin, durch Kochen oder Schmelzen mit Soda zersetzt.

Im alkalischen Filtrat ist das Blei enthalten (da basische Bleisalze in Kalilauge löslich sind) und wird mit Schwefelwasserstoff oder verd. Schwefelsäure nachgewiesen.

Auch die unlöslichen Ferro-Ferridcyanverbindungen werden beim Kochen mit starker Kalilauge zersetzt, man thut aber gut, auch noch etwas Soda hinzuzufügen. Wird dann die gekochte Mischung filtrirt, so enthält das Filtrat die Ferro- oder Ferridcyanwasserstoffsäure als Alkali-Verbindung und kann ohne weiteres nachgewiesen werden. (S. einfache Analyse, Säuren.)

Der Rückstand enthält diejenigen Metalle (als Carbonate und Hydroxyde), welche früher mit den genannten Säuren verbunden waren.

---

[1]) Die Substanz kann auch mit der dreifachen Menge Soda geschmolzen werden. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und wie folgt weiter untersucht.

[2]) Auch die früher genannten Oxyde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Thonerde (Aluminiumoxyd) werden durch Schmelzen mit Soda löslich gemacht und dann wie gewöhnlich nachgewiesen.

Untersuchung der Silicate.

Man unterscheidet erstens durch Säuren aufschliessbare, zweitens durch Säuren nicht aufschliessbare Silicate. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure erkennt man sehr bald, in welche Categorie das zu untersuchende Silicat gehört.

Hat es sich vollkommen gelöst, so wird die Lösung zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und von der nun unlöslich gewordenen Kieselsäure (welche in starker, heisser Kalilauge gelöst werden kann) abfiltrirt. Das Filtrat wird nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Löst sich das Silicat nicht, so wird es mit 3 Theilen Soda unter Zusatz von 1 Theil Borax oder kohlensauren Kali's im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten bringt man die Schmelze in eine Porcellanschale, löst sie in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure und fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu. Hiedurch wird die Kieselsäure ausgeschieden. Sie wird abfiltrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht. — Die Kieselsäure muss sich in Kali lösen. (S. auch die Löthrohrproben.)

Specielle Vorschriften zum Nachweis anorganischer Bestandtheile, vorzüglich metallischer Gifte in organischen Gemengen, Speisen, Leichentheilen etc. Nachweis und Bestimmung des Arsens [1]).

Die zu prüfende Masse wird in einer Porcellanschale mit dem doppelten Gewicht reiner, mässig starker Salzsäure und gleichzeitig mit einer Federmesserspitze voll chlorsauren Kalis versetzt [2]) und bei gelinder Wärme (am Wasserbade) digerirt. Man fährt mit dem

---

[1]) Man hat sich, besonders bei gerichtlichen Untersuchungen von der Reinheit sämmtlicher Reagentien zu überzeugen. S. Bemerkungen hierüber im gerichtl. chem. Theil.

[2]) War die Masse schon früher auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide untersucht, so werden die Rückstände von diesen Operationen zur Untersuchung verwendet.

Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kali's so lange fort, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden und deutlich nach Chlor riecht; hierauf giebt man noch etwas chlorsaures Kali zu, erhitzt nun stärker (am Drathnetz über freiem Feuer), bis der Geruch nach Chlor verschwunden, lässt erkalten und die gebildete schmierige Masse sich absetzen, verdünnt mit destillirtem Wasser und filtrirt hierauf durch ein schwedisches Filter, weil es vorgekommen sein soll, dass ordinäres Filtrirpapier arsenhaltig war. — Den Rückstand, wir wollen ihn mit **A** bezeichnen, wäscht man einige Male mit Wasser, bewahrt ihn auf zur etwaigen Prüfung auf Blei, Silber oder Barium, vereinigt Filtrat und Waschwasser und leitet nun in diese Flüssigkeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoffgas. Dies geschieht am besten in einem entsprechend geräumigen Kolben oder hohem Becherglas, welches während des Einleitens am Wasserbade erwärmt wird. Man leitet das Gas 12 bis 24 Stunden ununterbrochen ein und filtrirt nach mehrstündigem Stehenlassen (nach welcher Zeit die Flüssigkeit noch immer stark nach Schwefelwasserstoff riechen muss) die Flüssigkeit vom entstandenen Niederschlag durch ein schwedisches Filter. Der Niederschlag wird gewaschen, Filtrat und Waschwasser durch Eindampfen am Wasserbade concentrirt und in die concentrirte Lösung abermals längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Entsteht abermals ein Niederschlag, so wird durch das nämliche Filter, welches den ersten Niederschlag enthält, filtrirt und der Rückstand gewaschen. Dieser Rückstand enthält die Metalle der Kupfer- und Arsengruppe, das Filtrat, **B**, enthält die Metalle der Eisengruppe, eventuell Barium, und wird zur Untersuchung aufbewahrt.

Der Schwefelwasserstoffniederschlag wird am Filter mit Schwefelammonium mehrere Male übergossen, ausgesüsst; die Schwefelammoniumlösung **C** enthält die Körper der Arsengruppe, der Rückstand **D** die Körper der Kupfergruppe.

Bevor wir weiter gehen, soll noch bemerkt werden, dass zwei Körper und zwar Blei und Barium an zwei Orten, nämlich das Blei bei **A** und **D**, Barium bei **A** und **B** vorkommen können.

Untersuchung des Rückstandes **A** auf Blei, Silber und Barium.

In diesem Rückstande sind Blei und Barium als schwefelsaure Salze, Silber als Chlorsilber enthalten. — Es ist begreiflich, dass

die genannten schwefelsauren Verbindungen, wenn sie nicht von vorn herein als solche vorhanden waren, sich nur nach Maassgabe der in der organischen Masse vorhandenen Schwefelsäure und Schwefelmenge bilden konnten, dass also ein anderer Theil wohl in Form einer löslichen Verbindung anderen Orts gefunden werden kann.

Man untersucht den Rückstand **A** auf folgende Weise:

Man trocknet ihn vollständig aus und zerreibt ihn eventuell mit dem Filter. Die zerriebene Masse wird mit trockener Soda und mit Salpeter (dessen Menge sich nach der Menge der zu oxydirenden organischen Substanz richtet) in einer Reibschale innig gemischt und nach und nach in einen glühenden Porcellantiegel eingetragen. Die Verbrennung der organischen Substanz geschieht unter Verpuffung. Wäre nicht Alles verbrannt, so fügt man noch etwas Salpeter zu.

Die im Tiegel zurückgebliebene geschmolzene Masse wird im Tiegel mit Wasser aufgeweicht und die trübe Flüssigkeit in ein Becherglas geschüttet.

War in der Masse Silber enthalten, so findet sich dieses in metallischem Zustand, entweder in Form von Kügelchen an der Wand des Tiegels, oder als feiner grauer Bodensatz im Becherglas. Die Kügelchen oder der Bodensatz werden in Salpetersäure gelöst, wobei sich rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln; die salpetersaure Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft, der Rückstand (salpetersaures Silber) in Wasser gelöst und mit Salzsäure und Ammoniak auf Silber geprüft. (S. pag. 18.)

In die Lösung der Schmelze leitet man längere Zeit Kohlensäuregas. — Der Niederschlag enthält Blei oder Barium. Er wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure geprüft. Bei Gegenwart von Blei erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen, bei Gegenwart von Barium gar keinen Niederschlag. Schwefelsäure fällt beide Körper weiss, doch entsteht der Niederschlag von Blei langsam und ist krystallinisch, während Barium gleich milchweiss, voluminös und amorph fällt.

Wenn Salpetersäure etwas ungelöst lässt, so kann es noch aus schwefelsaurem Barium bestehen. Ueber die Untersuchung dieses Rückstandes siehe pag. 38.

Untersuchung des Filtrates B auf Zink, Chromsäure und Barium.

Die Untersuchung dieses Filtrates unterscheidet sich nicht von dem Gange, wie er im allgemeinen Theil für die Eisengruppe und die Gruppe der alkalischen Erden angegeben wurde, nur ist zu beachten, dass die Fällung des Chroms mit Ammoniak und Schwefelammonium durch die Gegenwart von organischen Substanzen verhindert werden könnte. Das Chrom wäre in einem solchen Falle in der vom Schwefelammonium-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Dieselbe wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpeter geschmolzen und in der in Wasser gelösten Schmelze, welche das Chrom nun als chromsaures Kali enthält, mit Hülfe der gewöhnlichen Reactionen die Chromsäure nachgewiesen. Pag. 20, 24.

Untersuchung der Schwefelammoniumlösung C auf Arsen, Antimon und Zinn.

Die Schwefelammoniumlösung enthält gewöhnlich noch organische Substanzen, die aus der salzsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Schwefelammonium wieder gelöst wurden; diese müssen, bevor man zur Untersuchung auf Arsen, Antimon und Zinn schreitet, zerstört werden. Dies wird erreicht durch folgendes Verfahren:

Die Lösung wird in einem Porcellanschälchen am Wasserbade eingedampft, der bräunlich gefärbte Rückstand mit concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder eingedampft und diese Manipulation so oft wiederholt, bis der Rückstand hellgelb geworden ist. Dieser Rückstand wird nun mit etwas Natronlauge befeuchtet und mit gepulvertem kohlensaurem Natron und gleichfalls fein zerriebenem Natronsalpeter innig verrieben. Die Mischung bringt man dann in einen kleinen Tiegel, reibt das Schälchen mit etwas kohlensaurem Natron aus, bringt dieses gleichfalls in den Tiegel, erhitzt anfangs vorsichtig, später stärker, so lange bis die ganze Masse zu einer farblosen Flüssigkeit geworden, also keine organische Substanz mehr vorhanden ist. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und die klare oder trübe Lösung entweder mit etwas doppelt kohlensaurem Natron versetzt, oder es wird Kohlensäure eingeleitet. Von dem etwa ungelösten Theil wird durch ein kleines schwedisches Filter abfiltrirt, und der Rückstand gewaschen. Das

Filtrat a. enthält das Arsen als arsensaures Natron, der Rückstand b. Antimon als antimonsaures Natron und Zinn als Zinnoxyd.

Durch das eben beschriebene Verfahren wird Antimon von Arsen quantitativ abgeschieden, da ersteres in antimonsaures Natron verwandelt in Wasser unlöslich wird, während letzteres in Form von arsensaurem Natron ins Filtrat übergeht. Eine Verwechslung von Antimon mit Arsen wird auf diese Weise unmöglich gemacht.

Nachweis und Bestimmung des Arsens im Filtrate a.

Die Flüssigkeit wird mit concentrirter, wässriger, schwefliger Säure[1]) längere Zeit erhitzt (um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, weil letztere bei der nachherigen Behandlung mit Schwefelwasserstoff leichter in Schwefelarsen überführt wird als die Arsensäure), hierauf die überschüssige schweflige Säure am Wasserbade vollständig verjagt und in die wässrige Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es fällt nun Arsentrisulfid aus. Dieses wird auf einem kleinen, schwedischen Filter gesammelt, gewaschen, dann in Ammoniak gelöst, die ammoniakalische Flüssigkeit in einem früher gewogenen Schälchen zur Trockne verdampft und im Schälchen gewogen, und aus der Menge des gefundenen Arsentrisulfids die Menge der demselben entsprechenden arsenigen Säure berechnet.

Nehmen wir z. B. an, wir hätten das Gewicht des Niederschlags + Schälchen = 10.2 Grm., das Gewicht des Schälchens allein = 10.0 Grm. gefunden. Ziehen wir letzteres von ersterem ab, so finden wir das Gewicht des Schwefelarsens = 0.2 Grm. Da aber 100 Arsentrisulfid 80.5 arseniger Säure entsprechen, so ergiebt sich die Menge der gefundenen arsenigen Säure aus folgender Proportion:

$$100 : 80.5 = 0.2 : x$$

$$x = 0.161 \text{ Grm. arsenige Säure.}$$

Wiewohl nun durch die bisher beschriebenen Operationen alle Körper vom Arsen getrennt worden, dieses also ganz allein zurückblieb und eine Täuschung bei genauer Arbeit nicht gut möglich ist, begnügt man sich doch nicht damit, das Arsen als Schwefelverbindung dargestellt und gewogen zu haben, sondern trachtet die Ver-

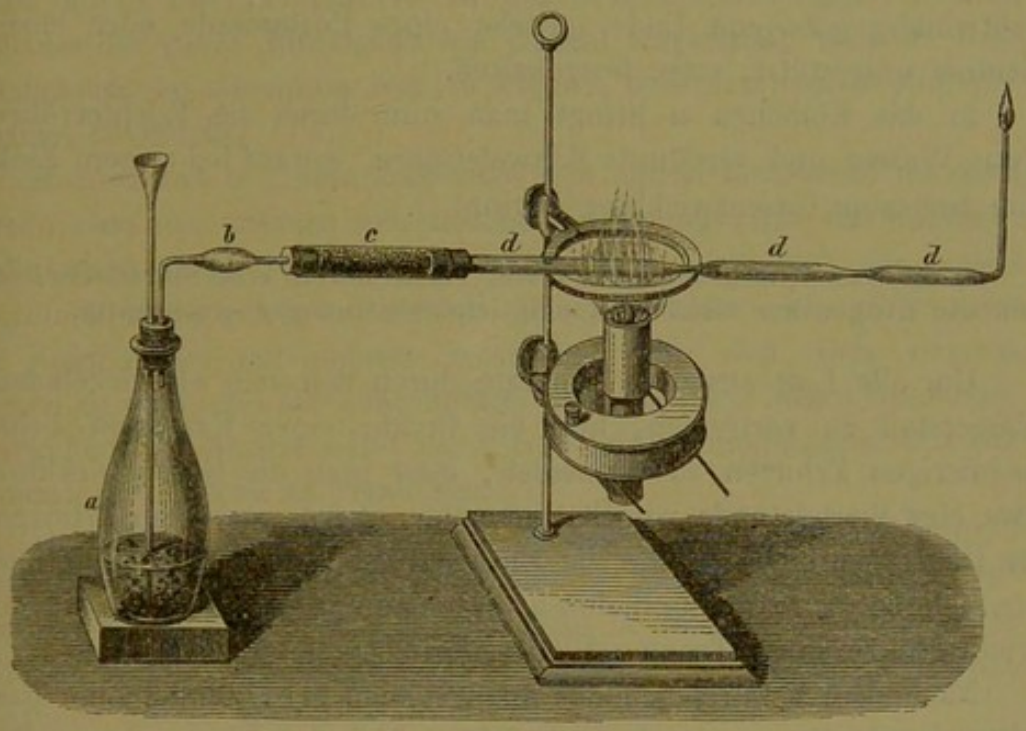
---

[1]) Bereitung der schwefligen Säure. Concentrirte Schwefelsäure wird in einem Kolben (mit Gasentwicklungsrohr) mit Holzkohle erwärmt und das sich entwickelnde schwefligsaure Gas in Wasser geleitet.

bindung in metallisches Arsen überzuführen, als der am meisten charakteristischen und für den Richter überzeugendsten Form. Dies geschieht auf folgende Weise:

Der im Porcellanschälchen gewogene Schwefelniederschlag wird in demselben Schälchen mit rauchender Salpetersäure versetzt und abgedampft. Dies wiederholt man so oft, bis alles Schwefelarsen in Arsensäure und Schwefelsäure verwandelt ist. Nun entfernt man alle Salpetersäure, indem man den Rückstand mit destillirtem Wasser versetzt, die Lösung erhitzt und verdampft [1]). Man fügt so

Fig. 5.



oft Wasser, eventuell unter Zusatz von Schwefelsäure, hinzu und erhitzt, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entweichen. Die nun restirende salpetersäurefreie Lösung wird behufs Reduction der Arsensäure zu metallischem Arsen, in den Marsh'schen Apparat gebracht, den man folgendermaassen zusammensetzt:

Das mit einigen Stückchen arsenfreiem Zink beschickte Kölbchen a (Fig. 5), welches vermittelst eines doppelt durchbohrten

---

[1]) Salpetersäure enthaltende Flüssigkeiten dürfen nicht in den Marsh'schen Apparat gebracht werden, da dieselben die Reduction der arsenigen- oder Arsensäure verhindern würden.

Korkes mit einem Trichter- und einem Gasleitungsrohr b versehen ist, wird mit dem, zum Trocknen des Gases bestimmten Chlorcalciumrohr c verbunden. An dieses schliesst sich ein aus strengflüssigem Glase verfertigtes Rohr d. Das Glasrohr soll etwa 1 Cm. im Durchmesser haben und wird an zwei Stellen durch Ausziehen verengt. Das rechtwinklig gebogene Ende der Röhre läuft in eine Spitze mit kleiner Oeffnung aus. Die verschiedenen Stellen der Glasröhre müssen zweckmässig unterstützt werden, um das Abbiegen derselben während des Erhitzens zu vermeiden. Derjenige Theil, welcher erhitzt wird (er befindet sich immer hinter der verengten Stelle), wird am besten durch den Ring eines eisernen Stativs, das rechtwinklig gebogene Ende mittelst eines Postaments oder einer Klemme unterstützt, resp. festgehalten.

In das Kölbchen a bringt man nun durch die Trichterröhre etwas Wasser und verdünnte Schwefelsäure, worauf bei reinem Zink eine langsame Gasentwicklung beginnt [1]).

Ist die Gasentwicklung gleich von vorne herein eine stürmische, so sind die Reagentien nicht rein, möglicherweise sogar arsenhaltig.

Um alle Luft aus dem Apparate durch den sich entwickelnden Wasserstoff zu vertreiben, und die Gefahr einer Explosion beim nachherigen Erhitzen zu vermeiden, lässt man die Gasentwicklung etwa eine Viertelstunde von Statten gehen, bevor man zum Erhitzen der Röhre schreitet. Sollte die Entwicklung eine gar zu langsame sein, so kann man sie dadurch beschleunigen, dass man in die Trichterröhre einen Tropfen Platinchloridlösung fallen lässt.

Nach dem Verstreichen der angegebenen Frist zündet man das entweichende Gas an und sorgt dafür, dass das Flämmchen während der ganzen Versuchsdauer brenne; man verschafft sich dadurch einen Maassstab für die Stärke der Gasentwicklung.

Man erhitzt hierauf das auf dem eisernen Ring ruhende Stück des Glasrohrs hinter der verengten Stelle mittelst eines breitspaltigen Brenners durch $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde und beobachtet von Zeit zu Zeit, ob sich vor der erhitzten Stelle kein grauer oder bräunlicher Anflug

---

[1]) Man überzeugt sich vom Schliessen des Apparates, indem man die kleine Oeffnung am rechtwinklig gebogenen Theil des Glasrohres mit dem Finger verschliesst. Die Flüssigkeit muss im Trichterrohr steigen.

zeigt; dies geschieht am besten so, dass man unter die zu beobachtende Stelle der Röhre ein weisses Porcellantellerchen hält.

Es ist diese Vorsicht auch dann anzuempfehlen, wenn man sich durch Vorversuche von der Reinheit der Reagentien überzeugt hat, da es nicht unmöglich ist, dass dieselben mittlerweile zufällig wieder verunreinigt worden wären.

Hat man sich nun von der Reinheit der Reagentien überzeugt (im entgegengesetzten Falle müssten natürlich andere Reagentien verwendet werden), so bringt man die auf Arsen zu prüfende, wie früher angegeben von Salpetersäure befreite Flüssigkeit portionenweise durch das Trichterrohr in den Marsh'schen Apparat. Man darf nie die ganze Flüssigkeit auf einmal eingiessen, weil die Gasentwicklung so stürmisch werden könnte, dass Arsenwasserstoff unzersetzt entweicht.

Man wartet mit dem Zugiessen von neuen Portionen, bis man merkt, dass der anfangs entstandene Arsenspiegel vor der erhitzten Stelle nicht mehr stärker wird. Hat man schon mit den ersten Portionen einen genügend starken Spiegel erhalten, so erhitzt man das Rohr hinter der zweiten verengten Stelle, um einen zweiten Spiegel zu erhalten. Der eine Spiegel wird eventuell einem Gutachten beigegeben, der andere dient dazu, noch einige charakteristische Reactionen des Arsens zu versuchen.

Hat man nun auch einen zweiten, genügend starken Spiegel dargestellt, so entfernt man den Brenner, lässt also das Gas unzersetzt durch die Röhre passiren, und hält in die kleine Flamme eine kalte, weisse Porcellanplatte oder Schale. Es werden sich schwarze, glänzende Flecke zeigen[1]).

Das Princip des ganzen, bisher geschilderten Verfahrens ist klar. Durch das Zusammenbringen von Zink und Schwefelsäure wird Wasserstoffgas entwickelt. Wird nun in die Flüssigkeit, welche Wasserstoff in Statu nascendi enthält, arsenige- oder Arsensäure gebracht, so findet ein Reductionsprocess statt. Der Sauerstoff der genannten Säuren verbindet sich mit dem entstehenden Wasserstoff zu Wasser, und das Arsen zu Arsenwasserstoffgas. Dieses letztere streicht nun durch die Röhre, wird an der erhitzten Stelle zersetzt in Wasserstoff und metallisches

---

[1]) Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass man die Flamme nicht zu lange auf ein und dieselbe Stelle des Porcellanschälchens wirken lassen soll, da sich durch Erhitzen desselben leicht wieder ein Theil des Arsens verflüchtigen könnte.

Arsen, welch letzteres sich als glänzender Metallspiegel, oder bei geringer Menge, als grauer oder brauner Anflug an den kälteren Theil der Röhre niederschlägt. Wird die Röhre in ihrer Continuität nicht mehr erhitzt, so strömt das Gas unzersetzt bis zur Oeffnung der Röhre, wird aber durch die Hitze der Flamme nun hier zersetzt, und metallisches Arsen lagert sich auf eine, in die Flamme gehaltene kalte Porcellanschale ab.

Wird die Röhre in ihrer Continuität nicht erhitzt, so beobachtet man eine eigenthümliche, fahle, bläulich-weisse Färbung der Flamme; sie ist sehr charakteristisch und rührt von dem sich verflüchtigenden Arsen her.

Hat man Spiegel und Flecken in genügender Anzahl erhalten, so bläst man das Flämmchen aus und lässt den Rest von Arsenwasserstoffgas in eine, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuerte, verdünnte Silberlösung treten, indem man die Röhre d dreht, so dass der rechtwinklig gebogene Theil nach abwärts gekehrt, in ein kleines, die Silberlösung enthaltendes Bechergläschen getaucht werden kann. Das salpetersaure Silber wird beim Durchpassiren des Gases zersetzt, der Arsenwasserstoff wird auf Kosten der Salpetersäure zu arseniger Säure und Wasser oxydirt und Silber scheidet sich metallisch aus.

Diese Flüssigkeit wird vom abgeschiedenen Silber abfiltrirt und das Filtrat äusserst vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Ein gelber Niederschlag (arsenigsaures Silber) ist charakteristisch für arsenige Säure.

Es versteht sich von selbst, dass man diese Reaction nur dann vornimmt, wenn man genügend starke Spiegel erhalten hat. Auch die Flecken auf kaltem Porcellan versucht man nur dann zu erzeugen, wenn die Menge des vorhandenen Arsens hiezu augenscheinlich genügt.

Die erhaltenen Spiegel und Flecken werden nun auf folgende Weise behandelt:

Hat man zwei Spiegel erhalten, so wird einer derselben aufbewahrt, um einem Gutachten beigegeben zu werden. Man schmilzt das Stück des Glasrohres, welches ihn enthält, an beiden Enden zu, und legt es in eine kleine Schachtel.

Den zweiten Spiegel verwendet man zu Versuchen. Er wird zu diesem Zwecke mit einer feinen Feile in mehrere Stücke zerschnitten.

Ein Stück wird in eine Lösung von chlorfreiem unterchlorig-

saurem Natron [1]) getaucht, oder auch mit einem Tropfen dieser Lösung betupft. Besteht der Spiegel aus Arsen, so muss er bei dieser Behandlung augenblicklich verschwinden. Antimonspiegel lösen sich in unterchlorigsaurem Natron nicht.

Ein anderes Stück des Arsenspiegels wird über einer sehr kleinen Flamme erhitzt. Die Flamme färbt sich durch das sich verflüchtigende Arsen bläulich-weiss und man bemerkt den für Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch, wenn man das erhitzte Stück schnell zur Nase führt.

Einen Theil des Spiegels kann man in ein oder zwei Tropfen verdünnten Schwefelammoniums lösen und diese Lösung dann in einem kleinen Porcellanschälchen eintrocknen lassen; es bleibt ein gelber in Salzsäure unlöslicher Rückstand.

Betupft man einen Arsenflecken mit concentrirter Salpetersäure, neutralisirt man dann äusserst vorsichtig mit einer Spur Ammoniak und fügt zu dieser Lösung einen Tropfen salpetersaures Silber, so entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Auf die in Vorstehendem angegebene Weise werden auch die Arsenflecken geprüft, welche auf Porcellan erzeugt wurden.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Schwefelarsen muss manchmal bei zu geringen Mengen des vorgefundenen Giftes unterbleiben.

In einem solchen Falle wird das Filtrat **a** mit Schwefelsäure versetzt und so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure (herrührend vom Schmelzen mit Salpeter) vertrieben ist. Man erkennt diesen Punkt an dem Auftreten von dichten, weissen Schwefelsäuredämpfen. Diese Flüssigkeit wird nun nach dem Erkalten auf die früher angegebene Weise, im Marsh'schen Apparat geprüft.

Um aber doch wenigstens annähernd etwas über die Menge des gefundenen Arsens aussagen zu können, bereitet man sich Arsenspiegel aus gewogenen Mengen arseniger Säure und zwar aus 1, $^1/_2$, $^1/_{10}$, $^1/_{100}$ Milligramm arseniger Säure. Durch Vergleichen der

[1]) Bereitet durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von kohlensaurem Natron.

aus dem Corpus delicti gewonnenen Spiegel mit diesen, aus gewogenen Mengen Arsenik erhaltenen, gelangt man zu einer approximativen Bestimmung des vorgefundenen Arseniks.

Bei der Darstellung der Spiegel ist darauf zu achten, dass die Versuche im Marsh'schen Apparat immer gleich lange fortgesetzt werden. Es ist unstatthaft, den einen etwa nach einer Viertelstunde, den anderen aber erst nach einer Stunde zu unterbrechen.

Nachweis und Bestimmung des Antimon und Zinn im Rückstande b.

Der sorgfältig ausgewaschene und getrocknete Rückstand wird sammt dem Filter in einen Porcellantiegel gebracht und so lange erhitzt, bis alle Kohle verschwunden ist. Hierauf bringt man in den Tiegel ein Stückchen Cyankalium und erhitzt bis zum Glühen. Antimonsaures Natron und Zinnoxyd werden durch diese Operation zu metallischem Antimon und Zinn reducirt und die Schmelze färbt sich daher bei Gegenwart der genannten Metalle grau. Sie wird in Wasser gelöst. Die in demselben unlöslichen Metallflitter oder Körnchen werden gesammelt, mit Wasser abgespült, und können nach dem Trocknen direct gewogen werden.

Zur Entscheidung, ob die Körnchen oder Flitter aus Zinn oder Antimon bestehen, werden sie mit etwas Salzsäure erwärmt. Zinn löst sich sehr leicht, während Antimon ungelöst bleibt. Man prüft die entstandene Lösung von Zinnchlorür, indem man einen Tropfen derselben in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid fallen lässt. Bei sehr geringen Mengen von Zinn entsteht eine, von Calomel herrührende, weisse Trübung, bei grösseren Mengen eine Ausscheidung von metallischem, grauem Quecksilber.

Eine Lösung von Zinnchlorür giebt mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag.

Fallen diese Reactionen negativ aus, so bestehen die Metallkörner oder Flitter aus Antimon. Man löst sie zur Ueberzeugung in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure. Einen Theil der entstandenen Lösung versetzt man mit etwas Wasser; es entsteht eine weisse Trübung oder Ausscheidung (basisches Antimonchlorid = Algarothpulver), die sich in Salzsäure wieder löst. Ein anderer Theil der Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt, giebt den charakteristischen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfid.

Untersuchung des Rückstandes D auf Kupfer, Quecksilber und Blei.

Der Rückstand wird mit dem Filter in eine Porcellanschale gebracht, mit Salzsäure übergossen und unter Zusatz kleiner Mengen chlorsauren Kali's längere Zeit in der Wärme digerirt. (Vergl. das über die Zerstörung organischer Substanzen Gesagte, im Eingang des Kapitels.) Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat stark ein, um die überschüssige Säure zu verjagen und prüft nun weiter auf Metalle der Kupfergruppe, pag. 33.

Wichtigere maassanalytische (Titrir-)Methoden [1]).

1. Bestimmung freier Säuren und Alkalien.

Man löst 63 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure in destillirtem Wasser und verdünnt bis auf 1 Liter. Man löst ferner 41—42 Grm. Aetznatron in einem Liter destillirten Wassers, nimmt von ersterer Flüssigkeit 10 Ccm., fügt einige Tropfen Phenolphtaleinlösung oder Lackmustinctur hinzu, lässt von der in einer Bürette befindlichen Natronlösung so lange zufliessen, bis Farbenänderung (bei Phenolphtalein von farblos in roth, bei Lackmus von roth in blau) eintritt und liest die verbrauchten Ccm. Natronlösung ab. Man verdünnt nun die Natronlösung mit Wasser so weit, bis zur Neutralisation von 10 Ccm. der Oxalsäurelösung genau 10 Ccm. Natronlösung erforderlich sind.

1 Ccm. einer so bereiteten Normal-Natronlösung zeigt an:

45	Milligramme	Oxalsäure,
49	„	Schwefelsäure,
63	„	Salpetersäure,
60	„	Essigsäure,
75	„	Weinsäure.

---

[1]) Es werden hier nur diejenigen häufiger vorkommenden und praktisch wichtigeren Körper berücksichtigt, auf deren quantitative Bestimmung dieses Buch an anderen Stellen nicht reflectirt.

Umgekehrt zeigt an 1 Ccm. obiger Normal-Oxalsäurelösung:

40	Milligramme	Aetznatron,
56	„	Aetzkali,
17	„	Ammoniak (NH_3),
53	„	kohlensaures Natron,
69	„	„ Kali,
85	„	Aetzbaryt,
37	„	Aetzkalk.

Mit Hülfe der oben beschriebenen Normal-Natronlauge kann man sich auch andere Normalsäuren, z. B. Normalschwefelsäure herstellen, wenn man eine Schwefelsäure so weit verdünnt, bis 10 Ccm. derselben genau 10 Ccm. der Normallauge gesättigt haben. Natürlich kann man nach demselben Principe auch andere Normallaugen, z. B. Normal-Kalilauge herstellen; man hat dann eine Kalilauge auf irgend eine der normalen Säuren zu stellen.

Alle solche Säuren und Laugen sind von gleichem Wirkungswerth. Zehnfach verdünnt heissen sie $^1/_{10}$, hundertfach verdünnt $^1/_{100}$ Normalsäuren oder Laugen.

2. Bestimmung von Eisen und Kupfer mit Kaliumpermanganat-(Chamäleon-)lösung[1].

Man löst etwa 6 Grm. übermangansaures Kali in 1 Liter Wasser, nimmt 10 Ccm. der oben beschriebenen Normal-Oxalsäurelösung, säuert sie mit Schwefelsäure an, erwärmt, lässt aus einer Bürette von der obigen Chamäleonlösung so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit rosenroth gefärbt ist, notirt die verbrauchten Ccm. Chamäleon und verdünnt die Lösung, bis 10 Ccm. Chamäleon genau 10 Ccm. der Normal-Oxalsäure entsprechen. Jeder Ccm. Chamäleonlösung entspricht dann 10 Milligrammen Eisen.

Zum Zwecke der Bestimmung des Eisens in irgend einer, natürlich von anderen reducirenden Stoffen befreiten Flüssigkeit, wird die — am besten schwefelsaure — Eisenlösung mit einem Stück reinen, eisenfreien Zinks versetzt, die Wasserstoffentwicklung so lange andauern gelassen, bis die Flüssigkeit nicht mehr lichter wird, und dann bis zur Rothfärbung titrirt.

---

[1]) Salpetersäure, Chlor oder organische Substanzen dürfen beim Titriren mit Chamäleon nicht zugegen sein.

Um in einer Lösung das Kupfer zu bestimmen, wird derselben etwas blankes Eisen (Klavierdraht oder dergl.) zugesetzt und nachdem alles Kupfer ausgeschieden ist, was man an der Entfärbung der gewöhnlich blauen, oder blaugrünen Flüssigkeit erkennt, in der decantirten, mit dem Waschwasser vereinigten Flüssigkeit, das Eisen wie oben bestimmt. Die gefundene Menge Eisen mit 0.565 multiplicirt gibt die in der Lösung vorhanden gewesene Kupfermenge. Der Versuch wird in einer Porcellan- oder noch besser in einer Platinschale ausgeführt.

Zuckerbestimmungsmethoden.

1. Durch Reduction von Kupferoxyd.

Nach der Methode von Fehling löst man 34.64 Gramm reinen krystallisirten (unverwitterten) Kupfervitriols in 160 Ccm. Wasser, fügt hiezu eine Lösung von 150 Gramm Seignettesalz in 600 Ccm. Natronlauge von 1.12 spec. Gew. und verdünnt dann bis zum Liter. Von dieser Lösung gibt man 20 Ccm. in eine Porcellanschale, verdünnt mit 40—60 Ccm. Wasser, erwärmt, lässt die zu prüfende Zuckerlösung, die man, wenn sie zu stark gefärbt ist, mit gemessenen Mengen Wassers verdünnt, aus einer Bürette zufliessen, bis keine weitere Ausscheidung von rothem Kupferoxydul mehr stattfindet und die Flüssigkeit jeden blauen Schimmer verloren hat, und liest die verbrauchten Ccm. Zuckerlösung ab.

Da 1 Ccm. der wie oben bereiteten Kupferlösung 5 Milligr. Traubenzucker anzeigt, so entsprechen 20 Ccm. 100 Milligr. = 0.1 Grm. Traubenzucker. Die bis zur vollständigen Reduction von 20 Ccm. Kupferlösung verbrauchten Ccm. Zuckerlösung enthielten daher 0.1 Grm. Traubenzucker, woraus sich der Gesammtzuckergehalt leicht berechnen lässt, wenn man das Volum der zu untersuchenden Zuckerlösung vor dem Versuch bestimmt hat. Etwa vorgenommene Verdünnungen mit Wasser (s. oben) müssen natürlich in Rechnung gebracht werden.

Auch Milchzucker lässt sich nach obiger Methode bestimmen; 20 Ccm. Fehling'scher Kupferlösung zeigen 0.134 Grm. Milchzucker an.

Um Rohrzucker (sowie auch andere Kohlehydrate, wie Stärke, Dextrin) zu bestimmen, muss dessen Lösung erst einige Zeit mit Schwefelsäure gekocht werden. Man stumpft den Ueberschuss an Säure dann mit Kali- oder Natronlauge ab und verfährt wie oben. 20 Ccm. Kupferlösung entsprechen 95 Milligr. = 0.095 Grm. Rohrzucker.

2. Bestimmung des Zuckers und Dextrins durch Circumpolarisation[1]).

Um in Lösungen Zucker durch Circumpolarisation zu bestimmen, müssen dieselben klar und nur wenig, höchstens gelblich gefärbt sein. — Die Reinigung geschieht am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Flüssigkeit mit einer gemessenen Menge Bleiacetat versetzt, abfiltrirt, und die Verdünnung beim Resultat in Rechnung bringt, oder aber indem man durch Thierkohle filtrirt. Die zu untersuchende Flüssigkeit darf keine anderen optisch wirksamen Substanzen enthalten. Enthielte sie z. B. Albumin, so müsste dieses durch Ansäuern mit einem Tropfen verd. Essigsäure und längeres Erhitzen in einem verkorkten Kolben ausgeschieden werden. Man berechnet die Zuckermenge, gleichgültig ob der Zucker ein rechts oder links drehender ist [2]), nachdem man den Grad der Drehung für eine bestimmte Röhrenlänge gefunden, nach der Formel:

$$p = \frac{\alpha}{(\alpha)\,L}$$

worin α die beobachtete Drehung, (α) die specifische Drehung des optisch wirksamen Körpers, L die Länge der verwendeten Röhre in Decimetern ist, und p, das Gewicht des zu bestimmenden Körpers in Grammen, für 1 Ccm. Lösung. War die Menge der Flüssigkeit beispielsweise 100 Ccm., so muss das so erhaltene Resultat hundertfach genommen, war die Flüssigkeit zum Zwecke der Klärung etwa mit dem gleichen Volum Bleiacetatlösung versetzt worden, die wie

---

[1]) Ein näheres Eingehen auf diese Methode und Beschreibung der Apparate gestattet der Umfang dieses Buches nicht. Den Circumpolarisationsapparaten sind übrigens immer detaillirte Beschreibungen und Gebrauchsanweisungen beigegeben, so dem Wild'schen und Soleil-Wentzke'schen Apparate.

[2]) Die rechtsdrehenden Körper werden mit +, die linksdrehenden mit — bezeichnet.

oben gefundene Zuckermenge mit 2 multiplicirt werden. Folgende sind die specifischen Drehungen einiger der wichtigeren Kohlehydrate für Natronlicht [α] D oder für mittleres gelbes Licht [α] j:

Rohrzucker	= + 66.41 bis 67.07
Traubenzucker	= + 56.4
Milchzucker	= + 54.54
Maltose (Malzzucker)	= + 149.5
Dextrin	= + 139 bis 213 (?)
Levulose (Fruchtzucker)	= — 100 bis 106.

Anwendung des Spectralapparates bei der Absorptionsspectralanalyse [1]).

Als Beleuchtungsquelle verwendet man am besten eine ruhig brennende Petroleumlampe, an hellen Tagen wohl auch Himmelslicht. Das Fernrohr des Apparates stellt man so ein, dass man die photographirte Scala deutlich ablesen kann. Den Spalt des Apparates verengt man mittelst der Schraube so weit, bis man die gelbe Natronlinie, die man erblickt, wenn man in die Flamme einer Spirituslampe, welche sich vor dem Spalt befindet, einen mit einer Kochsalzperle versehenen Platindraht hält, am schärfsten (mit scharfen Rändern) sieht.

Die zu untersuchende Flüssigkeit bringt man entweder in einem Fläschchen mit planparallelen Wänden, oder auch in einem Reagensglas zwischen Spalt und Lichtquelle. Man beobachtet genau, welchem Theilstrich der Scala ein etwa vorhandener Absorptionsstreifen entspricht und notirt diese Zahl. Man wird bei derlei Untersuchungen am sichersten gehen, wenn man vergleichende Versuche macht. Vermuthet man also beispielsweise die Gegenwart von Fuchsin im Untersuchungsobjecte, so wird man denselben Versuch mit einer Fuchsinlösung machen, um sich zu überzeugen, ob die

---

[1]) Näheres über Spectralapparate und deren Einstellung, sowie überhaupt über Spectralanalyse bei H. W. Vogel (Practische Spectralanalyse, Nördlingen 1877). Vogel hat auch ein einfaches Spectroscop, nach Art der Browning'schen Taschenspectroscope, construirt. Es ist mit Scala versehen und sehr zu empfehlen. Zu haben bei Schmidt und Haensch in Berlin.

Lage des Absorptionsstreifens in beiden Fällen die nämliche ist. Immer muss man darauf achten, dass die Untersuchung resp. Vergleichung unter möglichst gleichen Verhältnissen geschehe. Bildete z. B. das Untersuchungsobject eine wässrige Lösung, so wäre es nicht zu empfehlen, ja in vielen Fällen geradezu unstatthaft, den Vergleich mit einer alkoholischen oder ätherischen Lösung des vermutheten Körpers anzustellen, da das Lösungsmittel in vielen Fällen die Lage der Absorptionsbänder beeinflusst; auch soll man zum Vergleich Lösungen von möglichst gleicher Farbenintensität gebrauchen.

Specieller Theil.

Untersuchungen auf dem Gebiete der Gesundheitspflege.

I.

Nahrungs- und Genussmittel.

I. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel.

1. Fleisch.

Obwohl die Untersuchung der Fleischsorten nur zum geringsten Theil mit chemischen Hülfsmitteln ausgeführt wird, so erheischt es doch die besondere Wichtigkeit dieser Nahrungsmittel, sie nicht mit Stillschweigen zu übergehen.

Die Untersuchung des Fleisches kann nur dann sichere Resultate ergeben, wenn sie alsbald nach dem Schlachten des Thieres vorgenommen wird.

Man unterscheidet zunächst gewöhnlich weisses und rothes Fleisch. Weisses Fleisch (hellfarbiges) liefern: Hühner, Tauben, Kälber, Fische; rothes liefern: Rind, Schaf, Wildpret.

Als gesundheitsschädlich, oder gar giftig, erweist sich altes verdorbenes Fleisch, das Fleisch kranker Thiere, das Fleisch solcher Vögel, denen giftige Substanzen als Nahrung dienten [1]), ferner finniges Rinder- und Schweinefleisch (Ursachen der Bandwurmbildung), endlich trichinöses Schweinefleisch.

Bei der Untersuchung des Fleisches ist Rücksicht zu nehmen auf Farbe, Geruch, auf den Zustand der verschiedenen Organe des Thieres, namentlich des Bauch- und Brustfells. Um den Untersucher zu täuschen, werden oft von Bauch- und Brustfell krankhafte Producte abgeschabt und abgekratzt. Um dem Fleische das schlaffe Ansehen zu benehmen, wird es von den Schlächtern oft aufge-

---

[1]) Es sind manche Gifte bekannt, die von Hühnern ohne Schaden genommen werden können, während sie bei Menschen Vergiftungsanfälle hervorrufen können, z. B. das Cantharidin.

blasen. Um eine frischere Farbe vorzutäuschen, wird es auch künstlich gefärbt. Man hat Färbungen mit Fuchsin beobachtet. Um dieses nachzuweisen, extrahirt man mit Alkohol und prüft, wie das bei »Farben« angegeben ist.

Bei der Fleischbeschau ist ferner die Temperatur, bei der es aufbewahrt wurde und ihr Einfluss auf das Fleisch zu beachten, so ist z. B. das Fleisch eines wassersüchtigen Thieres in der Kälte von fast normalem Aussehen, während es bei gewöhnlicher Temperatur blass, schlaff und wässrig wird. Ein gesundes Fleisch ist weder rosafarben, noch blass oder dunkelpurpurfarben. Der Durchschnitt ist marmorirt-adrig. Das Fettgewebe ist hart und fest, nie feucht, während es im kranken Fleische weich, wässrig, gallertig ist. Das gesunde Fleisch fühlt sich bei Druck mit dem Finger fest und elastisch an, das kranke Fleisch ist weich, oft wässrig. Das Serum, welches daraus ausfliesst, ist auch wässrig. Das gesunde Fleisch hat einen nur schwachen, nicht unangenehmen, das kranke dagegen einen unangenehmen, oft cadaverösen Geruch, der besonders hervortritt, wenn man das Messer, mit dem man es schneiden will, vorher mit heissem Wasser übergiesst. Gesundes Fleisch verliert beim Trocknen bei 104° C. ungefähr 70 Procent an Gewicht, krankes oft 80 und noch mehr.

Der Saft des gesunden Fleisches reagirt schwach sauer, krankes oft alkalisch.

Die Muskelfasern eines gesunden Fleisches erscheinen unter dem Mikroskop deutlich begränzt und deutlich quergestreift. Bei krankem Fleisch beobachtet man häufig, dass die Querstreifung wenig hervortritt. Die Muskelfasern eines solchen Fleisches sind auch häufig mit gewissen pilzartigen Körpern — Psorospermien — besetzt. (Siehe auch weiter unten über Psorospermien.)

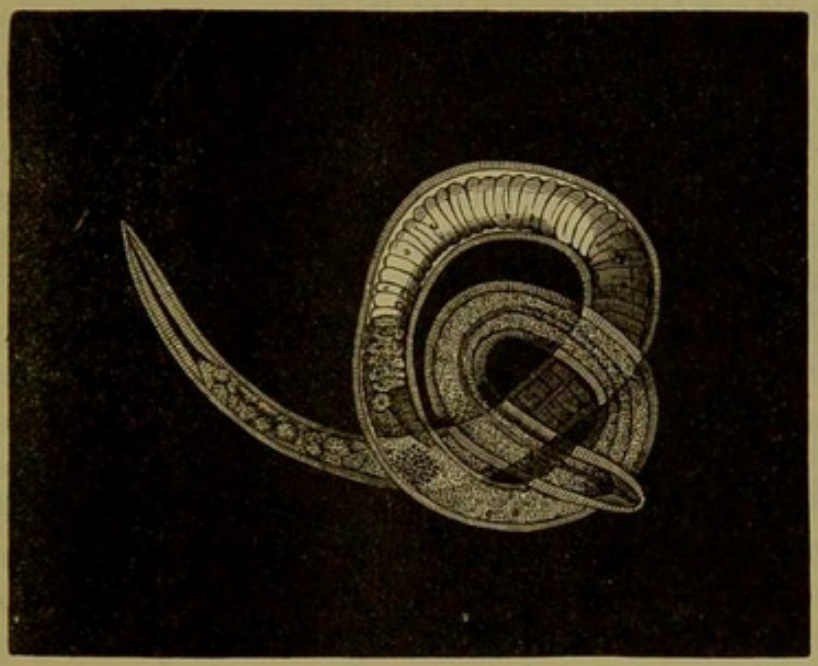
Von den gebräuchlicheren Fleischsorten sollen hier hervorgehoben werden:

Das Rindfleisch. Das Fleisch eines Rindes, das in einem Anfalle von Bläh- oder Trommelsucht geschlachtet wurde, soll an einem eigenthümlichen Geruch nach gährendem Malz oder einem säuerlichen Geruch erkannt werden können. — Das Fleisch durch Stoss und Schlag, oder durch Ueberanstrengung malträtirter Rinder, hat einen starken Geruch; oft findet man bei solchen Thieren an den serösen Häuten und in den Gelenken Blutaustritte, in den Muskeln Blutanhäufungen und Eiterhöhlen.

Das Fleisch perlsüchtiger (tuberculöser, syphilitischer) Rinder ist blass und fest, enthält sehr wenig Fett, das Gekröse und Netz perlsüchtiger Rinder ist auch äusserst fettarm. In und auf den Organen (Niere, Leber, Lunge, Brustfell, Bauchfell etc.) findet man einzeln oder in Gruppen stehende hirsekorngrosse Knötchen.

Das Fleisch der an Milzbrand erkrankten Rinder nimmt einen widrigen, deutlich ammoniakalischen Geruch an. Das Zellgewebe enthält eine gelbliche Flüssigkeit und hie und da finden sich im Fleische schwärzliche brandige Flecke. Die Milz ist dunkel gefärbt, im Innern fast schwarz und erfüllt mit schwarzem schäumendem Blut.

Fig. 6.



Das Fleisch von Thieren, die an Rinderpest, Typhus erkrankten, ist oft dunkelbraun.

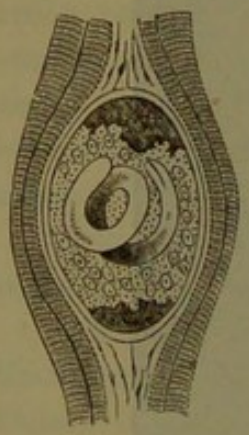
Im Rindfleisch und Schweinefleisch findet sich oft die sogenannte Finne, aus der sich im Verdauungstracte des Menschen der Bandwurm entwickelt. Sie bildet eine hirsekorn- bis über erbsengrosse, elliptische, weisse Blase mit einem viereckigen Kopfe, welchen sie hervorstrecken und wieder in die Blase zurückziehen kann. Der Kopf trägt einen doppelten Hakenkranz.

Das Schweinefleisch muss stets einer optischen Prüfung unterzogen werden, auch wenn das Aussehen desselben sonst normal wäre. — Man hat hier, wie schon oben bemerkt, auf Finnen,

ferner auf Trichinen Rücksicht zu nehmen. Zur mikroskopischen Prüfung nimmt man am besten das Zwerchfell, Kehlkopf- und Augenmuskeln, auch Nackenmuskeln und Muskeln des Hintertheils, weil diese von den Trichinen bevorzugt werden und verwendet diejenigen Partieen, die den sehnigen Ansätzen am nächsten sind. Man findet sie dort angehäuft aus dem Grunde, weil die Sehne der Wanderung der Muskeltrichinen ein Ziel setzt.

Man hat bei der Fleischbeschau auch die Därme des geschlachteten Thieres u. z. auf Darmtrichinen zu untersuchen. Diese entwickeln sich aus den Muskeltrichinen, wenn trichinöses Fleisch genossen wird. Die eingekapselte Muskeltrichine wird nämlich im Darme des neuen Wirthes frei und entwickelt sich dann zur geschlechtsreifen Trichine (Darmtrichine). Diese gebärt lebendige Junge, welche alsbald ihre Wanderung nach den Muskeln beginnen.

Fig. 7.



Zur mikroskopischen Prüfung schneidet man aus den Muskeln, der Faserung parallel, dünne Scheiben (mit einer krummen Scheere), zerfasert sie auf dem Objectträger mit Präparirnadeln, fügt, wenn das Object zu trocken wäre, einen Tropfen Wasser oder verdünnte Kalilauge hinzu, presst ein starkes Deckglas darauf, um eine möglichst dünne Scheibe zu bekommen und betrachtet es erst bei schwacher Vergrösserung. Man sieht nun entweder freiliegende, spiralig gewundene Würmer (Fig. 6), oder solche in einer eiförmigen, citronenförmigen Kapsel (Fig. 7), oder aber man sieht nur eine undurchsichtige ovale Kapsel, wenn selbe schon verkalkt ist. Um eine solche verkalkte Kapsel durchsichtig zu machen, wird die Fleischprobe einige Zeit in verdünnter Essigsäure liegen gelassen, oder die Probe am Objectträger mit verdünnter Essigsäure versetzt, wenn früher nicht Kalilauge, sondern Wasser zur Befeuchtung verwendet wurde. Hat man wurmförmige Körper gesehen, so prüft man nun mit stärkerer Vergrösserung, um sicher zu sein, dass man es nicht etwa mit zufällig spiralig gewundenen Muskelfasern, Gespinnstfasern etc., oder mit Psorospermien zu thun hat. — Die Psorospermien, auch Miescher'sche oder Rainey'sche Körperchen genannt, sind vegetabilische, wahrscheinlich zu den Schleimpilzen gehörige Gebilde. Sie bilden längliche, abgerundete Schläuche, be-

stehen aus einer structurlosen Membran und sind mit einer körnigen Masse angefüllt. Zerdrückt man sie am Objectglas, so treten diese Körner sämmtlich aus ihrer Hülle. Die Schläuche sind viel grösser (5—15 Mal) als Muskeltrichinen und kommen manchmal ähnlich gewunden vor wie letztere. Man erkennt sie schon sehr gut mit freiem Auge. Ein mit ihnen durchsetztes Fleisch ist weich, grau gestreift und missfarbig. Sie gelten übrigens für nicht gesundheitsschädlich. Bei stärkerer Vergrösserung erkennt man nun deutlich, ob der spiralig gewundene Körper ein Wurm ist, an der Ringelung des Körpers, an dem verjüngten Kopf- und dickeren Schwanzende, an der Grösse des Körpers (die Muskeltrichine ist 0.7 bis 1 Millimeter lang).

Die Darmtrichine findet man meistens gestreckt gelagert, nicht spiralig wie die Muskeltrichine. Die weibliche Darmtrichine hat eine Länge von 1—3, die männliche von 0.8—1.5 Millimetern. Die Embryonen erreichen eine Länge von 0.08 bis 0.13 Millimetern.

Das Pferdefleisch gehört zwar nicht zu den gebräuchlichen Fleischsorten, doch wird es auch genossen. In manchen Grossstädten finden sich geradezu Pferdefleischbänke. Eine besonders häufige und für den Menschen gefährliche Krankheit der Pferde bildet der Rotz. Derselbe ist durch Verfütterung rotzigen Fleisches auf andere Thiere übertragbar.

Fleischspeisen können natürlich auch die Träger von in verbrecherischer Absicht oder zufällig beigemengten Giften sein; zu letztern wären zu rechnen der Grünspan (essigsaures oder kohlensaures Kupfer), oder die mit dem Namen putride oder septische Gifte belegten, nicht näher gekannten Körper. — Letztere verhalten sich häufig gewissen Alkaloiden ähnlich (Septicin). Hieher wäre das sogenannte Wurstgift zu zählen. — Ueber die Untersuchung auf Gifte siehe im Abschnitt: »Gerichtlich-chemische Untersuchungen«.

2. Mehl.

Chemische Charakteristik.

Die Getreidefrucht besteht aus einem weissen Kern, der vorzüglich Stärkemehl enthält und aus dem Pericarpium, welches aus drei Schichten besteht. Der Kern liefert das Mehl, das Pericarpium die Kleie. Die innern zwei Schichten des Pericarpiums sind reich

an Eiweisskörpern und phosphorsauren Salzen. Das Pericarpium enthält auch Fett und ausser den phosphorsauren Salzen noch andere anorganische Verbindungen, ihre Gesammtsumme stellt die Aschenmenge des Mehles dar.

Die stickstofffreien organischen Bestandtheile des Mehls sind: Cellulose, Stärkemehl, Dextrin, Zucker und Fette. Die stickstoffhaltigen: Kleber (Pflanzenfibrin, Casein, Albumin) und Leim.

Die anorganischen Bestandtheile sind: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, gebunden an: Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor und Kieselsäure.

Chemische und optische Untersuchung.

Je stärkereicher das Mehl ist und je sorgfältiger es von der Kleie befreit ist, desto weisser wird dasselbe sein. Es ist daher begreiflich, dass von der Farbe allein kein sicherer Schluss auf die Güte und Reinheit des betreffenden Mehls möglich ist, da eine etwas grössere Menge von Kleie noch keineswegs als Verunreinigung des Mehls aufgefasst werden kann. Im Allgemeinen lassen sich an die äussere Beschaffenheit eines guten Mehles folgende Anforderungen stellen:

Gutes Mehl muss gelblich weiss, nicht bläulich oder röthlich weiss sein, sich zwischen den Fingern trocken, sanft, aber doch körnig anfühlen lassen und keine Klümpchen enthalten. Eine grössere Portion in der Hand zusammengeballt, muss ein eigenthümliches, knirschendes Geräusch geben und beim Aufhören des Druckes wieder auseinander fallen. Der eigenthümliche Mehlgeruch muss vorhanden und nicht unangenehm und dumpfig sein. Der Geschmack muss süsslich, darf durchaus nicht säuerlich oder gar ekelhaft bitter sein. Im Schlunde darf kein scharfes, kratzendes Gefühl zurückbleiben. Das Mehl darf zwischen den Zähnen nicht knirschen (Sandgehalt).

Bei der Untersuchung des Mehls hat man gewöhnlich folgende Fragen zu beantworten:

1. Ist das Mehl verdorben oder aus verdorbenem Getreide bereitet?

2. Enthält es gesundheitsschädliche Beimengungen, die von gewissen typischen Krankheiten des Getreides, parasitärer Natur herrühren, oder sonst Beimengungen schädlicher Getreidearten?

3. Ist das Mehl mit fremdartigen, mineralischen Stoffen verfälscht?

Von untergeordneterer Bedeutung für unsere Zwecke sind die Fragen: Ob das Mehl mit stärkehaltigen Samen anderer (nicht giftiger) Pflanzen verfälscht ist? Wie viel Kleie das Mehl enthält? Wir werden auf dieselben auch nicht näher eingehen.

1. Ist das Mehl verdorben oder aus verdorbenem Getreide bereitet?

Zunächst kommt hier die Feuchtigkeit in Betracht. Wird das Mehl aus unvollkommen getrocknetem oder feuchtem Getreide bereitet, oder wird es an einem feuchten Orte aufbewahrt, so kann es 20 bis 25 Procent Wasser enthalten. Abgesehen davon, dass ein solches Mehl in einer bestimmten Gewichtsmenge weit weniger Nährsubstanzen enthält, als ein trockenes, ist es noch vielfach der Verderbniss ausgesetzt, dem Dumpfig- und Säuerlichwerden. — Wird ein solches Mehl auch längere Zeit bei 50—60° C. getrocknet, so steht es noch immer dem guten Mehle weit nach, da es mit Begierde wieder Wasser anzieht. — Der Wassergehalt eines Mehls lässt sich sehr genau bestimmen, wenn man 10—50 Gramm desselben in eine mit Filtrirpapier bedeckte Porcellanschale bringt, dann bei 110° C. so lange trocknet, bis nach öfterem Wägen kein Gewichtsverlust mehr zu constatiren ist, was in 1 bis 2 Stunden geschehen dürfte. — Der Gewichtsverlust ist natürlich die im Mehle vorhanden gewesene Wassermenge, die man nun auf 100 Theile Mehl berechnet. Haben z. B. 50 Gramm Mehl 10 Gramm an Gewicht verloren, so verlieren 100 Gramm 20 Gramm. Das Mehl enthält also 20 Procent Wasser.

Gutes Mehl soll nicht viel über 10 Procent Wasser enthalten, doch schwankt der Wassergehalt nach Manchen zwischen 8—18 Procent. War das zu untersuchende Mehl früher künstlich getrocknet, so beträgt der Gewichtsverlust höchstens 6 Procent.

Ist das Mehl aus verdorbenem (z. B. aus gekeimtem) Getreide bereitet, so kann es das Ansehen, ja alle physikalischen Eigenschaften und den süsslichen Geschmack eines guten Mehls haben, trotzdem lässt sich jedoch daraus kein Backwerk bereiten, denn in diesem sowohl, als auch in dem durch Feuchtigkeit verdorbenen oder in einem durch zu starke Reibung zwischen den Mühlsteinen erhitzten Mehle, erleiden die Mehlbestandtheile, namentlich der

Kleber, nachtheilige Veränderungen. — Der Kleber giebt also überhaupt ein sehr gutes Mittel ab, die Qualität des Mehls zu bestimmen. Man untersucht ihn auf folgende Weise: Man bereitet aus etwa 10 Gramm Mehl mit etwas kaltem Wasser einen mässig dichten Teig, welchen man zwischen den Fingern knetet und zieht. Je weniger elastisch und zähe der Teig ist, von um so geringerer Qualität ist das Mehl, da die Zähigkeit und Elasticität des Teiges von der Menge und Güte des Klebers abhängt. — Den Teig knetet man unter Wasser längere Zeit, wenn man den Kleber rein darstellen will; die trübe Flüssigkeit enthält dann die Stärke und viele Salze, der Kleber bleibt als zähe Masse unverändert (ungelöst). — Der aus verdorbenem Mehl abgeschiedene Kleber ist gewöhnlich dunkler, als derjenige aus gutem Mehl. — So ist der aus gutem Weizenmehl bereitete semmelgelb, der aus verdorbenem viel dunkler, fast braun; oft riecht er auch unangenehm. Behufs quantitativer Bestimmung wird der Kleber bei etwa 110° C. getrocknet und gewogen.

In neuerer Zeit haben Benard und Girardin [1]) darauf aufmerksam gemacht, dass es nicht gleichgültig ist, ob der Teig sofort oder erst nach längerer Zeit verarbeitet wird, da das Gewicht des Klebers in letztem Falle durch Hydratisirung bedeutend zunimmt. Obwohl B. und G. einen Zeitraum von 3 Stunden empfehlen, scheint es mir doch das Richtigste, den Teig sofort auszukneten, den Kleber zu trocknen und zu wägen.

Lässt sich der Kleber durch einfaches Kneten unter Wasser nicht rein gewinnen, wie das z. B. bei Roggen- oder Gerstenmehl der Fall ist, so versetzt man das Mehl in der Kälte mit einer circa 12procentigen Essigsäure und lässt es längere Zeit stehen. — Die Essigsäure löst den Kleber und lässt das Stärkemehl unberührt. — Die Flüssigkeit wird nun filtrirt; die essigsaure Lösung enthält den Kleber, der beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron abgeschieden wird. Nun seiht man die Flüssigkeit durch ein Leinwandläppchen, presst den zurückbleibenden Kleber gut ab, trocknet denselben und wägt.

Schlechtes, verdorbenes Mehl enthält auffallend wenig Kleber. Im Durchschnitt enthalten in 1000 Theilen an Eiweissstoffen: Weizen 135, Gerste 123, Roggen 107, Hafer 90, Mais 70, Reis 51 Theile.

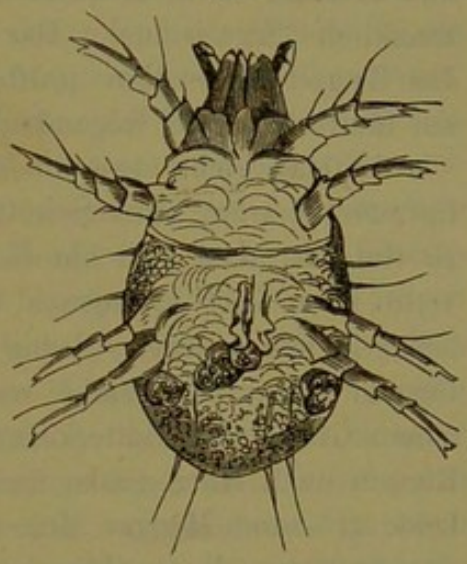
---

[1]) Chem. Centralbl. 1881, 774.

Wie C. Bernbeck [1]) beobachtet hat, kommt auch manchmal fettsäurehaltiges Mehl vor, welches beim Erhitzen einen penetranten Fettgeruch verbreitet und, mit Wasser angerührt, blaues Lackmuspapier röthet.

Häufig findet man im verdorbenen Mehle lebende oder abgestorbene Thiere. Vorzugsweise zu nennen: Die Mehlmilbe, Fig. 8 (Acarus farinae), kommt in Mehlen vor, die an nicht hinreichend luftigen Orten aufbewahrt wurden, oder schon früher feucht waren. Die Mehlmilbe wird mit dem Mikroskop sehr leicht erkannt. Sie vermehrt sich ungemein rasch und man findet oft, dass auf 10 Stärkemehlkügelchen eine Milbe kommt. Ein milbiges Mehl (auch mithiges genannt) schmeckt bitter; — gesundheitsschädlich ist es nicht.

Fig. 8.



Acarus farinae.

Die Weizenschlängelchen Getreidevibrionen (Vibrio tritici) entstehen schon im Weizenkorn, wenn dasselbe nach dem Mähen noch längere Zeit am Felde liegen bleibt und starkem Witterungswechsel ausgesetzt ist. Die Gegenwart dieser Thierchen bewirkt keine merkliche Aenderung im Geschmack des Mehls, sie sind mit dem Mikroskop gleichfalls leicht zu entdecken.

Der Mehlwurm, die Larve des Mehlkäfers oder Müllers (Tenebrio molitor), ist mit freiem Auge sehr gut erkennbar, ja er erreicht oft die Länge von 2—2.5 Cm. Wird als Vogelfutter sogar gezüchtet. — Durch Absieben des Mehls lassen sich die Mehlwürmer leicht entfernen.

2. Enthält das Mehl gesundheitsschädliche Beimengungen, die von gewissen typischen Krankheiten des Getreides, parasitärer Natur, herrühren, oder sonst Beimengungen schädlicher Getreidearten?

Flugbrand oder Russbrandsporen (Ustilago Carbo Tulasne) sind schon bei schwacher Vergrösserung zu erkennen.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI. 435.

Sie bilden einen schwärzlichen Staub. Sie kommen im Mehl selten vor.

Schmierbrand oder Steinbrandsporen (Tilletia Caries Tulasne) machen das Mehl oder den Mehlteig missfärbig und übelriechend. Sie erscheinen schon bei schwacher Vergrösserung als schwarze, kugel- oder linsenförmige Körperchen.

Mutterkorn (Secale cornutum) tritt in feuchten Jahren oft in grosser Menge in den Fruchtähren des Roggens auf. Wird es vor dem Mahlen nicht entfernt, so gelangt es ins Mehl und Brod und erzeugt, wenn seine Menge bis 1 Procent beträgt, die Kriebelkrankheit (Ergotismus). Das wirksame Princip des Mutterkorns ist das Ergotin. — Man prüft ein Mehl auf einen etwaigen Gehalt auf Mutterkorn auf folgende Weise:

1) Man giebt etwa 20—25 Ccm. offic. Kalilauge in eine weite Eprouvette, trägt unter Schütteln von dem zu untersuchenden Mehle so viel ein, dass sich ein dicker Brei bildet und senkt die Eprouvette kurze Zeit in heisses Wasser. War Mutterkorn in ansehnlicher Menge zugegen, 1 bis 2 Procent, so lässt sich deutlich ein Geruch nach Häringslake wahrnehmen; dieser Geruch rührt von einem Gehalt des Mutterkorns an Trimethylamin her. Tritt dieser Geruch nach Häringslake nicht auf, so kann man annehmen, dass keine grösseren Mengen Mutterkorns zugegen sind; hingegen beweist das Auftreten dieses Geruchs durchaus nicht unzweifelhaft die Gegenwart von Secale cornutum, da das nach Häringen riechende, übrigens nicht giftige Trimethylamin, ein in Pflanzen und Thierkörpern sehr verbreiteter Stoff ist.

2) Weitern Anhaltspunkt giebt die eigenthümliche rothbraune Farbe, welche mutterkornhaltiges Roggenmehl darbietet, wenn es in einem weissen Porcellanschälchen mit reinem Wasser zu einem Brei angerührt wird. Reines Roggenmehl giebt unter gleichen Verhältnissen einen rein weissen Brei.

3) Im Mutterkorn ist ein violetter Farbstoff enthalten, der durch Alkalien dunkler, durch Säuren röthlich gefärbt wird. Die röthliche Farbe verschwindet wieder bei Zusatz von Alkali. Eine Probe des fraglichen Mehls wird in einer Porcellanschale mit verdünnter Kalilauge (1 Theil Kali, 200 Theile Wasser) mit Hülfe eines Glasstabes zu einem dicken Brei angerührt, darauf nach einigen Minuten verdünnte Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugetröpfelt und dann von Neuem alkalisches Wasser hinzugegeben; ist

das Mehl reich an Mutterkorn, so wird es durch Zusatz von Kali dunkler, wird durch die Salpetersäure rosaroth und nimmt durch den zweiten Zusatz von Alkali die frühere Farbe wieder an.

4) Der eben genannte violette Farbstoff ist in Weingeist unlöslich, in schwefelsäurehaltigem Weingeist jedoch löslich; auf diese Eigenschaft desselben gründet sich nun folgende Reaction auf Mutterkorn:

Von dem zu untersuchenden Mehl werden 10 Gramm 2—3mal mit 30 Gramm absolutem Alkohol heiss ausgezogen; der Rückstand wird jedesmal durch Leinwand tüchtig abgepresst. Die so gereinigte Masse wird hierauf in eine weite und lange Eprouvette oder in ein kleines Kölbchen gebracht, mit 10 Gramm Weingeist übergossen, tüchtig durchgeschüttelt, absitzen gelassen und zu der nun farblos erscheinenden Flüssigkeit 10—20 Tropfen reine verdünnte Schwefelsäure gefügt. Das Gemisch wird nun neuerdings gut durchgeschüttelt und absitzen gelassen. War das Mehl rein, so ist die Flüssigkeit nach wie vor farblos, höchstens blassgelb, enthielt es jedoch Mutterkorn, so ist sie mehr weniger intensiv roth gefärbt. — Man kann sich Gemische in verschiedenen Verhältnissen von reinem Mehl und Mutterkorn bereiten und mit je 10 Grammen dieselbe Reaction ausführen und dann die Intensität der rothen Färbung mit derjenigen, die das zu prüfende Mehl gab, vergleichen. Es kann nach dieser Methode noch $^1/_4$ Procent Mutterkorn nachgewiesen werden.

Man bereite sich z. B. Gemische nach folgenden Verhältnissen:

9.5	Grm.	Mehl	und	0.5	Grm.	Mutterkorn	= 5	Procent
9.6	„	„	„	0.4	„	„	= 4	„
9.7	„	„	„	0.3	„	„	= 3	„
9.8	„	„	„	0.2	„	„	= 2	„
9.9	„	„	„	0.1	„	„	= 1	„
9.95	„	„	„	0.05	„	„	= 0.5	„

Die Versuche müssen immer in gleichweiten Reagensgläsern ausgeführt werden. Erhält man z. B. bei dem zu untersuchenden Mehl eine Rothfärbung, die bei gleicher Dicke der Flüssigkeitsschicht an Intensität noch am ehesten derjenigen entspricht, die man aus dem künstlichen Gemisch von 9.7 Gramm Mehl und 0.3 Gramm Mutterkorn erhielt, so enthält das fragliche Mehl 3 Procent Mutterkorn.

Kuhweizenmehl, Wachtelweizenmehl (Samenmehl von Melampyrum arvense), das aus einem damit verunreinigten Mehle

bereitete Brod hat eine bläuliche oder röthlich-bläuliche Farbe. Zur Erkennung dieser Verunreinigung werden 15 Gramme des Mehles mit 25—30procentiger Essigsäure zu einem Teige geknetet. Der Teig wird dann am Sandbade vorsichtig erhitzt, bis fast alle Feuchtigkeit und Säure verdampft ist. Durchschneidet man nun den Teig, so zeigen sich auf der Schnittfläche röthlich-violette Streifen oder Flecke. Der Genuss eines Brodes oder Bieres, welches aus Kuhweizen enthaltendem Getreide bereitet wurde, soll Kopfweh erzeugen.

Taumellolch, Taumelkorn (Früchte von Lolium temulentum) macht das Getreide giftig. — Zum Nachweis wird eine Portion Mehl mit 85procentigem Alkohol an einem warmen Orte digerirt; nach dem Erkalten wird filtrirt. Das Filtrat ist bei reinem Getreidemehl von der Kleie etwas gelblich gefärbt, enthält es jedoch Taumellolch, so wird es grünlich und hat einen widerlichen zusammenziehenden Geschmack, beim Eindampfen hinterlässt das Filtrat einen gelblich grünen Rückstand.

Kornrade (Agrostemma Githago L.). Das Mehl dieses Samens ist gesundheitsschädlich und wird nach A. Petermann [1]) auf folgende Weise erkannt. Man erhitzt 500 Grm. Mehl mit 1 Liter 85procentigem Alkohol im Wasserbade und filtrirt heiss. Das Filtrat wird mit absolutem Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, zur Coagulirung der Eiweissstoffe bei 100° C. getrocknet und dann mit kaltem Wasser ausgezogen. Wird dieser Auszug mit absolutem Alkohol gefällt und der abfiltrirte Niederschlag getrocknet, so erhält man das Githagin (identisch mit Saponin) als gelbliches Pulver von scharfem, brennendem Geschmack. Es ist leicht in Wasser löslich, und diese Lösung schäumt sehr stark, sie reducirt Silbernitrat und nach dem Kochen mit Salzsäure und Zusatz von überschüssigem Kali auch Kupfervitriollösung. Sie giebt mit Bleiacetat, nicht aber mit Tanninlösung einen Niederschlag.

Sehr empfehlenswerth ist die Methode von Vogl [2]) zum Nachweis jener oben genannten schädlichen Beimengungen. Man bereitet sich eine Mischung von 95 Ccm. 70procentigem Alkohol und 5 Ccm.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XX. 132.

[2]) Die gegenwärtig am häufigsten vorkommenden Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles und deren Nachweisung, Wien 1880. 9 Seiten und 2 Tafeln zur mikroskop. Untersuchung.

Salzsäure. 2 Grm. Mehl werden mit 10 Ccm. dieser Mischung in einer Eprouvette geschüttelt. Nach dem Absetzen beobachtet man die Färbung der überstehenden Flüssigkeit, die bei unverfälschtem feinem Weizen- und Roggenmehl vollkommen farblos, bei gröberem lichtgelblich, bei Gegenwart von Kornrade oder Taumellolch gesättigt orangegelb, bei Wicken- und Bohnenmehl purpurroth und bei Anwesenheit von Mutterkorn blutroth ist. Eine Beimischung von 5—10 Procent obiger Stoffe genügt, um die Reactionen deutlich hervortreten zu lassen, besonders stark bei Mutterkorn, schon bei 5 Procent. — Die Färbungen treten mitunter sofort, manchmal jedoch erst nach einiger Zeit, oder nachdem man erwärmt hat auf.

Die Anwesenheit von Rhinantin (Bestandtheil von Alectorolophus major Rchb., Alectorol. minor Wimm. und Grab., Melampyrum cristatum L., Euphrasia Odontites L., Pedicularis palustris L., Bartschia alpina L.) giebt sich nach C. Hartwich [1]) an der intensiv grünen Färbung zu erkennen, welche ein alkoholischer Mehlauszug beim Kochen mit Salzsäure, vorzüglich nach dem Erkalten, annimmt.

3. Ist das Mehl mit fremdartigen mineralischen (anorganischen) Stoffen verfälscht?

Am schnellsten orientirt man sich über die Menge der vorhandenen anorganischen Bestandtheile des Mehles, wenn man eine Aschenbestimmung macht.

Zur Bestimmung der Aschenmenge verfährt man folgendermassen. Man verbrennt etwa 2 Gramm Mehl in einer Platinschale, die zurückbleibende Kohle wird zerrieben, etwas salpetersaures Ammon zugesetzt und wieder vorsichtig erhitzt. Dies wiederholt man so oft, bis alles Schwarze verschwunden ist. — Ist alle Kohle verbrannt, so wägt man den Rückstand. Er soll nicht über 2 Procent der verwendeten Mehlmenge betragen. Feinstes Mehl enthält nach König [2]) 0.5—0.8, gröberes 0.7—1.8, Stärkemehl 0.1—0.3 Procent Asche.

Zur weiteren Untersuchung wird die Asche mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und filtrirt. War das Mehl mit Gips verfälscht, so findet man im Filtrate viel Kalk und Schwefelsäure,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XX. 578.

[2]) Die menschl. Nahrungs- und Genussmittel, Berlin 1880.

bei Gegenwart von Knochenasche, Kalk und Phosphorsäure, bei Verfälschung mit Magnesit (kohlensaure Magnesia) viel Magnesia. — Verfälschungen mit Carbonaten — Magnesit, Kreide — geben sich übrigens zu erkennen, wenn das Mehl mit einer Säure versetzt, aufbraust. — Liegt eine Verfälschung mit Schwerspath oder einem Silicat (z. B. feingemahlenem Quarz) vor, so finden wir diese Körper in dem von der Salzsäure nicht angegriffenen Rückstand am Filter. Dieser wird mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron längere Zeit gekocht und dann filtrirt. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure auf Barium geprüft. — Das, was sich von dem Rückstand in Salzsäure nicht löst, ist ein Silicat.

Zu erwähnen wäre hier noch, dass dem Mehle manchmal gelöschter Kalk beigemengt wird, namentlich geschieht das, um ein schon verdorbenes Mehl zu verbessern.

In manchen Mehlen findet sich auch Blei; es rührt dies von defecten, mit Blei ausgegossenen Mühlsteinen her. Gelingt es erst in einer Menge von circa 100 Grm. Mehl, eine nachweisbare Spur Blei zu finden, so dürfte dieses Mehl nicht gesundheitsschädlich sein.

Um die mineralischen Verunreinigungen und Verfälschungen des Mehles unverändert abzuscheiden und in ihrem natürlichen Zustande zu Gesicht zu bekommen, verfährt man folgendermassen:

Circa 5 Gramm des wohldurchmischten und lufttrocknen Mehles oder der Kleie bringt man in einen Reagircylinder (eine grosse und weite Eprouvette), übergiesst mit 20—25 Ccm. Chloroform und schüttelt das Ganze tüchtig durch. Die Mischung hat nun ein milchiges Ansehen, ist aber doch noch so durchscheinend, dass in ihr Substanzen, die schnell zu Boden sinken, zu erkennen sind. Dann giebt man 10—15 Tropfen Wasser hinzu und schüttelt durch einige Minuten mehrere Mal gut durch. Bei reinem Mehl, welches specifisch leichter ist als Chloroform, bildet sich nun eine milchige, mehlhaltige Schicht, die sich in den obern Theil der Chloroformschicht ansammelt. Ein Theil der mineralischen Beimengungen senkt sich zu Boden, ein anderer haftet noch oben an den Mehlpartikelchen, wird sich jedoch bei häufigem Schütteln endlich gleichfalls zu Boden senken. Hat man nun einen genügenden Bodensatz, um eine weitere Prüfung vornehmen zu können, so vermischt man 8—10 Tropfen Salzsäure mittelst eines Glasstabes mit dér oberen Mehlschicht, welche sich nun in wenigen Augenblicken in eine gelatinöse Masse

verwandelt, die mit einem Spatel entfernt werden kann. Der mineralische Bodensatz wird sammt Chloroform in eine Porcellanschale gebracht, das Chloroform am Wasserbade verdunstet und der Rückstand gewogen, mit der Lupe untersucht, oder auch nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse untersucht. — Sand lässt sich auf diese Weise vom Mehl vollkommen trennen. Eine geringe Menge Sand ist dem Mehle fast immer beigemengt; er rührt von dem Abwetzen der Mühlsteine her, überschreitet jedoch nie die Menge von 1 Procent und beträgt gewöhnlich nur 0.005 Procent des Mehles. — Bei der Untersuchung auf Sand ist zu beachten, daes die Probe nicht nur von der oberen Partie des zu untersuchenden Mehles genommen werde, da sich der Sand gewöhnlich an den tiefsten Stellen des Gefässes ansammelt.

3. Brod.

Gutes Brod soll gleichmässig aufgegangen, auf der Oberfläche hoch gewölbt sein, unter der Rinde keine grossen Hohlräume zeigen, die Rinde soll braun, nicht gerissen und nicht verbrannt sein; beim Anklopfen auf der einen Seite soll ein auf der anderen Seite hörbarer, lauter, aber nicht dumpfer Ton entstehen. Das Brod soll beim Anschneiden angenehm kräftig riechen, keine bröckliche oder klebrige Krume haben, die Krume soll gleichmässig porös und so elastisch sein, dass ein Fingerdruck auf dieselbe wieder ausgeglichen wird und der Geschmack des Brodes soll weder sauer, noch bitter oder fade sein (Nowak [1]).

Ein wässriger Auszug aus Weizenbrod reagirt neutral, aus Roggenbrod nur sehr schwach sauer. Der Wasser- und Aschengehalt von frischem Weizen- und Roggenbrod, der durch Trocknen bei 110° C. bestimmt wird, ist nach König [2]) folgender:

	Wasser %		Asche %	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Roggenbrod	35.49	48.57	0.86	3.08
Weizenbrod	26.39	47.90	0.84	1.40

Des Brod verliert beim Liegen per Tag circa 1 Procent Wasser [3]).

---

[1]) Lehrbuch der Hygiene, Wien 1881, 431.

[2]) Die menschl. Nahrungs- und Genussmittel, Berlin 1880, 334.

[3]) Flügge, Lehrb. der hygien. Unters., Leipzig 1881, 395.

Die Untersuchung des Brodes wird im allgemeinen dieselben Verunreinigungen und Verfälschungen zu berücksichtigen haben, die vorher bei Mehl besprochen wurden. Auch die Ausführung dieser Untersuchungen unterscheidet sich nur darin von den bei »Mehl« beschriebenen, dass das Brod getrocknet und gepulvert werden muss. Dieses trockene Brodpulver wird dann so untersucht, wie das Mehl.

Einiger Zusätze, Verunreinigungen und Verfälschungen muss jedoch hier gedacht werden, die dem Mehle erst beim Brodbacken zugefügt werden und daher im vorigen Kapitel nicht erwähnt wurden. Hieher gehören:

1. Das kohlensaure Ammon (Hirschhornsalz). Dieses zerfällt beim Erhitzen des Brodes in Kohlensäure und Ammoniak und macht, indem diese starke Gasentwicklung das Brod auftreibt, dasselbe lockerer, poröser.

2. Kohlensaures Natron oder Kali wird entweder allein oder mit der entsprechenden Menge von Salzsäure dem Brode zugesetzt. War die Salzsäure nicht rein, so könnte in einem solchen Brod eventuell arsenige Säure zu finden sein.

3. Horsford's Backpulver besteht aus 2 Pulversorten. 1. Säurepulver, eine Mischung von sauren phosphorsauren Kalk- und Magnesiasalzen; 2. Alkalipulver, bestehend aus Natriumcarbonat und Chlorkalium.

4. Amerikanisches Backpulver ist ein Gemisch aus gepulvertem Weinstein (saures, weinsaures Kalium) und doppelt kohlensaurem Natrium.

5. Kohlensaure Magnesia.

Das Vorhandensein von Carbonaten erkennt man leicht schon daran, dass das trockene Brodpulver, wenn es mit verdünnter Salzsäure übergossen wird, aufbraust.

Dem Brode wird häufig Alaun, manchmal auch Kupfervitriol zur Verbesserung des verdorbenen Brodmehles, und um die Gährung und das Gehen des Brodes zu beschleunigen, zugesetzt. Die wie beim Mehle ausgeführte Aschenanalyse wird bei Gegenwart von Alaun eine ansehnliche Thonerde- und bedeutende Schwefelsäuremenge erkennen lassen.

Eine bequeme Methode, Alaun nachzuweisen, besteht nach Nowak (l. c.) in Folgendem:

Man giebt in ein Glas Wasser je einen Theelöffel Campeche-

holztinctur und eine gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat, wodurch eine blaurothe Mischung entsteht. In diese wird eine Scheibe des zu prüfenden Brodes durch 5 Minuten eingetaucht und hierauf getrocknet. Alaunhaltiges Brod wird nach 1—2 Stunden blau, alaunfreies verliert die ursprünglich blassrothe Farbe wieder vollständig.

Auf Kupfer prüft derselbe Autor in der Weise, dass er das Brod mit verdünnter Schwefelsäure zu einem Teig formt und in denselben einen blanken Eisenstab stellt. War Kupfer zugegen, so überzieht sich das Eisen mit einem Anflug von rothem Kupfer.

Ob Kupfervitriol in einem Weissbrod in einer Gefahr drohenden Menge vorhanden ist, überzeugt man sich schnell, wenn man vom Brode ein etwa 1 Zoll breites und 3 Zoll langes Stück abschneidet und es zur Hälfte in eine sehr verdünnte Lösung von Ferrocyankalium (1 Theil gelbes Blutlaugensalz, 100 Theile Wasser) taucht, es dann schnell herausnimmt und auf eine weisse Untertasse legt. Bei Gegenwart von Kupfer nimmt der eingetauchte Theil eine blassrosenrothe Färbung an, welche besonders neben dem trocken gebliebenen Theil deutlich wahrnehmbar wird, auch dann noch, wenn das dem Brode zugesetzte Kupfervitriol nur $\frac{1}{10000}$ des Brodgewichtes beträgt. Auch Zinkvitriol wurde schon in manchem Brode gefunden. Es wird sich bei der Aschenanalyse leicht nachweisen lassen.

Fremdartige Samen und Früchte sollen dem Brode manchmal eigenthümliche Färbungen verleihen. Der Samen von Ackerklee (Trifolium arvense L.) soll dem Brode eine blutrothe, der Samen von Acker-Wachtelweizen (Melampyrum arvense L.) eine röthliche, bläuliche bis schwarze Farbe, der von Roggentrespe (Bromus secalinus L.) eine schwarze, und der von Klappertopfarten (Rhinanthus hirsutus Rh., Christagalli L.) eine schwarzblaue Farbe mittheilen, ohne der Gesundheit schädlich zu sein [1]).

Gesundheitsschädlich ist das Mehl des Samens der Kornrade (Agrostemma Githago L.), färbt das Roggenbrod bläulich und ertheilt

[1]) Ueber den Nachweis des Rhinanthins siehe bei „Mehl".

demselben einen bitteren Geschmack. Ueber den chemischen Nachweis wurde das Nöthige bei »Mehl« angegeben.'

Ob schimmliges Brod im allgemeinen gesundheitsschädlich ist, weiss man nicht mit Bestimmtheit, doch soll das Oidium aurantiacum giftig sein.

4. Conditorwaaren und Zuckergebäck.

Abgesehen von den Verfälschungen, wie sie bei Mehl und Brod beschrieben wurden, bilden bei den Conditorwaaren gewöhnlich noch die Farben, mit denen sie gefärbt und die Stoffe, mit denen sie parfümirt sind, den Gegenstand chemischer Untersuchung. — Die Farben sind entweder Metall-, Anilin- oder vegetabilische Farben (gefärbte Säfte).

Es gelingt häufig, gewisse mineralische Farbstoffe aus dem Zuckerwerk unverändert abzuscheiden, wenn man das Zuckergebäck oder den gefärbten Zucker in Wasser (kaltem oder warmem) löst und dann dasjenige ruhig absitzen lässt, was eben Neigung hat, zu Boden zu sinken. Hat sich nun ein gefärbter Körper abgesetzt, so wird die oben stehende Flüssigkeit abgegossen, der Bodensatz durch öfteres Uebergiessen und Durchschütteln mit kaltem Wasser und abermaliges Abgiessen gewaschen und nun, nachdem er in irgend einem Lösungsmittel (verd. Salzsäure, Salpetersäure) gelöst wurde, nach den Regeln der qualit. Analyse untersucht. — Im anderen Falle wird das Zuckergebäck etc. abgeschabt, oder wenn es durchgehends gefärbt sein sollte, zerstossen und entweder eingeäschert, oder die organische Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört in der Weise, wie das im allgemein analytischen Theile beschrieben ist. Ueber die Prüfung auf Anilinfarben und über schädliche und unschädliche Farben überhaupt siehe das Capitel über Farben.

Die Untersuchung der Riechstoffe s. im Capitel »Parfüme«.

5. Milch.

Chemische Charakteristik.

Die Milch ist eine emulsionartige Flüssigkeit und besteht der Hauptsache nach aus Wasser, Milchzucker, Casein, Albumin, Lactoprotein, Fettkügelchen und anorganischen Salzen. — Die Milch der

Pflanzenfresser reagirt fast immer amphoter, d. h. sie röthet blaues und bläuet rothes Lackmuspapier, eine Eigenschaft, die auch manchen andern Flüssigkeiten, die zweierlei Natriumphosphat in Lösung haben, zukommt. Manchmal reagirt die genannte Milch alkalisch. — Die Milch der Fleischfresser reagirt sauer. Frauenmilch alkalisch.

Auch das specifische Gewicht der Milch ist bei verschiedenen Thieren verschieden, ebenso die Summe der festen Bestandtheile. Das spec. Gewicht der Milch verschiedener Thierklassen schwankt zwischen 1.018 und 1.045.

Ueber die quantitativen Verhältnisse der verschiedenen wichtigeren Milchsorten giebt folgende Tabelle Aufschluss.

Bestandtheile für 100 Theile.	Kuhmilch.	Ziegenmilch.	Schafsmilch.	Eselsmilch.	Steppenstutenmilch.	Frauenmilch.
Wasser	84.28	86.85	83.30	89.01	90.45	87.77
Feste Stoffe	15.72	13.52	16.60	10.99	9.55	12.10
Casein	3.57	2.53	5.73	3.57	2.53	2.34
Albumin	0.78	1.26				
Butter	6.47	4.34	6.05	1.85	1.31	3.68
Milchzucker	4.34	3.78	3.96	5.05	5.42	5.55
Anorganische Stoffe	0.63	0.65	0.68		0.29	0.23

Untersuchungsmethoden, welche sich zur raschen Beurtheilung der Milch und zur Marktcontrole eignen.

Die Kuhmilch ist besonders in grossen Städten manchen Verfälschungen unterworfen. Die häufigste ist die Verdünnung mit Wasser oder auch mit Zuckerwasser. Ich habe eine Kuhmilch zur Untersuchung bekommen, welche über 8 Procent Zucker und kaum 2 Procent Fett enthielt.

Eine sehr einfache Probe, um eine solche Verdünnung zu erkennen, besteht darin, dass man einen Tropfen der fraglichen Milch auf den Nagel des Daumens bringt; bleibt er gewölbt stehen, so ist die Milch entweder unverdünnt, oder aber durch Zusatz von Mehl

oder Stärkekleister, nach dem Verdünnen mit Wasser, wieder consistent gemacht. Fliesst der Tropfen am Nagel aus einander, so ist die Milch jedenfalls verfälscht, oder rührt von einem kranken Thiere her. Ein Zusatz von Mehl oder Stärke lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass eine solche Milch bei Zusatz von Jodtinctur oder Jod-Jodkaliumlösung eine bläuliche Färbung bekommt.

Gute Milch riecht beim Aufkochen angenehm, in unreinen Gefässen aufbewahrte oder von Kühen mit nicht rein gehaltenem Euter herrührende unangenehm, häufig geradezu ekelhaft und erinnert an Stallmist. Auch die Milch trächtiger Kühe ist häufig sofort an ihrem Geruch kenntlich.

Gute Milch ist ferner weiss, mit einem Stich ins gelbliche, eine verdünnte ist weissblau und zeigt blaue, durchscheinende Ränder. — Eine gute Milch fühlt sich fettig an, eine verdünnte wässrig.

Aräometrische Untersuchung.

Obwohl ein sicheres Urtheil über die Beschaffenheit der Milch nur mit Hülfe einer genauen chemischen Analyse möglich ist, ist es namentlich im Hinblick auf die rasch auszuführenden Untersuchungen bei Ausübung der Marktcontrole wünschenswerth, ein Instrument zu besitzen, mit Hülfe dessen man im Stande ist, wenigstens excessiv grobe Fälschungen sofort zu erkennen. Solche Instrumente sind die sogenannten Milchwaagen (Galactometer, Lactodensimeter). Es sind dies gewöhnliche Aräometer, mit dem Unterschiede, dass auf ihrer Spindel nur diejenigen specifischen Gewichte notirt sind, welche bei Kuhmilch in Betracht kommen.

Eine solche Milchwaage (Lactodensimeter) ist die Quevenne-Müller'sche, ihre Grade erstrecken sich von 1.014—1.042. Auf der Spindel sind immer nur die zwei letzten Decimalen aufgetragen. Diejenige Stelle also, die z. B. dem specifischen Gewicht 1.039 entspricht, ist mit 39 bezeichnet.

Andere zweckmässige Lactodensimeter verfertigt nach Soxhlets Angaben J. Greiner in München. Die Soxhletischen gestatten ein bequemeres Ablesen, da die Grade 10 mm. weit von einander abstehen. Ihre Angaben erstrecken sich von spec. Gew. 1.023—1.039.

Die Anwendung des Galactometers ist eine sehr einfache: man senkt es in die Milch, welche sich in einem entsprechend hohen

und weiten Cylinderglase befindet und beobachtet, bis zu welchem Grade der Scala es untersinkt. — Da die Angaben des Galactometers jedoch nur für eine bestimmte Temperatur, gewöhnlich 15° C., gelten, so muss gleichzeitig die Temperatur der Milch bestimmt und die Angabe auf 15° C. reducirt werden. Diese Reduction geschieht mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn man zu dem abgelesenen specifischen Gewicht, für jeden Grad über 15° C., 0.2 hinzuaddirt, von jedem unter 15° C. 0.2 subtrahirt.

Als Beispiel nehmen wir an, wir hätten am Lactodensimeter, bei einer Milchtemperatur von 17° C., 32 abgelesen. Wir haben also 2×0.2 hinzuzuaddiren und das spec. Gew. der Milch bei 15° C. beträgt also $32.4 = 1.0324$.

Eine Milch mit einer Dichte von 32 bei 11° C. hat also bei 15° C. das spec. Gew. $31.2 = 1.0312$.

Zur Beurtheilung der Qualität einer Kuhmilch nach der Prüfung mit dem Lactodensimeter dienen folgende Angaben:

Ganze, nicht abgerahmte Milch. Das specifische Gewicht derselben kann zwischen 29—33.5 (1.029—1.0335) schwanken. Findet man ein spec. Gew. zwischen 26—29, so kann man einen Zusatz von 10%, findet man einen zwischen 23—26, einen Zusatz von 20% Wasser annehmen.

Abgerahmte Milch. Das spec. Gew. der reinen, abgerahmten Milch schwankt zwischen 32—38 (1.032—1.038), liegt also, da ein Theil der leichteren Milchbestandtheile (der Butter) entfernt ist, höher. Ein spec. Gew., welches zwischen 29—32 liegt, würde also bei abgerahmter Milch einen Zusatz von 10, ein spec. Gew. zwischen 26—29 einen solchen von 20% Wasser annehmen lassen. Es ist zu empfehlen, sowohl das spec. Gew. der ganzen als auch der abgerahmten Milch zu bestimmen.

Volumetrische Methode zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch[1]).

Zur raschen Bestimmung des Milchfetts, besonders für die Zwecke der Marktcontrole, habe ich eine Methode ausgearbeitet, die keiner eigenen Apparate bedarf, überall, auch ausserhalb eines Laborato-

[1]) Noch nicht publicirt.

riums, leicht auszuführen ist und an Genauigkeit den gewichtanalytischen Methoden nicht nachsteht.

Erfordernisse: 1. Ein etwa 26 Cm. hoher, gut verschliessbarer Glascylinder, mit einem Durchmesser von 3—3½ Cm.

2. Eine gewöhnliche, genau getheilte Quetschhahnbürette von circa 50 Ccm. Inhalt. (Man kann jedoch auch kleinere verwenden.)

3. Eine kleine, dünne, 2 Ccm. fassende Messpipette, genau und zwar so getheilt, dass $^1/_{100}$ Ccm. noch deutlich abgelesen oder geschätzt werden kann.

4. Ein etwa 50 Ccm. fassendes Glaskölbchen mit flachem Boden. Der Hals, resp. die Mündung des Kölbchens soll einen Durchmesser von 1 Cm. haben; die letztere soll genau und gerade abgeschliffen sein.

5. Kalilauge von 1.2 spec. Gew.

6. Durch Destillation gereinigter wasserhaltiger Aether. (Mit Wasser geschüttelter und, nach geschehener Trennung in zwei Schichten, abgehobener Aether.)

7. Zwei Pipetten zu 50, eine zu 20 und eine zu 5 Ccm.

8. Ein Thermometer nach Celsius.

Ausführung. Man bringt 50 Ccm. der gut durchgeschüttelten Milch in den oben beschriebenen Cylinder, fügt 5 Ccm. der Kalilauge und 50 Ccm. Aether zu, verschliesst sofort mit einem eingeschliffenen Glas- oder gut passenden Korkstöpsel, schüttelt 1—2 Minuten tüchtig durch, bis die Milch eine gelbliche, homogene Flüssigkeit geworden und die weissen Krümel alle verschwunden sind, legt den Cylinder dann etwas schief und lässt absitzen, was in 10 bis 15 Minuten in einer für die Analyse hinreichenden Weise geschieht. Mittlerweile aicht man das unter 4 beschriebene Kölbchen auf folgende Art. Man füllt die Bürette (2) bis zum 0-Punkt mit destillirtem Wasser von Zimmertemperatur und lässt dieses dann in das Kölbchen fliessen, ohne dasselbe jedoch vollkommen anzufüllen. 1—1½ Ccm. sollen noch leer bleiben. Der Meniscus des in der Bürette zurückgebliebenen Wassers muss genau auf einen Theilstrich einschneiden. Um dies zu erreichen, muss man 5 Minuten lang warten, bis das an der Bürettenwand haftende Wasser abgeflossen ist. Man notirt nun die verbrauchten Cubikcentimeter. — Man füllt hernach die kleine Messpipette (3) bis zum 0-Punkt mit demselben Wasser, entfernt einen etwa an der Spitze der

Pipette hängenden überflüssigen Tropfen und lässt nun wieder tropfenweise und zwar so lange Wasser ins Kölbchen gelangen, bis die an der Mündung des Kölbchens zu Tage tretende Wasseroberfläche aus der concaven in die convexe Form übergeht, was durch einen einzigen Tropfen bewerkstelligt wird und auch bei geringer Uebung äusserst scharf zu beobachten ist. Die nun verbrauchten ganzen, zehntel und hundertel Cubikcentimeter zu den früher aus der Bürette abgeflossenen addirt, geben den Rauminhalt des Kölbchens bei der Versuchstemperatur. Diese, sowie alle folgenden Messungen müssen mit grösster Sorgfalt ausgeführt und der Verlust auch nur eines einzigen Tropfen Wassers vermieden werden.

Von der Aetherschichte, die sich bei schiefer Lage des Cylinders und den oben angegebenen Volumsverhältnissen rasch und klar abscheidet, nimmt man mit Hülfe einer Pipette 20 Ccm. und lässt diese in das geaichte, vorher mit Alkohol und 2mal mit Aether ausgewaschene Kölbchen fliessen und auf einem mässig, bis auf 40—45° erwärmten Wasserbade verdunsten. Wenn etwa $^1/_3$ der Lösung verdunstet ist, kann zur Beschleunigung der Verdampfung stärker erwärmt oder das Kölbchen in das warme Wasser eingetaucht werden. Ist aller Aether vertrieben, so trocknet man 10—15 Minuten lang in einem Luftbad bei 100° und senkt dann das Kölbchen bis zum Erstarren der Butter in dasjenige Wasser von Zimmertemperatur, welches zur Aichung gedient hat.

Die erstarrte Butter hat sich nun fest an den Boden des Kölbchens angelegt und schliesst keine Luftblasen ein, wenn man ein allzu heftiges Schütteln des geschmolzenen Butterfettes früher vermieden hat. — Sollte dies dennoch geschehen sein, so kann man die Luftblasen durch vorsichtiges Erwärmen des Kölbchens über einer kleinen Flamme zum Schwinden bringen. Auch ein Erhitzen bis zum Auftreten eines schwachen Geruchs nach zersetzter Butter ist gestattet und beeinträchtigt das Resultat nicht.

Nun wird das Kölbchen aus dem Wasser genommen, abgetrocknet und dessen nunmehriger Rauminhalt genau auf dieselbe Weise und mit den nämlichen Cautelen bestimmt, wie früher der Rauminhalt des leeren Kölbchens. Man addirt nun wieder die aus der Bürette abgeflossenen Cubikcentimeter Wasser zu den aus der kleinen Messpipette abgetropften und erfährt so aus der Differenz der früher bei der Aichung und jetzt erhaltenen Anzahl Cubikcentimeter Wasser, das Volum der in 20 Ccm. Aether-

lösung, resp. Milch enthaltenen Butter in Cubikcentimetern. Dieses mit 5 multiplicirt giebt die Volumprocente Butter.

Um dieselben in Gewichtsprocente umzuwandeln, senkt man nach dem Versuch ein Thermometer in das gefüllte Kölbchen und berechnet die Gewichtsprocente mit Hülfe der unten folgenden Tabelle.

Die Grundlagen für diese Tabelle bilden Bestimmungen der spec. Gewichte einer von uns aus Milch dargestellten Butter, bei Temperaturen zwischen 15 und 30° C. Die Bestimmungen hat auf meinen Wunsch mein Assistent Herr Alexander Asbóth ausgeführt.

Die spec. Gewichte verschiedener Buttersorten schwanken bekanntlich nur innerhalb enger Gränzen, so dass diese Schwankungen hier nicht weiter berücksichtigt zu werden brauchten.

Volumprocente Milchfett.	Temperatur in Celsius-Graden.							
	15°.	16°.	17°.	18°.	19°.	20°.	21°.	22°.
1.	0.91109	0.90831	0.90642	0.90377	0.90170	0.90034	0.89897	0.89626
2.	1.82218	1.81662	1.81284	1.80754	1.80340	1.80068	1.79794	1.79252
3.	2.73327	2.72493	2.71926	2.71131	2.70510	2.70102	2.69691	2.68878
4.	3.64436	3.63324	3.62568	3.61508	3.60680	3.60136	3.59588	3.58504
5.	4.55545	4.54155	4.53210	4.51885	4.50850	4.50170	4.49485	4.48130
6.	5.46654	5.44986	5.43852	5.42262	5.41020	5.40204	5.39382	5.37756
7.	6.37763	6.35817	6.34494	6.32639	6.31190	6.30238	6.29279	6.27382
8.	7.28872	7.26648	7.25136	7.23016	7.21520	7.20272	7.19176	7.17008
9.	8.19981	8.17479	8.15778	8.13393	8.11530	8.10306	8.09073	8.06634
	23°.	24°.	25°.	26°.	27°.	28°.	29°.	30°.
1.	0.89216	0.88822	0.88703	0.87584	0.87463	0.87327	0.87191	0.87055
2.	1.78432	1.77644	1.77406	1.75168	1.74926	1.74654	1.74382	1.74110
3.	2.67648	2.66466	2.66109	2.62752	2.62389	2.61981	2.61573	2.61165
4.	3.56864	3.55288	3.54812	3.50336	3.49852	3.42308	3.48764	3.48220
5.	4.46080	4.44110	4.43515	4.37920	4.37315	4.36635	4.35955	4.35275
6.	5.35296	5.22932	5.32218	5.25504	5.24778	5.23962	5.23146	5.22330
7.	6.24512	6.21654	6.20921	6.13088	6.12241	6.11289	6.10337	6.09385
8.	7.13728	7.10576	7.09624	7.00672	6.99704	6.98616	6.97528	6.96440
9.	8.02944	7.99398	7.98327	7.98256	7.87167	7.85943	7.84719	7.83495

Die übrigens sehr einfache Berechnung, sowie die Anwendung obiger Tabelle wird am besten durch ein Beispiel erklärt werden.

Bei der Aichung eines Kölbchens haben wir zufliessen lassen:

aus der Bürette = 46.00 Ccm.,
„ „ Pipette = 1.51 „
also zusammen = 47.51 Ccm.

In das Kölbchen, welches schon die erstarrte Butter (aus 20 Ccm. Aetherlösung) enthielt, haben wir zufliessen lassen:

aus der Bürette = 45.00 Ccm.,
„ „ Pipette = 1.61 „
also zusammen = 46.61 Ccm.,

47.51 — 46.61 = 0.9, d. i. das Volum Butter in 20 Ccm. — 5 × 0.9 = 4.5 Volumpercente Butter.

Die Versuchstemperatur war 21° C.

Wir verwandeln nun die 4.5 Volumprocente in Gewichtsprocente, indem wir in der ersten, mit Volumprocente überschriebenen Columne links, die Zahl 4 aufsuchen. Von dieser gehen wir nach rechts bis zur Columne, die mit 21 überschrieben ist und notiren die dort gefundene Zahl 3.59588. Nun suchen wir in derselben Weise die Zahl 5 auf, gehen von dieser nach rechts wieder bis zu der mit 21 überschriebenen Columne und finden dort die Zahl 4.49485, die wir, da sie sich nicht auf 5 Ganze, sondern 5 Zehntel beziehen soll, durch Verrückung des Decimalpunktes um eine Stelle nach links, mit 10 dividiren müssen [1]), wodurch wir dann die Zahl 0.449485 erhalten.

Addiren wir nun die beiden so gefundenen Zahlen, so erhalten wir direct die Gewichtsprocente Butter.

3.59588 + 0.449485 = 4.045 % Butter.

Die mikroskopische Untersuchung der Milch

ist für die Beurtheilung einer Milch von höchstem Werth und besitzt nicht nur den Vorzug rascher Ausführbarkeit, sondern zugleich den der grössten Genauigkeit in hygienischer Beziehung. Auch die meisten Fälschungen von hygienisch mehr untergeordneter Bedeu-

[1]) Wären es Hundertstel, so müsste mit 100 dividirt werden.

tung lassen sich mit Hülfe des Mikroskopes so rasch erkennen, dass es nur zu verwundern ist, wenn die Behörden auf diese Art der Milchuntersuchung kein grösseres Gewicht legen. Das einzige Postulat für diesen Zweck wäre die Anstellung intelligenter, geschulter Individuen als Marktcontrolore, etwas, was doch gewiss nicht zu den Unmöglichkeiten gehört.

Die normalen Milchkörperchen erweisen sich unter dem Mikroskope als 0.001—0.02 Millim. grosse, homogene, scharf contourirte, stark lichtbrechende Kügelchen. Bei normaler Milch sind sie in grosser Menge vorhanden, erfüllen das ganze Sehfeld und lassen nur wenig und kleine Lücken. Bei verdünnter oder abgerahmter Milch sind sie in weit geringerer Menge zugegen, sowie auch bei manchen Krankheiten. Die Milch kranker Kühe zeigt auch häufig schlecht contourirte, zerflossene Milchkügelchen, doch findet man solche auch bei älterer, gestandener Milch.

Die Milch kann ferner bei pathologischen Processen enthalten: Blut- und Eiterkörperchen, Vibrionen, Micrococcen, Epithelialzellen. Die Blutkörperchen erscheinen als runde Scheiben ohne Kern, haben in ihrer Mitte eine Delle und erscheinen, wenn sie auf der Kante liegen, bisquitförmig. Blutkörperchen aus entzündeten Provinzen legen sich geldrollenförmig aneinander. Eiterkörperchen sind grösser, unregelmässiger contourirt und deutlich gekernt. Vibrionen bilden kleine Stäbchen oder perlschnurförmige Gebilde, sie wie die Micrococcen zeigen oft sehr lebhafte Bewegung [1]). Sie werden von Gentianin oder Methylviolett intensiv gefärbt und leichter kenntlich. — Epithelialzellen sind grosse rundliche, polygonale, spindelförmige etc. Zellen mit grossen deutlichen Kernen.

Da die Uebertragbarkeit mancher Krankheiten durch die Milch kaum bezweifelt werden kann, so ist namentlich die Gegenwart von Microorganismen in der Milch zu beachten.

Man beobachtet manchmal roth, blau oder gelb gefärbte Milch. Die rothe Farbe kann von Blut, die blaue von Eiter herrühren, doch treten diese Färbungen auch bei Gegenwart gewisser gefärbter Vibrionen auf. Das Mikroskop wird entscheiden, welches von den genannten Gebilden die Färbung der fraglichen Milch verursacht.

---

[1]) Auch die allerkleinsten Milchkügelchen zeigen oft eine, wahrscheinlich durch Flüssigkeitsströme bewirkte zitternde Bewegung.

Fadenziehende Milch, welche zwar anfangs normal aussehen kann, später aber die genannte Eigenschaft zeigt, enthält nach Schmidt-Mülheim einen Mikroorganismus, welcher den Milchzucker zersetzt.

Verfälschungen der Milch mit fremden Oelen oder Oelemulsionen lassen sich mit Hülfe des Mikroskopes auch nachweisen. Man findet dann gewöhnlich um vieles grössere Fettkugeln, als es die Milchkügelchen sind [1]). Auf Zusatz eines Tropfens Ueberosmiumsäurelösung färben sich jene auch viel rascher und intensiver braun (später werden sie grau und undurchsichtig) als die Milchkügelchen. — Zusatz von Mehl oder Stärke giebt sich auch leicht an den charakteristischen Stärkekörnchen zu erkennen, welche bei den gebräuchlicheren Mehlsorten concentrische Schichtung zeigen. Mit Jodlösung werden sie violett gefärbt. — Auch zerriebenes Hirn (Kalbshirn) wird der Milch manchmal zugesetzt. Man wird da gewisse Formelemente, grosse Zellen u. s. w. finden.

Analyse der Milch nach umständlicheren Methoden.

Bestimmung des festen Rückstandes und der Asche.

In einem tarirten Schälchen werden 10 Grm. Milch auf 5 Grm. trockenem Quarzsand oder Glaspulver eingetrocknet, bis zum constanten Gewicht bei 105° C. getrocknet und gewogen. Zieht man von dem nunmehrigen Gewichte die Tara des Schälchens und des Sandes oder Glaspulvers ab, so erhält man die Menge der in 10 Grm. Milch enthaltenen festen Bestandtheile und mit 10 multiplicirt die Procente.

Der Gehalt der Kuhmilch an festen Bestandtheilen bewegt sich zwischen 10.5—16, nach König (l. c.) zwischen 8.5—19.7 Procent.

Zur Bestimmung der Asche wird der trockene Milchrückstand bis zum Verbrennen aller Kohle erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Nach Abzug der Tara des Schälchens und der des zuge-

---

[1]) Solche von fremden Fetten herrührende grössere Kugeln sind nicht zu verwechseln mit den deutlich granulirten Colostrumkörperchen, die sich auch noch längere Zeit nach Beginn der Lactation finden können.

setzten Pulvers erhält man die Aschenmenge von 10 Grm. Milch, die mit 10 multiplicirt die Procente giebt.

Collective Bestimmung der Eiweissstoffe nach Ritthausen[1]).

Man verdünnt 10 Ccm. Milch mit Wasser auf 200 Ccm. und fügt 5 Ccm. einer Lösung von 63.5 Grm. reinem kryst. Kupfervitriol in 1 Liter Wasser zu. Man versetzt nun tropfenweise mit einer verdünnten Kali- oder Natronlauge so lange, bis die Flüssigkeit nur noch kaum merklich sauer ist (alkalisch darf sie nicht reagiren!) und lässt klar absitzen. Man decantirt nun durch ein gewogenes Filter, wäscht mehrere Male durch Aufrühren und Decantiren und bringt schliesslich den ganzen Niederschlag aufs Filter. Der Niederschlag wird einmal mit Alkohol übergossen, nach dem Abtropfen desselben 10—12mal mit Aether ausgezogen, mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 125° C. getrocknet und gewogen. Der Niederschlag sammt Filter wird hierauf verascht und das Gewicht der Asche von dem Gewichte des bei 125° getrockneten Niederschlags abgezogen. Man erhält so die Menge der in 10 Ccm. Milch enthaltenen Eiweissstoffe, welche mit 10 multiplicirt die Procente geben.

Diese Methode giebt gute Resultate, doch ist sie etwas umständlich und ist das gänzliche Entfetten des Niederschlags auf die oben angegebene Weise nicht leicht zu erreichen. Zur vollkommenen Entfettung dürfte die Extraction am Rückflusskühler (etwa im Soxhlet'schen Apparat) kaum zu vermeiden sein.

Collective Bestimmung der Eiweissstoffe aus dem Stickstoffgehalt der Milch[2]).

10 Ccm. Milch werden auf einer genügenden Menge Kupferoxyd eingetrocknet und hierin der Stickstoff nach Dumas volumetrisch bestimmt[3]). Aus dem Gewichte des gefundenen Stickstoffs berech-

---

[1]) Journal f. pract. Chemie, Bd. 15, p. 329.

[2]) L. Liebermann, Sitzungsb. der Wiener Akad., Bd. LXXII.

[3]) Ueber die Ausführung der volumetr. Stickstoffbestimmung vgl. Fresenius, quantitative Analyse.

net man die Eiweissmenge nach dem Ansatz $x = \frac{N \times 100}{15.5}$, worin x die gesuchte Eiweiss-, N die bekannte Stickstoffmenge bedeutet. Der Quotient mit 10 multiplicirt giebt die Eiweissprocente.

Diese Methode halte ich für die einfachste und für die am raschesten ausführbare unter den genaueren Eiweissbestimmungsmethoden. Sie ist in einem halben Tag leicht beendet. Die Zulässigkeit einer Berechnung der Eiweissmenge der Milch aus dem Stickstoffgehalt kann nach den zahlreichen Belegen welche sich in meiner Abhandlung (l. c.) finden, nicht bezweifelt werden.

Getrennte Bestimmung von Casein und Albumin nach Hoppe-Seyler[1]).

Man verdünnt 20 Ccm. Milch mit Wasser auf 400 Ccm., fügt tropfenweise so lange sehr verdünnte Essigsäure zu, bis man den Beginn einer flockigen Ausscheidung bemerkt, leitet dann $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang einen Strom von Kohlensäure durch und lässt nun mehrere bis 12 Stunden stehen. Die klare Flüssigkeit wird auf ein gewogenes Filter abgegossen, mit den letzten Portionen auch der Niederschlag aufs Filter gebracht, einmal mit Wasser, dann einmal noch feucht mit kaltem Alkohol gewaschen und mit mindestens 10 Portionen Aether ausgezogen. Der so von Fett befreite Caseinniederschlag wird in einem Luftbade bei 120—125° getrocknet, über Schwefelsäure erkalten gelassen, gewogen, dann unter Zusatz einer kleinen gewogenen Menge Eisenoxyd im Platintiegel verascht und das Gewicht der Asche in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung des Albumins wird das wässrige Filtrat in einer Porcellanschale zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten. Ist der Albuminniederschlag nicht genügend flockig, so kann man vorsichtig ein paar Tropfen verd. Essigsäure hinzufügen. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 120—125° getrocknet und gewogen. Die so gefundene Menge mit 5 multiplicirt giebt die Albuminprocente.

Sämmtliche bei den obigen Abscheidungen resultirenden Filtrate und Waschwässer werden bei mässiger Wärme bis zum dünnen Syrup eingedampft. Die abgeschiedene Portion Casein wird auf

---

[1]) Handb. der physiol. u. path. chem. Analyse, 5. Aufl., Berlin 1883.

einem kleinen gewogenen Filter gesammelt, 5—8mal mit kaltem Wasser gewaschen, bei 120—125° C. gewogen und die so erhaltene Menge Casein derjenigen zugezählt, welche früher erhalten wurde. Das Resultat mit 5 multiplicirt giebt die Caseinprocente.

Die soeben beschriebene Abscheidung einer ungefällt gebliebenen Menge Caseins aus den Filtraten und Waschwässern ist eine Modification, welche Hoppe-Seyler an seiner älteren Methode der Milchanalyse in jüngster Zeit vorgenommen hat. Es ist mir daher noch nicht möglich zu beurtheilen, ob dadurch die der Hoppe-Seyler'schen Methode anhaftenden, schon vor acht Jahren constatirten Mängel behoben sind, Mängel, die Hoppe-Seyler zwar für das Resultat nachlässiger Arbeit erklärt, nichtsdestoweniger aber, wie man sieht, zu corrigiren bemüht ist.

Bestimmung des Milchfetts.

Es werden genau wie bei der pag. 79 ff. beschriebenen volumetrischen Methode 50 Ccm. Milch mit 5 Ccm. Kalilauge und 50 Ccm. wasserhaltigem Aether etwa 2 Minuten lang geschüttelt. Man entnimmt der sich abscheidenden ätherischen Lösung mit Hülfe einer Pipette 20 Ccm. und lässt sie in ein tarirtes Kölbchen fliessen. Nach dem Verdampfen des Aethers am Wasserbade und Trocknen des Rückstandes im Luftbade, was wieder genau auf die pag. 80 beschriebene Weise geschieht, wägt man. Das so gefundene Gewicht Milchfett giebt mit 5 multiplicirt die Butterprocente.

Diese Methode ist sehr rasch auszuführen und giebt sehr genaue Resultate [1]).

Zur Bestimmung des Milchfettes bedient man sich noch anderer Methoden, von denen noch zwei hier beschrieben werden sollen.

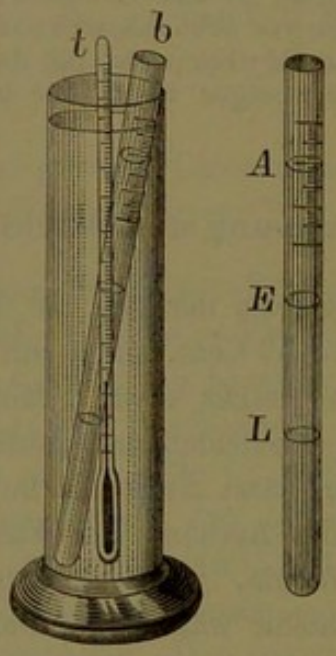
1. Methode von Marchand, verbessert von Schmidt und Tollens. Das in nebenstehender Fig. 9 abgebildete Glasrohr ist in 3, je 10 Ccm. fassende Theile getheilt. Man beschickt es zunächt bis L

---

[1]) Die oben beschriebene Methode ist eine Modification der bekannten Hoppe-Seyler'schen. Wie ich der mir vor einigen Tagen zugegangenen neuesten Auflage des Hoppe-Seyler'schen Handbuchs entnehme, hat Hoppe-Seyler seine Methode in ähnlicher Weise abgeändert, doch halte ich das Verhältniss zwischen Milch und Aether, wie ich es oben angegeben, für zweckmässiger. Auch das Ausgiessen der Aetherlösung in einen graduirten Cylinder, wie es Hoppe-Seyler vorschreibt, dürfte weniger zu empfehlen sein, als das Entnehmen mit der Pipette.

mit Milch, giebt 3—5 Tropfen Essigsäure hinzu und dann bis E Aether. Hierauf schüttelt man, indem man das Rohr mit einem Korke verschliesst, tüchtig durch, bis der Aether nach einigem Stehen sich nicht mehr von der Milch trennt, giesst dann bis zur Marke A 92procentigen Alkohol (spec. Gew. = 0.8265 nach Tralles) hinzu und schüttelt abermals und zwar so lange, bis keine weitere Ausscheidung von Eiweiss mehr erfolgt. (Während des Schüttelns wird der Stöpsel zeitweilig

Fig. 9.



gelüftet.) Man senkt nun das Rohr in einen Cylinder mit 40 C.-grädigem Wasser, nimmt es nach 5—10 Minuten heraus und giebt es in einen Cylinder, in welchem sich Wasser von 20° C. befindet, worin es etwa 1 Stunde bleibt. Es hat sich nun im oberen, in $^1/_{10}$ Ccm. getheilten Abschnitte der Röhre eine mit Aether gemischte Fettschicht angesammelt, deren Volum (in $^1/_{10}$ Ccm.) direct abgelesen wird. Die Fettprocente der Milch werden aus folgender Tabelle direct abgelesen.

Zehntel-Cc. Aether-fettschicht.	Grm. Fett in 100 Cc. Milch.	Zehntel-Cc. Aether-fettschicht.	Grm. Fett in 100 Cc. Milch.	Zehntel-Cc. Aether-fettschicht.	Grm. Fett in 100 Cc. Milch.
1	1.339	19	5.306	37	13.988
1.5	1.441	19.5	5.483	37.5	14.237
2	1.543	20	5.660	38	14.486
2.5	1.645	20.5	5.837	38.5	14.735
3	1.747	21	6.020	39	14.984
3.5	1.849	21.5	6.269	39.5	15.233
4	1.951	22	6.518	40	15.482
4.5	2.053	22.5	6.767	40.5	15.731
5	2.155	23	7.016	41	15.980
5.5	2.257	23.5	7.265	41.5	16.229
6	2.359	24	7.514	42	16.478
6.5	2.461	24.5	7.763	42.5	16.727
7	2.563	25	8.012	43	16.976
7.5	2.665	25.5	8.261	43.5	17.225
8	2.767	26	8.510	44	17.474
8.5	2.869	26.5	8.759	44.5	17.723
9	2.971	27	9.008	45	17.972
9.5	3.073	27.5	9.257	45.5	18.221
10	3.175	28	9.506	46	18.470
10.5	3.277	28.5	9.755	46.5	18.719
11	3.379	29	10.004	47	18.968
11.5	3.481	29.5	10.253	47.5	19.217
12	3.583	30	10.502	48	19.466
12.5	3.685	30.5	10.751	48.5	19.715
13	3.787	31	11.000	49	19.964
13.5	3.889	31.5	11.249	49.5	20.213
14	3.991	32	11.498	50	20.462
14.5	4.093	32.5	11.747	50.5	20.711
15	4.195	33	11.996	51	20.960
15.5	4.297	33.5	12.245	51.5	21.209
16	4.399	34	12.494	52	21.458
16.5	4.501	34.5	12.743	52.5	21.707
17	4.628	35	12.992		
17.5	4.792	35.5	13.241		
18	4.956	36	13.490		
18.5	5.129	36.5	13.739		

2. Aräometrische Methode von Soxhlet[1]). Schüttelt man gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Aether zusammen, so löst sich, wie schon bekannt, das Fett vollständig im Aether und sammelt sich nach kurzem Stehen als klare Aetherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Theil des Aethers bleibt hierbei in der untenstehenden Flüssigkeit gelöst, ohne jedoch Fett in Auflösung zu halten (mit Aether gesättigtes Wasser löst keine Spur Fett). Die gelöst bleibende Aethermenge ist unter Einhaltung einer Massregel ganz constant. Die übrige Menge bildet mit dem Milchfette eine Lösung, die um so concentrirter ist, je mehr Fett in der Milch anwesend war. Die Concentration dieser Aetherfettlösung, resp. deren Fettgehalt, lässt sich durch Bestimmung des spec. Gew. derselben ermitteln und zwar ebenso genau und sicher, wie der Alkoholgehalt wässerigen Weingeistes durch das Alkoholometer, da die Differenz zwischen dem spec. Gew. von Fett und Aether ebenso gross ist, wie die von Wasser und Alkohol.

Erfordernisse: 1. Der Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung mit den beigegebenen drei Messröhren zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Aether und mehrere Schüttelflaschen. 2. Kalilauge vom spec. Gew. 1.26—1.27; man bereitet dieselbe, indem man 400 Grm. festes Aetzkali in ½ Liter Wasser löst und nach dem Erkalten zu einem Liter auffüllt, oder indem man 400 Grm. Aetzkali mit 870 Grm. Wasser zusammenbringt. 3. Wasserhaltiger (wassergesättigter) Aether: Man schüttelt käuflichen Aether mit etwa $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Raumtheilen Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mehrere Male kräftig durch und giesst oder hebt den Aether ab. 4. Gewöhnlicher Aether. 5. Ein Gefäss (Topf) von mindestens 4 Liter Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17—18° C. zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche muss das Gefäss entsprechend grösser sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18° C. als Anfangstemperatur.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf 17½° C. (17—18°) abgekühlt, beziehungsweise erwärmt hat[2]), misst man 200 Ccm. ab, indem man die grosse Pipette bis zur Marke voll saugt; man lässt den Inhalt der Messröhre in eine der Schüttelflaschen von 300 Ccm. Inhalt auslaufen und entleert die Messröhre schliesslich durch Einblasen.

Auf gleiche Weise misst man 10 Ccm. Kalilauge mit der kleinen Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 Ccm. wasserhaltigen Aether zu, welchen man mit der entsprechenden Messröhre abgemessen hat. Der Aether soll beim Einmessen eine Temperatur von 16.5—18.5° C. haben (17½° C. normal). Nachdem die Flasche gut mittelst eines Korkes oder besser Gummistöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe ½ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17—18° C. und schüttelt ¼ Stunde lang von ½ zu ½ Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man

---

[1]) Nach einem Separatabdruck aus d. Zeitschr. d. landw. Ver. in Bayern, 1880.

[2]) Da man die Milch auf 17½° abkühlen muss, bestimmt man passender Weise auch das spec. Gew. der Milch mittelst des Lactodensimeters bei dieser Temperatur und reducirt auf die übliche Temperatur von 15°, indem man zu den abgelesenen Graden ½° hinzuzählt.

jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem viertelstündigem ruhigem Stehen hat sich im oberen verjüngten Theile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalte der Flasche eine schwach drehende Bewegung verleiht. Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Theil, wenn dieser nur genügend gross ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muss vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch ($4^1/_2$—5 %) dauert die Abscheidung viel länger. In solchen Fällen, wie überhaupt, wenn man ein genügend grosses Wassergefäss hat, ist es zweckmässig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen; der Weg wird den aufsteigenden Tröpfchen dadurch bedeutend abgekürzt und die Ansammlung einer Schicht begünstigt. Nach der Aufwärtsstellung der Flaschen empfiehlt sich auch hier, die Klärung durch die angeführte drehende Bewegung zu unterstützen [1]).

Der Apparat, welcher zur Dichtebestimmung der Fettlösung dient, ist folgendermassen eingerichtet: Das Stativ trägt mittelst verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr A, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche befinden. Der Träger des Kühlrohres ist um die wagrechte Achse drehbar, so dass das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Centrisch in dem Kühlrohre befestigt ist ein Glasrohr B, welches um 2 Mm. weiter ist, als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschliessen des unteren Theiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen des Letzteren zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei, nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere, offene Ende ist mittelst eines Korkes zu verschliessen. Das Aräometer C trägt auf der Scala des Stengels die Grade 66—43, welche den spec. Gewichten 0.766—0.743 bei $17^1/_2$ ° C. entsprechen; die ganzen Grade sind durch einen kleineren und feineren Strich in halbe getheilt. Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in $^1/_5$ Grade nach Celsius getheiltes Thermometer, welches noch $^1/_{10}$ Grade abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres B, welche aus dem unteren Ende des Kühlrohres A herausragt, ist mittelst eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr D befestigt, welches durch die eine Bohrung eines conischen Korkstöpsels E geht; durch die andere Bohrung des Letzteren geht gleichfalls ein Knierohr F, mit kürzerem, senkrechtem Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden. Das Stativ trägt gleichzeitig die drei Messröhren für Milch, Lauge und Aether.

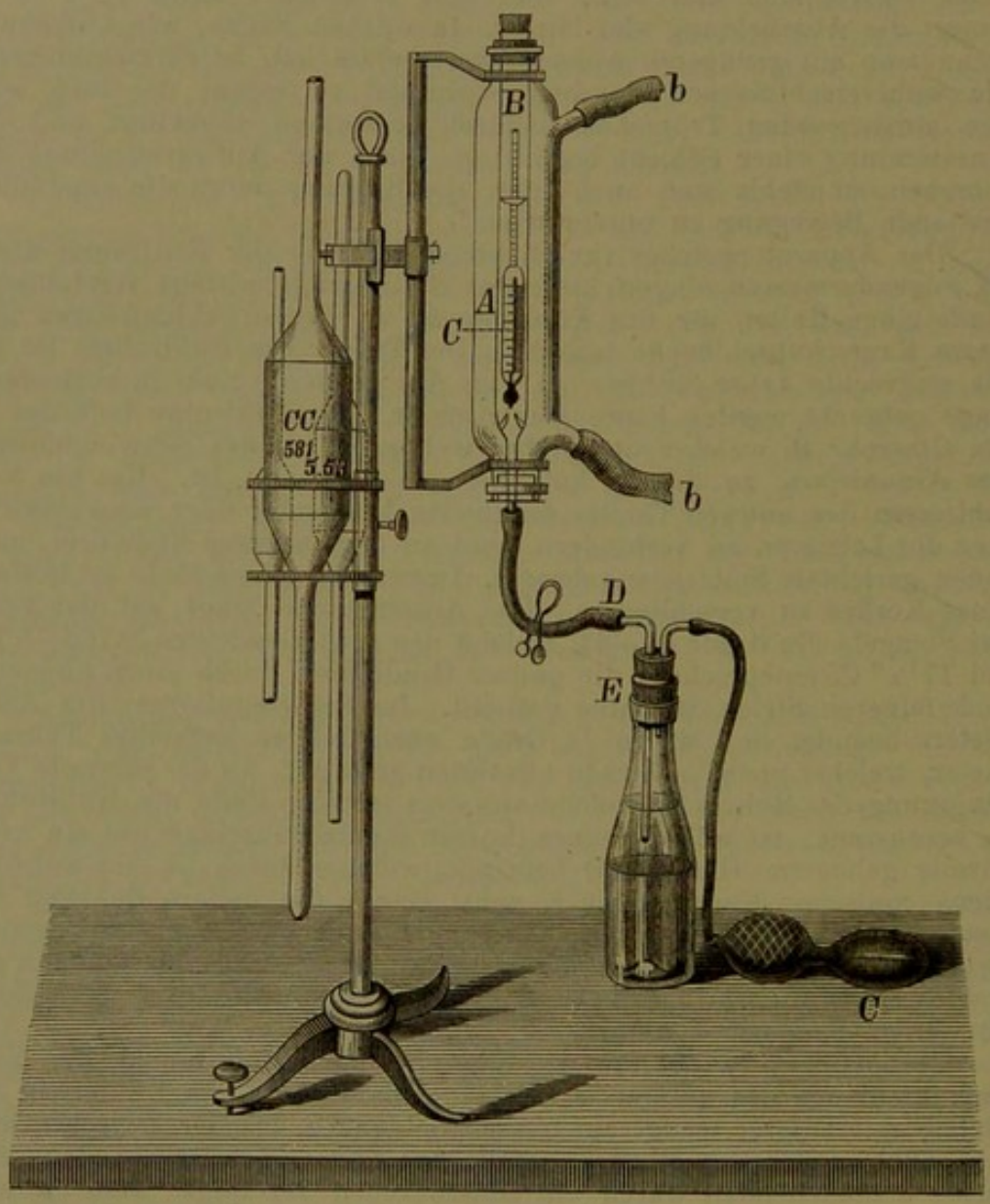
Der Apparat wird nun wie folgt benützt: Man taucht den Kautschukschlauch des unteren seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäss mit Wasser, saugt am oberen Schlauche, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat und verschliesst, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork E in die Mündung und schiebt das langschenkelige Knierohr so weit

---

[1]) In einigen Fällen ist es mir überhaupt nicht gelungen, eine Trennung des Aethers von der Milch zu bewirken, selbst nach 24 Stunden nicht. Es schied sich nur eine schmale, zur Bestimmung ungenügende Schicht ab.

herunter, dass das Ende bis nahe an die untere Gränze der Aetherfettschicht eintaucht, wie es durch die Zeichnung versinnlicht ist. Nachdem man den kleinen Gummiblasebalg an das kurze Knierohr F gesteckt und den Kork in der Röhre B gelüftet hat, öffnet man den

Fig. 10.



Quetschhahn und drückt möglichst sanft die Kautschukkugel G; die klare Fettlösung steigt nun in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schliesst man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Aräometerrohre, um Verdunstung des Aethers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperaturausgleichung stattgefunden hat und liest den Stand der Scala ab, nicht ohne vorher

die Spindel möglichst in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Kühlrohres am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt. Es wird diejenige Stelle der Scala abgelesen, welche mit dem mittleren Theile der vertieft gekrümmten unteren Linie der Flüssigkeitsoberfläche (Meniscus) zusammenfällt. Auf diese Weise lassen sich leicht Fünftel der halben Grade, also Zehntel-Grade, d. i. Einheiten der vierten Decimalstelle, ablesen. Da das spec. Gew. durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muss die Temperatur bei der Bestimmung des spec. Gew. der Aetherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf $^1/_{10}$ ° C. ab. War die Temperatur genau 17.5 ° C., so ist die Angabe des Aräometers ohne Weiteres richtig; im anderen Falle hat man das abgelesene spec. Gew. auf das richtige bei 17.5 ° C. zu reduciren, was sehr einfach ist: Man zählt für jeden Grad Celsius, den das Thermometer mehr zeigt als 17.5 ° C., einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad Celsius, den es weniger als 17.5 ° C. zeigt, einen Grad von der Aräometerangabe ab (dasselbe gilt selbstverständlich für Bruchtheile eines Grades, Zehntel); z. B. abgelesen 58.9 ° bei 16.8 ° C., wirkliche Grade 58.2; abgelesen 47.6 ° bei 18.4 ° C., corrigirt auf die Normaltemperatur — 48.5 °. Die Temperatur des Kühlwassers darf zwischen 16.5 ° und 18.5 ° C. schwanken. Aus dem für 17.5 ° C. gefundenen spec. Gew. ergiebt sich direct der Fettgehalt in Gewichtsprocenten aus folgender Tabelle.

Tabelle

angebend den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprocenten nach dem spec. Gew. der Aetherfettlösung bei 17.5° C. [1])

Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %	Spec. Gew.	Fett. %
43	2.07	46	2.40	49	2.76	52	3.12	55	3.49	58	3.90	61	4.32	64	4.79
43.1	2.08	46.1	2.42	49.1	2.77	52.1	3.14	55.1	3.51	58.1	3.91	61.1	4.33	64.1	4.80
43.2	2.09	46.2	2.43	49.2	2.78	52.2	3.15	55.2	3.52	58.2	3.92	61.2	4.35	64.2	4.82
43.3	2.10	46.3	2.44	49.3	2.79	52.3	3.16	55.3	3.53	58.3	3.93	61.3	4.36	64.3	4.84
43.4	2.11	46.4	2.45	49.4	2.80	52.4	3.17	55.4	3.55	58.4	3 95	61.4	4.37	64.4	4.85
43.5	2.12	46.5	2.46	49.5	2.81	52.5	3.18	55.5	3.56	58.5	3.96	61.5	4.39	64.5	4.87
43.6	2.13	46.6	2.47	49.6	2.83	52.6	3.20	55.6	3.57	58.6	3.98	61.6	4.40	64.6	4.88
43.7	2.14	46.7	2.49	49.7	2.84	52.7	3.21	55.7	3.59	58.7	3.99	61.7	4.42	64.7	4.90
43.8	2.16	46.8	2.50	49.8	2.86	52.8	3.22	55.8	3.60	58.8	4.01	61.8	4.44	64.8	4.92
43.9	2.17	46.9	2.51	49.9	2.87	52.9	3.23	55.9	3.61	58.9	4.02	61.9	4.46	64.9	4.93
44	2.18	47	2.52	50	2.88	53	3.25	56	3.63	59	4.03	62	4.47	65	4.95
44.1	2.19	47.1	2.54	50.1	2.90	53.1	3.26	56.1	3,64	59.1	4.04	62.1	4.48	65.1	4.97
44.2	2.20	47.2	2.55	50.2	2.91	53.2	3.27	56.2	3.65	59.2	4.06	62.2	4.50	65.2	4.98
44.3	2.22	47.3	2.56	50.3	2.92	53.3	3.28	56.3	3.67	59.3	4.07	62.3	4.52	65.3	5.00
44.4	2.23	47.4	2.57	50.4	2.93	53.4	3.29	56.4	3.68	59.4	4.09	62.4	4.53	65.4	5.02
44.5	2.24	47.5	2.58	50.5	2.94	53.5	3.30	56.5	3.69	59.5	4.11	62.5	4.55	65.5	5.04
44.6	2.25	47.6	2.60	50.6	2.96	53.6	3.31	56.6	3.71	59.6	4.12	62.6	4.56	65.6	5.05
44.7	2.26	47.7	2.61	50.7	2.97	53.7	3.33	56.7	3.72	59.7	4.14	62.7	4.58	65.7	5.07
44.8	2.27	47.8	2.62	50.8	2.98	53.8	3.34	56.8	3.73	59.8	4.15	62.8	4.59	65.8	5.09
44.9	2.28	47.9	2.63	50.9	2.99	53.9	3.35	56.9	3.74	59.9	4.16	62.9	4.61	65.9	5.11
45	2.30	48	2.64	51	3.00	54	3.37	57	3.75	60	4.18	63	4.63	66	5.12
45.1	2.31	48.1	2.66	51.1	3.01	54.1	3.38	57.1	3.76	60.1	4.19	63.1	4.64		
45.2	2.32	48.2	2.67	51.2	3.03	54.2	3.39	57.2	3.78	60.2	4.20	63.2	4.66		
45.3	2.33	48.3	2.68	51.3	3.04	54.3	3.40	57.3	3.80	60.3	4.21	63.3	4.67		
45.4	2.34	48.4	2.70	51.4	3.05	54.4	3.41	57.4	3.81	60.4	4.23	63.4	4.69		
45.5	2.35	48.5	2.71	51.5	3.06	54.5	3.43	57.5	3.82	60.5	4.24	63.5	4.70		
45.6	2.36	48.6	2 72	51.6	3.08	54.6	3.45	57.6	3.84	60.6	4.26	63.6	4.71		
45.7	2.37	48.7	2.73	51.7	3.09	54.7	3.46	57.7	3.85	60.7	4.27	63.7	4.73		
45.8	2.38	48.8	2.74	51.8	3.10	54.8	3.47	57.8	3.87	60.8	4.29	63.8	4.75		
45.9	2.39	48.9	2.75	51.9	3.11	54.9	3.48	57.9	3.88	60.9	4.30	63.9	4.77		

[1]) Anstatt der vollständigen Zahlen für das spec. Gew. sind entsprechend den Angaben der Spindelscala nur die 2., 3. und 4. Decimalstelle hier angeführt und entspricht z. B. die Zahl 43.0 dem spec. Gew. 0.7430.

Um nun nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in Stand zu setzen, lüftet man den Kork der Schüttelflasche und lässt die Fettlösung in dieselbe zurückfliessen. Hierauf giesst man das Aräometerrohr B mit gewöhnlichem Aether voll, zweckmässig mittelst der, dem Apparate beigegebenen Spritzflasche und lässt auch diesen abfliessen. Knierohr, Schlauch, Aräometerrohr und Aräometer werden nun vollständig dadurch ausgetrocknet, dass man mittelst des Gummiblasebalges, welchen man nun an das untere Ende des langschenkeligen Knierohres D befestigt hat, einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat treibt. Dabei neigt man, um ein Anlegen des Schwimmkörpers an das Innenrohr unschädlich zu machen, das Kühlrohr mit dem drehbaren Träger vor- und rückwärts, dreht auch einmal das Kühlrohr in den Ringen um seine Längsachse und bekommt so den Apparat rasch rein und trocken.

Das Aräometer hat man nie aus dem Rohre herauszunehmen. Um bei der Zusammenstellung des Apparates das Aräometer in das Rohr bequem einzuführen, giesst man das Rohr B $^3/_4$ voll mit gewöhnlichem Aether, senkt die Spindel ein und verfährt weiter, wie bei der Reinigung des Apparates.

(Es ist nicht zu leugnen, dass die eben geschilderte Methode häufig mit Vortheil angewendet werden kann, doch muss ich andererseits bemerken, dass sie auch nicht zu übersehende Nachtheile hat. Das sehr langsame Trennen der Aetherfettlösung, welches oft gar nicht abzuwarten ist, macht zunächst die Zeitersparniss illusorisch; weiter liegt es in der Construction des Apparates, dass man Fettmengen von 2 Procent und sogar darüber nicht mehr bestimmen kann. Liegt eine gefälschte Milch vor, so ist daher der chemische Experte häufig nicht in der Lage seinen Befund in Zahlen ausdrücken zu können, sondern muss sich einfach darauf beschränken zu sagen, sie enthalte zu wenig Butter. — Ein weiterer Nachtheil besteht in dem vorgeschriebenen Operiren bei 17.5° C. und endlich sieht man Kautschukverbindungen nicht gerne dort wo mit Aether gearbeitet wird. In der That löst der Aether so viel davon, dass das kleine Fettaräometer an den Glasklammern fest anklebt und nur durch heftiges Schütteln entfernt werden kann, wenn der Apparat nicht sofort und zwar tüchtig mit Aether ausgewaschen wird.)

Die Kuhmilch soll zum Mindesten 2.5 % Fett enthalten. Es ist auch dies schon eine Menge, welche als ungenügend zu bezeichnen ist.

Bestimmung des Milchzuckers.

Indirecte Methode.

Mehrere in meinem Laboratorium ausgeführte vollständige Milchanalysen haben gezeigt, dass sich die Menge des Milchzuckers mit für praktische Zwecke hinlänglicher Genauigkeit berechnen lässt, wenn man von der Summe der festen Bestandtheile die für

Eiweisskörper, Fett und Asche gefundenen Zahlen abzieht, da andere Milchbestandtheile nur in geringen Mengen vorhanden sind. Der Rest ist Milchzucker. Diese Art der Bestimmung ist um so beachtenswerther, als wir leider keine Methode der Milchzuckerbestimmung besitzen, welche durchwegs befriedigen würde. Freilich ist es bei der indirecten Bestimmung nicht zu vermeiden, dass bei gefälschter Milch gelegentlich Stärke oder dergl. als Zucker in Rechnung kommt, ein Zusatz, der sich aber leicht anders erkennen lässt, so dass sich der Analytiker unschwer davon Rechenschaft geben kann, ob das, was er als Zucker in Rechnung bringt, nur aus solchem besteht oder nicht. In vielen Fällen wird ein auf die oben erwähnte Weise gefundener hoher oder niedriger Zuckergehalt, auf das Vorhandensein einer Fälschung führen können.

Directe Methoden.

1. Bestimmung durch Circumpolarisation.

In einen etwa 150 Ccm. fassenden Kolben bringt man nach Hoppe-Seyler 50 Ccm. Milch, fügt 25 Ccm. einer neutralen Lösung von Bleiacetat hinzu und schüttelt um. Den Kolben verschliesst man mit einem Kork, in welchem ein 30 Cm. langes, beiderseits offenes, nach aufwärts gerichtetes Glasrohr steckt, erhitzt einmal bis zum Aufkochen, lässt vollkommen erkalten und das Wasser von der Wand des Rohres in den Kolben zurückfliessen und filtrirt. Ist das Filtrat nicht klar, so muss öfters filtrirt werden [1]). Mit der klaren Lösung füllt man am besten bei 20° C. ein 200 Mm. langes Beobachtungsrohr und bestimmt die Drehung. Bei dieser Länge des Rohres (200 Mm.) ist der Gehalt an Milchzucker $= a \times 1{,}427$. Wird die Bestimmung mit dem Soleil'schen Apparat ausgeführt und die Drehung in Procenten Traubenzucker abgelesen, so ist der Milchzuckergehalt, wenn p die Traubenzuckerprocente bedeutet und die specifische Drehung des Traubenzuckers (für Natriumlicht) $+ 53.1$ ist folgender:

$$\text{Milchzucker} = p \cdot \frac{53.1}{52.53}.$$

---

[1]) Auch nach öfterem Filtriren habe ich meist trübe Filtrate erhalten und war dann genöthigt, die Flüssigkeit eine kleine Schichte Thierkohle passiren zu lassen.

2. Bestimmung mit Fehling'scher Lösung.

Zu dieser verwendet man am besten das bei der Bestimmung der Eiweissstoffe nach Ritthausen (pag. 87) resultirende Filtrat und Waschwasser vom Eiweissniederschlag. Sollte dasselbe, was manchmal vorkommt, etwas überschüssiges Kupfer gelöst enthalten, so wird dasselbe durch Zusatz von 1—2 Tropfen Kalilauge gefällt. Man filtrirt dann wieder ab. — Die Gesammtmenge des Filtrates + Waschwasser wird gemessen und aus einer Bürette zu 10 Ccm. mit 40 Ccm. dest. Wassers verdünnter, heisser Fehlinglösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe getröpfelt (s. auch pag. 53).

Zur Reduction von 1 Ccm. Fehling'scher Lösung sind 6.7 Mgrm. Milchzucker erforderlich, zur Reduction von 10 Ccm. also 67 Mgrm. Die verbrauchten Cubikcentimeter des Milchfiltrates enthalten daher diese Menge Milchzucker. Da man das gesammte Filtrat früher gemessen hat, so lässt sich leicht berechnen, wie viel dasselbe Zucker enthält. Angenommen, wir hätten zur Reduction von 10 Ccm. Fehling'scher Lösung 80 Ccm. Flüssigkeit gebraucht und das Gesammtfiltrat wäre 400 Ccm., so enthielten die 80 Ccm. 67, die 400 Ccm. also im Ganzen 335 Mgrm. Milchzucker. Da zur Analyse 10 Ccm. Milch verwendet wurden (s. pag. 87), so giebt diese Zahl mit 10 multiplicirt die Zuckerprocente = 3.35.

Analyse der Milch nach Haidlen.

In einem tarirten Schälchen, auf einer genau gewogenen Menge, 2—3 Grm. gebrannten, früher mit Wasser angerührten und bei 105—110° C. (nicht höher) getrockneten Gypses, lässt man 20 Ccm. Milch unter öfterem Umrühren mit einem dicken Draht oder einem Glasstab eintrocknen. Man trocknet hierauf bei 105—110°, wägt und erfährt die Menge der festen Bestandtheile, wenn man von dem gefundenen Gewichte die Tara des Schälchens und das Gewicht des Gypspulvers abzieht, die Procente, wenn man das Resultat mit 5 multiplicirt.

Den festen Milchrückstand bringt man zerrieben, vorsichtig mit Vermeidung jeglichen Verlustes, in ein vorher gewogenes Glaskölbchen, giesst dann Aether hinzu, schüttelt tüchtig durch, lässt absitzen, giesst den oben stehenden Aether auf ein kleines tarirtes Filter, giesst frischen Aether auf, schüttelt abermals, giesst wieder ab (durchs Filter) und wiederholt dies alles so lange, bis ein Streifen

Fliesspapier in den Aether getaucht, nach dem Trocknen keinen Fettfleck mehr zeigt und auch das Filter fettfrei ist. Nun wird das Kölbchen und Filter bis zum vollständigen Verjagen des Aethers erwärmt, getrocknet und gewogen. Das was der Rückstand (nach Abzug der Tara des Kölbchens und des Filters) jetzt weniger wägt als nach der Bestimmung des festen Rückstandes, ist das Gewicht der in 20 Ccm. Milch enthaltenen Butter und giebt mit 5 multiplicirt die Butterprocente. Man kann das eingetrocknete Milchpulver auch auf ein gewogenes Filter bringen und es in einem Extractionsapparat, z. B. dem Soxhlet'schen, entfetten.

Das zur Bestimmung der festen Milchbestandtheile verwendete und zur Fettbestimmung mit Aether extrahirte Pulver, wird nun im Kölbchen mit 85procentigem heissem Alkohol (spec. Gew. = 0.8488 nach Tralles) einigemale ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge, welche Milchzucker und lösliche Salze enthalten, werden gesammelt, der Alkohol abdestillirt und der wässrige Rückstand in einer kleinen tarirten Platinschale verdampft, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Nach Abzug der Tara des Schälchens erhält man das Gewicht des Milchzuckers + lösliche Milchsalze. Nun erhitzt man, bis aller Zucker verbrannt ist und wägt wieder. Die Differenz ist die Menge des Milchzuckers. Diese abgezogen von der Zahl, welche für Milchzucker + lösliche Salze gefunden wurde, giebt das Gewicht der löslichen Salze. Beide Zahlen mit 5 multiplicirt geben die betreffenden Procente.

Zur Bestimmung der Milcheiweissstoffe (Casein, Albumin incl. Lactoprotein) und der unlöslichen Milchsalze wird der wie oben mit Alkohol ausgezogene Rückstand getrocknet und gewogen (womit zugleich eine Controle für die eben beschriebene Bestimmung des Zuckers und der löslichen Salze gegeben ist) und hierauf in einem tarirten Porcellantiegel unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammon erst vorsichtig erhitzt, dann weissgebrannt und nach dem Erkalten gewogen. Der Gewichtsverlust repräsentirt die Summe der Eiweissstoffe in 20 Ccm. Milch. Die Zahl mit 5 multiplicirt giebt die Procente.

Wenn man nach Abzug der Tiegeltara von dem jetzt restirenden Rückstand das Gewicht des Gypses abzieht, auf welchem die 20 Ccm. Milch eingetrocknet wurden, erfährt man die Menge der in wässrigem Alkohol unlöslichen Milchsalze in 20 Ccm. Milch und mit 5 multiplicirt die Procente.

Alle im Vorhergehenden beschriebenen Bestimmungen wurden mit gemessenen, nicht mit gewogenen Milchmengen ausgeführt. Das Resultat einer solchen Bestimmung drückt daher das Gewichtsverhältniss irgend eines Milchbestandtheils für 100 Ccm., nicht für 100 Grm. aus. Dieses letztere berechnet man, nach vorausgegangener Bestimmung des specifischen Gewichts der Milch, indem man die gefundene, auf 100 Ccm. berechnete Zahl mit 1000 multiplicirt und das Product durch das specifische Gewicht der Milch dividirt.

Für die Beurtheilung der Zusammensetzung einer Milch mögen auch noch folgende von König angegebene Zahlen dienen.

		Procente.				
		Casein.	Albumin.	Fett.	Milchzucker.	Salze.
Kuhmilch	Minimum	1.17	0.21	1.82	3.20	0.50
	Maximum	7.40	5.04	7.09	5.67	0.87
Frauenmilch	Minimum	0.18	0.39	1.71	4.11	0.14
	Maximum	1.90	2.35	7.60	7.80	1.78

Entdeckung fremder Zusätze oder zufälliger Verunreinigungen.

Einiger fremder Zusätze wurde schon bei der mikroskopischen Prüfung gedacht; hier folgen noch einige der häufigeren.

Behufs Verbesserung säuerlich gewordener Milch setzt man derselben mitunter Carbonate zu. Die Gegenwart von kohlensaurem Kalk (Kreide) giebt sich schon durch den Bodensatz zu erkennen, den eine solche Milch bei einigem Stehen bildet. Giesst man die überstehende Milch ab, so braust der Rückstand bei Zusatz von Säure. Jedes kohlensaure Salz, ob unlöslich oder löslich (Soda), erkennt man sehr leicht, wenn man auf Zusatz von Säure die Entwicklung von Gasblasen bemerkt. Gewöhnlich gelingt das schon in der flüssigen Milch, wenn nicht, jedesfalls mit dem Rückstand, den man durch Abdampfen derselben in einer Schale erhält.

Als Conservirungsmittel werden gewöhnlich Salicylsäure, Borax oder Borsäure benützt.

Erstere erkennt man, indem man die Milch mit Schwefelsäure ansäuert, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt. Die äthe-

rische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein Gemisch von Salicylsäure und Fett, welches mit etwas wässrigem Alkohol behandelt und filtrirt oder abgegossen wird. Die Lösung giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid violette Färbung. Zum Nachweis der Borsäure wird das von der mit Schwefelsäure angesäuerten Milch erhaltene Filtrat benützt, indem man einen Streifen Curcumapapier eintaucht und trocknen lässt. Bei Gegenwart von Borsäure wird es braun.

Der Milch wird auch häufig Seife zugesetzt; zur Entdeckung verfahre ich auf folgende Weise:

Die Milch wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug verdampft, der Rückstand mit dest. Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat zeigt beim Schütteln sehr starken, lange bleibenden Schaum, der auf Zusatz von etwas klarem Kalkwasser verschwindet. Kocht man das Filtrat längere Zeit mit Schwefelsäure, so sammeln sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Tropfen von Fettsäuren und man bemerkt deutlichen Seifengeruch.

Ob eine Milch durch Verdünnen aus condensirter Milch gewonnen wurde, erkennt man an der Gegenwart von Rohrzucker. Man fällt mit dem halben Volum essigsaurem Blei, erhitzt zum Kochen, filtrirt und bestimmt im Filtrate den Zucker durch Circumpolarisation. Hierauf kocht man längere Zeit mit Schwefelsäure (um den Rohrzucker zu invertiren), stumpft die Flüssigkeit mit Soda bis zur schwach sauren Reaction ab und bestimmt abermals mit dem Circumpolarisationsapparat. Aus der Abnahme der Drehung erkennt man die Gegenwart des Rohrzuckers.

Verunreinigungen der Milch mit Metallgiften und Alkaloiden kommen zwar selten vor, doch ist es immerhin möglich, dass die Milch durch langes Stehen in kupfernen oder zinkenen Gefässen kupfer- oder zinkhaltig wird, oder dass in die Milch gewisse giftige Alkaloide übergehen, welche mit der Nahrung oder als Medicamente eingeführt wurden. — Zum Nachweis eines Metallgiftes werden etwa 100 Grm. Milch in einer Porcellanschale eingeäschert und der Rückstand nach dem analytischen Schema untersucht.

Ueber die Untersuchung auf Alkaloide siehe im Abschnitt: »Gerichtlich chemische Untersuchungen«.

6. Käse.

Chemische Charakteristik.

Den durch Lab, der Schleimhaut des vierten oder eigentlichen Magens der Kälber, zum Gerinnen gebrachten Bestandtheil der Milch nennt man Käse: sein Hauptbestandtheil ist das Casein. Neben Casein enthält der Käse noch wechselnde Mengen Butter und anorganische Salze. — Den eigenthümlichen Geruch und pikanten Geschmack verdankt er theils einem eigenthümlichen Gährungs- oder Entwicklungsprocess, theils gewissen bei der Käsebereitung verwendeten Gewürzen, Tincturen etc. Man unterscheidet fetten Käse, aus nicht abgerahmter, halbfetten aus gleichen Theilen abgerahmter und unabgerahmter, mageren Käse aus abgerahmter Milch bereitet. Ferner theilt man die Käse in Süss- und Sauermilchkäse ein. Die ältern Käsesorten reagiren alkalisch, die frischen nur schwach sauer.

Chemische Untersuchung.

Der Käse kann entweder in Folge von Bereitung oder Aufbewahrung in metallischen Gefässen, oder in Folge von Anwendung metallischer Pigmente mit Metallgiften verunreinigt sein. Es soll z. B. vorgekommen sein, dass junger Käse, um ihm das Ansehen eines alten zu verschaffen, mit Grünspanpulver bestreut worden war. Manche Käsesorten werden in Stanniol verpackt und es wäre möglich, dass dessen äussere Schichten mit Blei verunreinigt wären, denn das gewöhnliche Stanniol (Zinnfolie) enthält häufig über 6 Procent Blei, obwohl es für diesen und ähnliche Zwecke bleifrei sein sollte. Ueber die Untersuchung des Stanniols auf Blei siehe weiter unten.

Um metallische Verunreinigungen zu ermitteln, kocht man etwa 20 Grm. des Käses mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und verfährt mit dem Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema.

Käsegift. Es sind schon öfters Vergiftungen mit nicht gut ausgetrockneten Käsesorten (Schmierkäse, Quark) vorgekommen, ohne dass es möglich gewesen wäre, aus dem Käse einen chemisch gut charakterisirten giftigen Körper zu isoliren. Es ist also dieses Käsegift in die Reihe der septischen Gifte (Wurstgift etc.) zu stellen. Von einem Nachweis desselben kann natürlich nicht die Rede sein.

Untersuchung des Stanniols auf Blei.

Man macht sich ein Gemisch aus 10 Ccm. Eisenchloridlösung (Spec. Gew. 1.48), 20 Ccm. verdünnter Schwefelsäure und 30 Ccm. dest. Wasser. In einen weiten Reagircylinder giebt man von dieser Mischung 15 Ccm. und 0.5 Grm. Stanniol und kocht. Sofern noch Zinn gelöst wird, tritt Entfärbung der Lösung ein, Ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab, giebt auf den Rückstand wieder etwa 10 Ccm. der Mischung und kocht wieder. Bleibt die Flüssigkeit gefärbt, so ist alles Zinn gelöst. Man verdünnt nun mit Wasser und Salzsäure, decantirt, giebt wieder verdünnte Salzsäure und Weingeist dazu, filtrirt und wäscht mit Weingeist das rückständige graue Blei. Dieses kann nun zur Ueberzeugung in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure weiter geprüft werden. (Hager.)

7. Butter und sonstige Fette.

Die Butter (Milchfett) ist mannigfachen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt. Die absichtlichen bestehen gewöhnlich in Einmengungen von zerriebenen Kartoffeln, Mehl, Kreide, Gyps, Schwerspath, einem Ueberschuss von Casein, Salz und Wasser, dessen Vereinigung mit der Butter durch einen Zusatz von Borax oder Alaun bewerkstelligt wird.

Die zufälligen Verunreinigungen können durch Aufbewahrung der Butter in Kupfer- und Zinkgefässen oder in Gefässen mit schlechter Bleiglasur veranlasst werden. Da die gelb gefärbte Butter von den Consumenten gewöhnlich höher geschätzt wird als die weissliche, so wird sie häufig, aber gewöhnlich mit unschädlichen gelben Pflanzensäften gefärbt. Es sind aber auch Fälle bekannt, wo zur Färbung der Butter Chromgelb benutzt wurde.

Die Bestimmung des Wassergehalts kann durch Trocknen einer gewogenen Menge Butter bei 110° C. geschehen, aber nach Edwin Johanson [1]) auch sehr einfach und hinreichend genau auf volumetrischem Wege. Man bringt in eine graduirte Röhre (in $^1/_{10}$ Ccm. getheilt) 5 Grm. Butter, übergiesst diese mit etwa 25 bis 30 Ccm. Benzol, erwärmt ein wenig, schüttelt um und lässt ab-

---

[1]) Chem. Centralbl. 1881, 655.

sitzen. Dann giesst man das Lösungsmittel von der unteren, wässrigen Schicht ab und wiederholt das Behandeln mit Benzol nochmals mit derselben Quantität. Nach dem zweiten Abstehen der Flüssigkeit kann man das Volum der unteren (wässrigen) Flüssigkeit, welche indessen auch noch Casein etc. enthält, ablesen und auf Procente der Butter berechnen. Hätten wir also z. B. aus 5 Grm. Butter 0.8 Ccm. Wasser bekommen, so enthielte sie 16 Procent.

Gewöhnlich nimmt man als zulässige Wassermenge 10—12 Procent an, doch kann auch notorisch unverfälschte Butter, wenn sie nicht gehörig ausgepresst wurde, bis 20 Procent Wasser enthalten (Johanson).

Zum Nachweis der schädlichen metallischen Verunreinigungen verfährt man folgendermassen:

In ein hohes Cylinderglas bringt man etwa 10 Grm. Butter und doppelt so viel reines Wasser. Man stellt die Mischung an einen warmen Ort, damit die Butter flüssig werde, verschliesst dann den Cylinder mit einem gut passenden vorher benässten Pfropfen, welchen man durch Ueberbinden von Bindfaden vor dem Herausgedrängtwerden schützen kann, wendet den Cylinder um und lässt ihn in warmem Wasser eingesenkt, an einem kühlen Ort, bis zum völligen Erkalten und Erstarren der Butter stehen. Nachdem dies eingetreten, nimmt man den Cylinder aus dem Wasser, ohne ihn umzuwenden, öffnet behutsam den Pfropfen und lässt die wässrige Flüssigkeit, welche sich unten angesammelt hat, in eine Porcellanschale fliessen. Einen Theil derselben kann man sofort zur Prüfung auf Stärke verwenden. Entsteht mit etwas Jodlösung eine violettblaue Färbung, so ist dieselbe nachgewiesen (Mehl, Kartoffel etc.). Ein anderer Theil wird filtrirt und ein etwaiger Rückstand gut gewaschen. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, dann mit wenig Wasser ausgekocht, wieder filtrirt. Dieses Filtrat wird nun auf lösliche Verunreinigungen der Butter, wie Borax und Alaun geprüft. Auf Borax prüft man, indem man einen Theil des Filtrats in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft, den Trockenrückstand mit Alkohol übergiesst, einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufügt, umrührt und den Alkohol anzündet. War Borax vorhanden, so färbt sich die Flamme namentlich an den Rändern, schön grün von Borsäure.

Alaun wird nachgewiesen, indem man einen Theil des Filtrats mit Kalilauge versetzt; entsteht ein gallertiger Niederschlag, der sich

in einem Ueberschuss Kali löst und aus dieser Lösung durch Salmiak wieder gefällt wird, so ist Thonerde nachgewiesen.

Auch Kochsalz und die zufälligen Verunreinigungen werden sich in dieser Lösung finden (Kupfer, Zink).

Ist beim Abfiltriren der aus dem Cylinder abgegossenen wässrigen Flüssigkeit ein nennenswerther Rückstand (am Filter) geblieben, so wird das Filter mit einem dünnen Glasstabe durchstossen und der Rückstand mit einer Spritzflasche in ein Porcellanschälchen gespült, zur Trockne gebracht, eingeäschert und nach dem qualitativen Schema untersucht.

Metallische Verunreinigungen wie Kupfer, Zink etc. kann man auch sehr einfach wie folgt nachweisen:

Etwa 10 Grm. der verdächtigen Butter werden mit der doppelten Menge verdünnter Salzsäure in einer Porcellanschale unter fortwährendem Umrühren gekocht. Hierauf lässt man erkalten und filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat wird nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

Will man eine Butter auf Chromgelb untersuchen, so wird sie in warmem Benzin oder Aether gelöst, wobei das Chromgelb (chromsaures Blei) ungelöst bleibt. Der gelbe Körper wird mit Aether gewaschen. Er muss, wenn er Chromgelb ist, in Kali löslich sein. In der kalischen Lösung erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag.

Aehnlich wie Butter können auch alle anderen festen Fette untersucht werden.

Zum Nachweis vegetabilischer Farbstoffe kann man die Butter mit Wasser oder Alkohol schütteln. Natürlich gefärbte Butter giebt hiebei keinerlei Farbstoff an das Ausschüttlungsmittel ab, sondern letzteres bleibt farblos. Färbt sich dagegen das Ausschüttlungsmittel gelb, so verdampft man die Lösung am Wasserbade zur Trockne und prüft den Rückstand. Besteht er aus Saffrangelb, so löst er sich vollständig in Wasser und giebt mit Citronensäure eine grasgrüne Färbung, ist es Orlean, so wird er auf Zusatz von conc. Schwefelsäure blau, war es Curcuma, so wird die Farbe durch Zusatz von Kali braun. Ist der Farbstoff Safflor, so giebt er mit salpetersaurem Silber einen grünlich braunen, flockigen Niederschlag, ist es der Farbstoff der Ringelblume, Goldblume (Calendula offic.), so giebt er mit demselben Reagens einen grauschwarzen Niederschlag (Nowak).

Kunstbutter und Verfälschungen der Butter mit fremden Fettarten geben sich unter dem Mikroskope bei Anwesenheit von Stearinfetten daran zu erkennen, dass man statt lauter kleiner Butterkügelchen verschiedene meist nadelförmige Krystalle sieht. — Tränkt man einen baumwollenen Docht mit geschmolzener Butter, zündet an und verlöscht nach einigen Minuten, so bemerkt man bei Milchbutter einen Geruch nach ranziger Butter, bei Kunstbutter einen nach Talg.

Weitere Anhaltspunkte liefert die Bestimmung des specifischen Gewichts. Am besten führt man sie nach König aus bei 100° C. (in einem Wasserbade mit constantem Niveau) mit Hülfe kleiner, bis zu 4 Decimalen genauer Aräometer. Natürliche Butter hat bei 100° C. ein spec. Gew. von 0.867—0.868, fremde Fette ein solches von 0.858—0.860. Eine Butter von spec. Gew. 0.866 ist demnach schon verdächtig.

Endlich kann auch noch die Bestimmung des Schmelzpunktes als Mittel benutzt werden, die Qualität des Fettes zu erkennen.

100 Grm. werden in einem Becherglase geschmolzen und die obere klare Fettschicht in ein anderes kleines Becherglas abgegossen. Man stellt dieses auf ein später zu erwärmendes Wasserbad, senkt ein Thermometer ein und beobachtet zunächst den Erstarrungspunkt, bei welchem der Quecksilberfaden längere Zeit constant an einer Stelle bleibt. Hierauf erwärmt man und bestimmt den Punkt, bei welchem alles Fett geschmolzen ist.

Man bedient sich auch zweckmässig des folgenden von Kratschmer [1]) angegebenen Verfahrens:

In ein enges, nahezu capillares, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen wird die auf ihren Schmelzpunkt zu prüfende Substanz in flüssigem Zustand eingebracht; nachdem sie darin erstarrt ist, ein Quecksilbertröpfchen aufgesetzt und hierauf auch das andere Ende des Röhrchens zugeschmolzen. In dem Augenblick, in welchem das starre Säulchen in der Röhre flüssig wird, sinkt der Quecksilbertropfen. An einem dicht neben dem Röhrchen angebrachten Thermometer wird die Temperatur abgelesen. Der Versuch kann in dieser Art mit ein und derselben Probe beliebig oft wiederholt werden.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, 399.

Wimmel giebt folgende Zusammenstellung von Schmelzpunkten verschiedener Fette:

	Schmelzpunkt. C°.	Erstarrungspunkt. C°.
Kuhbutter, frische	31.0—31.5	19.0—20.0
Fassbutter	32.5	24.0
Kunstbutter, amerikanisch	30.0	16—20
Muskatbutter	43.5—44	33.0
Palmkernfett, altes	42.0	38.0
„ frisches	30.0	21.0
„ härteres	36,0	24.0
Cocosfett	24.5	20.0—20.5
Cacaobutter	33.5—34	20.5
Schweineschmalz	41.5—42	30.0
Hammeltalg, frischer	47.0	36.0
„ älterer	50.5	39.5
Rindertalg, frischer	43.0	33.0
„ älterer	42.5	34.0

Gegen die Butterprüfungsmethoden von Hehner und Reichert (gegen letztere in neuerer Zeit von J. Munier [1]) sind so gewichtige Bedenken erhoben worden, dass sie für quantitative Bestimmungen wohl kaum genügende Sicherheit bieten dürften.

Immerhin lässt sich jedoch das Princip derselben [2]) zur Unterscheidung der natürlichen von absoluter Kunstbutter verwenden und darum sei die Methode von Reichert (eine Modification der Hehner'schen) hier kurz beschrieben. 2.5 Grm. Butter werden in einem 150 Ccm. fassenden Kölbchen mit einem Gemisch von 1 Grm. festem Kalihydrat und 20 Ccm. 80procentigem Alkohol verseift; nach Verjagung des Alkohols und nachdem die Masse nicht mehr schäumt, bringt man ins Kölbchen 50 Ccm. Wasser und 20 Ccm. einer aufs zehnfache verdünnten Schwefelsäure und destillirt, indem man zur Vermeidung des Stossens einen langsamen Luftstrom durchleitet. Das Destillat wird in einem Kölbchen aufgefangen,

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie XXI, 394.

[2]) Es beruht darauf, dass man kein Fett kennt, welches so viel in Wasser lösliche, flüchtige Säuren enthält, wie die Butter. Die in Wasser löslichen flüchtigen Säuren der Butter sind: Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure.

bis 50 Ccm. übergegangen sind und dann unter Zusatz von Lackmustinctur mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titrirt, bis die blaue Farbe auch noch längere Zeit constant bleibt. Für natürliche Buttersorten braucht man nach Reichert 13.0 bis 14.5 Ccm. $^1/_{10}$ Normallauge.

8. Speiseöl.

Chemische Charakteristik.

Speiseöle nennt man die besseren Sorten von Olivenöl (ölsaurem Glycerin). Das Speiseöl wird, weil es hoch im Preise steht, häufig mit wohlfeileren Oelarten, meist Baumwollkernöl (Cottonöl), verfälscht, doch haben diese Verfälschungen vom medicinisch-hygienischen Standpunkte keine Bedeutung.

Der Nachweis einer Verfälschung ist nicht leicht zu führen. Man bedient sich auch hier mitunter eigener Aräometer. Ein solches ist das Oleometer von Lefebvre und das von Laurot, welch letzteres für auf 100° C. erhitztes Oel eingerichtet ist. Von den eigentlich chemischen Methoden ist nur die Elaidinprobe eine sichere, gestattet aber nur trocknende von nicht trocknenden Oelen zu unterscheiden. Man übergiesst in einem Kölbchen Kupfer- oder Eisenspäne mit conc. Salpetersäure und leitet das sich entwickelnde Gas in 30—40 Grm. Oel, 10—15 Minuten lang. Olivenöl, wie jedes nicht trocknende, wird nach einiger Zeit eine feste, krümlige Masse.

Chemische Untersuchung.

Das Speiseöl kann in Folge mangelhafter Aufbewahrung in metallenen Gefässen, oder wenn zum Ablassen des Oeles aus Fässern metallene Hähne benutzt werden, giftige Beimengungen enthalten. Ausserdem kommt es vor, dass verdorbenes, ranziges Oel, absichtlich mit metallischem Blei oder Bleioxyd digerirt wird, weil man erfahren hat, dass das Oel durch diese Manipulation seinen üblen Geruch und sonstige üblen Eigenschaften wie schlechten Geschmack verliert. Es beruht diese Wirkung des Bleies darauf, dass dasselbe mit den freien Fettsäuren des ranzigen Fettes Verbindungen eingeht (Bleisalze erzeugt), die sich im Oele auflösen und demselben einen süsslichen Geschmack ertheilen.

Die Prüfung des Speiseöls auf Metallgifte geschieht auf folgende Weise:

In eine grosse, etwa einen Liter fassende Flasche bringt man circa 200 Grm. des fraglichen Oeles, fügt das gleiche Volum Wasser und 15—16 Grm. reine verdünnte Salzsäure (wenn auf Blei geprüft wird, nimmt man verdünnte Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure sein muss) hinzu, verkorkt die Flasche gut und schüttelt durch 15—20 Minuten tüchtig durch, giesst dann die ganze Flüssigkeit in einen grossen Scheidetrichter, oder in einen gewöhnlichen grossen Glastrichter, dessen Abflussrohr mit einem kleinen Korke gut verschlossen ist, und lässt nun so lange ruhig stehen, bis sich das Oel von der wässrigen Flüssigkeit klar abgesondert hat. Nun lüftet man den Kork am Trichter, lässt die wässrige Flüssigkeit in eine Porcellanschale fliessen, indem man dafür Sorge trägt, dass vom Oele nichts mitgehe, verdampft die wässrige Flüssigkeit am Wasserbade bis nur mehr 40 bis 50 Ccm. bleiben, filtrirt sie wenn nöthig und prüft das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Gange.

9. Zucker, Syrup und Honig.

Chemische Charakteristik.

Der Zucker gehört in die Reihe der Kohlehydrate, das sind Körper, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und letztere 2 Elemente in einem Mengenverhältniss enthalten, dass sie gerade Wasser bilden könnten.

Von mehr weniger grosser Bedeutung als Nahrungsmittel sind folgende Zuckerarten: Rohrzucker, ein krystallisirbarer Zucker aus dem Zuckerrohr (Colonialzucker) oder aus der Zuckerrübe, der als Kandis und Hutzucker und als Zuckermehl in den Handel kommt. Traubenzucker (Stärke-Krümmelzucker) ist eine nicht gut krystallisirende Zuckerart. Milchzucker der krystallisirende Zucker der Milch. Melasse (Indischer Syrup), ist ein Gemisch von krystallisirbarem Zucker mit Stärkesyrup und Dextrin. Caramel (Zuckercouleur), ist ein aus Rohrzucker oder Stärkesyrup durch Kochen mit kohlensaurem Natron dargestellter, braungefärbter, bitterlichsüsser Körper, der vorzugsweise zum Färben von Liqueuren, Conditorwaaren etc. verwendet wird.

Diese Zuckerarten sind sämmtlich in Wasser und, mit Ausnahme des Milchzuckers, auch in 90procentigem Alkohol löslich.

Chemische Untersuchung.

Ein Zusatz von fremden, leicht reducirenden Zuckerarten oder von Dextrin giebt sich zu erkennen, wenn man die Lösung mit dem halben Volum Kalilauge und dann mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung versetzt, durchschüttelt und kocht. War Kartoffelzucker oder dergl. zugegen, so findet eine Ausscheidung von rothem Kupferoxydul statt (Trommer'sche Probe).

Der Zucker war namentlich früher, bevor noch die Raffinerie mit Spodium allgemeinere Anwendung gefunden, manchen giftigen, metallischen Verunreinigungen ausgesetzt, durch die Reinigung mit essigsaurem Bleioxyd, mit Zinksulfat und Alaun. Die Aufbewahrung des Zuckers, namentlich des Syrups, in metallenen Gefässen kann auch hier Ursache giftiger Beimengungen werden. Um dem Zucker eine feinere, mehr ins Bläuliche spielende Farbe zu verleihen, wird ihm manchmal Ultramarin (ein Natrium-Aluminium-Silicat mit Schwefelnatrium) oder Smalte (ein durch Kobalt blaugefärbtes und gepulvertes Glas) zugesetzt. Auch der Krätzmilbe ähnliche Thierchen hat man schon im Rohrzucker gefunden; sie sind nur mit dem Mikroskop zu erkennen.

Um im Zucker metallische Verunreinigungen nachzuweisen, übergiesst man 10 Grm. Zucker mit 20 Ccm. destillirtem Wasser, erwärmt bis der Zucker gelöst ist, lässt erkalten und versetzt diese Lösung mit dem vierfachen Volum 90procentigen Alkohols. Bei reinem Rohrzucker erfolgt eine klare farblose Mischung, in welcher keine Abscheidung fremder Stoffe zu bemerken ist. Waren anorganische Verunreinigungen vorhanden, so setzen sie sich am Boden des Gefässes ab; man entfernt nun die über ihnen stehende klare Zuckerlösung, wäscht den Bodensatz mit etwas Weingeist ab (man beachte immer auch die Farbe desselben, da sie manche Anhaltspunkte gewähren kann; eine blaue Farbe würde z. B. auf Utramarin deuten) und untersucht ihn dann nach den Regeln der qualitativen Analyse, indem man ihn zunächst mit heissem Wasser auszieht[1]),

---

[1]) Ist dieser heisse wässerige Auszug milchig trüb und giebt er mit Jodlösung eine röthliche oder blaue Farbe, so war der Zucker mit

die wässrige Lösung auf Metalle prüft und wenn etwas in Wasser Unlösliches geblieben wäre, dasselbe in Salz- oder Salpetersäure löst und gleichfalls nach dem qualitativen Schema untersucht. Bleibt auch ein in Säuren unlöslicher Rückstand, so ist er wahrscheinlich ein Silicat oder Schwerspath. Man kann diesen Rückstand nach dem für solche Körper im allgemeinen Theil angegebenen Verfahren weiter prüfen.

Mitunter wird auch die Melasse (Rückstand von der Zuckerfabrication) als sogenannter schwarzer oder holländischer Syrup zu Genusszwecken in den Handel gebracht und kann bei seinem grossen Gehalt an zersetzlichen oder zersetzten Stoffen, zu Darmkatarrhen etc. Veranlassung geben. — Im Kartoffelstärkesyrup ist mitunter Arsen nachgewiesen worden, herrührend von der zur Saccharification verwendeten, unreinen Schwefelsäure.

Der Honig besteht aus Fruchtzucker, einer kleinen Menge einer leimähnlichen Substanz, Wachs, Farbstoff, Milchsäure, Riechstoffen, Blumenstaubkörnern u. s. w. Guter Honig ist mehr weniger dickflüssig, weisslichgelb bis gelbbraun, von körnig-krystallinischen Körnchen durchsetzt. Der Honig ist schlecht wenn er dünn ist, stark sauer reagirt und auf der Zunge eine gewisse Schärfe fühlen lässt.

Der Honig aus Blüthen giftiger Pflanzen ist giftig und es sind schon mehrere tödtlich verlaufene Vergiftungsfälle bekannt. In den tropischen Ländern giebt es Bienen, welche giftigen Honig erzeugen. Auf etwaige metallische Verunreinigungen wird der Honig wie der Zucker oder Syrup geprüft.

10. Eingemachte Früchte. Fruchtgelée.

Besonders zu erwähnen sind hier die in Essig eingemachten grünen Früchte, wie die Essiggurken, grünen Erbsen, Bohnen, Kapern etc. Sie werden häufig, um ihnen eine schöne grüne Farbe zu geben, in kupfernen Gefässen gekocht oder mit Kupfervitriol versetzt und auf diese Weise mehr weniger vergiftet.

Dextrin oder einem stärkeartigen Körper verfälscht. Man muss die Flüssigkeit in diesem Falle, bevor man sie weiter auf Metalle untersucht, eindampfen, den Rückstand in einem Porcellantiegel glühen, die Asche in Wasser lösen und weiter wie gewöhnlich untersuchen.

Einen solchen Zusatz von Metallsalzen, in specie von Kupfersulfat, weist man sicher auf folgende Weise nach:

Mehrere Gramme des verdächtigen Körpers werden in einer Porcellan-Reibschale mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure zerrieben und in einer Porcellanschale längere Zeit gekocht. Das Gemisch wird dann durch Leinwand colirt und die durchgelaufene Flüssigkeit filtrirt; in's Filtrat wird nun längere Zeit Schwefelwasserstoffgas eingeleitet; der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen. Hierauf wird das Filter mit einem dünnen Glasstabe durchstossen und der Niederschlag mit der Spritzflasche in ein Porcellanschälchen gespült. Zu der also erhaltenen trüben Flüssigkeit setzt man etwas Salpetersäure, dampft unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und prüft das klare Filtrat mit Ammoniak auf Kupfer.

Die Untersuchung der Fruchtgelées wird sich wohl in den meisten Fällen auf diejenige des Farbstoffs, ob schädlich oder unschädlich, beschränken müssen. Man vergleiche diesbezüglich das Kapitel über Farben. Auf zufällige metallische Verunreinigungen prüft man auf die gewöhnliche Weise, nach Zerstörung der organischen Substanz.

11. Kochsalz.

Chemische Charakteristik.

Das Kochsalz, Chlornatrium, kommt in verschiedener Form und Reinheit in den Handel, als Speisesalz, Steinsalz, Düngsalz, Viehsalz, Seesalz (aus dem Meerwasser) und Soolsalz (aus salzhaltigen Wässern und Quellen-Soolen bereitet).

Das vom Menschen als Gewürzmittel verwendete Kochsalz ist mannigfachen absichtlichen oder zufälligen Verunreinigungen und Verfälschungen ausgesetzt; solche wären Gyps, Sand, Kalk-, Magnesia- und Barytsalze, schwefelsaures Natron, auch Brom- und Jodnatrium und Kalium. Verunreinigungen mit Kupfer und Zink durch schlechte Aufbewahrung eines noch überdies feuchten Kochsalzes, sowie zufällige Verunreinigungen mit Arsenik (arsenige Säure) sind schon beobachtet worden.

Chemische Untersuchung.

Die Prüfung des Kochsalzes auf seine Reinheit ist eine sehr einfache. Kochsalz muss sich in 3 Theilen kalten Wassers zu einer klaren, neutralen Flüssigkeit lösen. Bleibt etwas ungelöst, so ist Sand oder Gyps oder ähnliches vorhanden. Um zu erkennen, wie gross die Menge der fremden Bestandtheile (Kalk- und Natronsulfat etc.) ist, schüttelt man das Salz in einem Kölbchen mit der 10fachen Menge eines Gemisches aus gleichem Volum Wasser und 90procentigem Alkohol. Das Chlornatrium löst sich nach und nach vollständig, während viele andere Verunreinigungen ungelöst bleiben. Nach dem Absetzen soll nur ein schwacher Anflug den Boden des Gefässes bedecken.

Will man das Kochsalz genauer auf die Art seiner einzelnen Verunreinigungen prüfen, so verfährt man mit einer wässrigen Lösung desselben nach dem gewöhnlichen analytischen Gange.

12. Gewürze.

Eine Verfälschung kommt vorzüglich bei gepulverten oder gemahlenen Gewürzen vor und ist überhaupt in vielen Fällen nur bei solchen möglich. Verwendet werden zu solchen Fälschungen die verschiedensten Dinge, deren Farbe mit derjenigen des zu fälschenden Objectes übereinstimmt, es ist daher auch gar nicht möglich, sie alle anzuführen. Besonders zu erwähnen wäre die Fälschung mit schon extrahirten Gewürzen.

Mit Fälschungsmitteln für die gebräuchlichsten Gewürze, wie Pfeffer und Zimmt, wird in Deutschland ein schwunghafter Handel betrieben. Sie werden auch in grossen Mengen exportirt. Ein am hiesigen Hauptzollamte detenirtes »Pfeffersurrogat« bestand aus entfettetem Palmkernmehl, mit einem schwarzen, torfartigen Pulver gemischt. Das »Zimmtsurrogat« war mit Ocker gemengtes Palmkernmehl.

Sehr gute Dienste leistet bei der Prüfung gefälschter Gewürze das Schlämmen derselben mit Wasser; es gelingt so gewöhnlich, das Pulver mechanisch in seine Bestandtheile zu zerlegen, da diese von ungleichem spec. Gewichte sind.

Die fernere Untersuchung ist hauptsächlich eine mikroskopische

und wird nur dann einigermassen sichere Resultate geben, wenn man das zu prüfende Gewürz mit zweifellos reinen Materialien vergleicht.

Die chemische Untersuchung [1]) beschränkt sich auf die Bestimmung der Menge des alkoholischen Auszugs und des Aschengehalts. In anderen Fällen wird man auch die Gegenwart, wohl auch die Menge irgend eines charakteristischen Bestandtheiles (z. B. das Vanillin in der Vanille) und des ätherischen Oeles zu bestimmen suchen. Mitunter können Reactionen Anhaltspunkte bieten, die man mit den Farbstoffen der Gewürze vornimmt.

Zur Bestimmung des alkoholischen Extractes werden 5—6 Grm. der lufttrockenen Substanz mit 90procentigem Alkohol extrahirt, der Rückstand von Alkohol befreit, und nach mindestens 1stündigem Stehen an der Luft, gewogen. Die Differenz wird als Extractmenge berechnet.

Die Bestimmung der Asche geschieht mit 1—2 Grm. Substanz.

Pfeffer. Alkoholischer Extract 21—26 Procent, Asche 3—5, höchstens 6 Procent. Piperingehalt 5—8 Procent. Zur Bestimmung des Piperin mischt man nach Cazeneuve und Caillol 10 Grm. gepulverten Pfeffers mit seinem zweifachen Gewichte gelöschten Kalkes und mit Wasser, bis ein dünner Brei entsteht; das Gemenge erhitzt man ¼ Stunde zum Sieden. Dann wird im Wasserbade eingetrocknet und das zerriebene trockene Pulver mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten (in einer tarirten Schale) schwachgelblich gefärbte Piperinkrystalle zurückbleiben, die man direct wägen kann.

Paprika (Cayennepfeffer) enthält nur 1—2 Procent Asche. Unter dem Mikroskope sieht man bei Zusatz eines Tropfen Wassers rothgefärbte Oeltröpfchen, die besonders bei reifem, intensiv rothem (Rosen-) Paprika reichlich vorhanden sind. Bei weniger reifem, der dann gewöhnlich bräunlichgelb gefärbt ist, sind sie seltener und meist schwach gefärbt.

Zimmt. Alkohol. Extract 23—29 Procent. Asche höchstens 4,5 Procent. Charakteristisch ist der hohe Mangangehalt der Asche.

---

[1]) Im Wesentlichen nach Hilger (Handb. der Gewerbekrankheiten, Leipzig 1882, 270 ff., herausgeg. von Pettenkofer u. Ziemssen), sowie nach einem kritischen Referat über diese Arbeit in der Pharmac. Centralhalle (1883, Nr. 1—2).

Man pflegt dem Zimmt häufig Mandelkleie zuzusetzen, angeblich um das Stäuben beim Stossen zu vermeiden.

Gewürznelken. Alkohol. Extract 32—50 Procent. Aetherisches Oel 9—21 Procent. (Letzteres wird durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Das Destillat mit Aether geschüttelt, der Aether abgedunstet und der Rückstand gewogen.) Asche 4—5, höchstens 6 Procent.

Nelkenpfeffer (Piment). Alkohol. Extract 28—40 Procent. Asche 2,5—5 Procent.

Muskatnüsse. Alkohol. Extract 32—37 Procent. (Schwefelkohlenstoff extrahirt 30—40 Procent.) Asche höchstens 4 Procent.

Muskatblüthe. Alkohol. Extract 35—45 Procent. Asche 2 Procent.

Vanille. Asche 4—5 Procent. Vanillin nach Haarmann und Tiemann 1.69—2.75, also durchschnittlich etwa 2 Procent.

Man bestimmt das Vanillin nach Haarmann und Tiemann wie folgt:

30—50 Grm. feinzerschnittener Vanilleschoten werden wiederholt mit Aether extrahirt (1—1½ Liter), der dann bis auf 150 bis 200 Ccm. abdestillirt wird. Der Rückstand wird mit 200 Ccm. eines Gemisches von gleichen Theilen Wasser und einer nahezu gesättigten Lösung von saurem schwefelsaurem Natron, mit welchem sich das Vanillin als Aldehyd verbindet, versetzt, und gut durchgeschüttelt. Man trennt die ätherische Lösung von der wässrigen durch einen Scheidetrichter, schüttelt erstere nochmals mit 50 Ccm. Wasser und ebensoviel Natriumhydrosulfitlösung und trennt wieder durch den Scheidetrichter. Die vereinigten wässrigen Lösungen, welche alles Vanillin enthalten, werden zur Reinigung nochmals mit Aether geschüttelt und dann vorsichtig mit einer verdünnten Schwefelsäure (9 Vol. Wasser und 3 Vol. conc. Schwefelsäure; auf je 100 Ccm. der verwendeten Hydrosulfitlösung braucht man 150 Ccm. dieser Schwefelsäure). Die letzten Antheile der bei dieser Operation sich entwickelnden schwefligen Säure treibt man durch Wasserdämpfe aus. Das auf solche Weise frei gemachte Vanillin wird durch 3—4maliges Ausschütteln mit je 100 Ccm. Aether der wässrigen Lösung entgegen, der Aether bis auf einen geringen Rest abdestillirt und dieser auf einem tarirten Uhrglase bei 15—20° C. vollkommen verdunstet, wobei das Vanillin auskrystallisirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten

Gewicht gewogen werden kann. Der Schmelzpunkt des Vanillin liegt bei 81° C.

Safran. Der Aschengehalt kann bis 10 Procent betragen. Mit concentrirter Schwefelsäure in einem Porcellanschälchen betupft wird er blau; die Schwefelsäure selbst färbt sich prächtig blauviolett.

Ingwer. Alkohol. Extract 24—28 Procent. Asche höchstens 6 Procent.

13. Kaffee.

Chemische Charakteristik.

Die Kaffeebohnen sind die Samen des Kaffeebaumes. Sie kommen unter den Namen der verschiedenen Gegenden, in denen sie wachsen, in den Handel. Die Kaffeebohne besteht aus einem Eiweisskörper, Caffein, Gerbsäure, Zucker, Dextrin, Fett, ätherischem Oel, Cellulose, Wasser und anorganischen Salzen. Die guten Sorten sind grün oder gelblich gefärbt.

Chemische Untersuchung.

Der Kaffee wird verfälscht und verunreinigt, theils um demselben eine schönere Farbe zu verleihen, theils um sein Gewicht zu vermehren. Man färbt den Kaffee bläulichgrün, grün oder gelb, mit Indigo, Berlinerblau, Grünspan, Curcuma, chromsaurem Blei, es können auch Färbungen mit Eisen- und Kupfervitriol vorkommen. Man erkennt eine Färbung mit Indigo, indem man einige Gramme der gestossenen Kaffeebohnen in einem Kölbchen mit Chloroform schüttelt. Das Chloroform nimmt den Indigo auf und färbt sich blau. Wird der Chloroformauszug verdunstet und der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, so findet Entfärbung statt.

Eine Färbung mit Berlinerblau wird nachgewiesen, indem man einige Gramme der gestossenen Bohnen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali digerirt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert; entsteht ein blauer Niederschlag, oder setzt sich ein solcher nach einiger Zeit ab, so ist Berlinerblau nachgewiesen. Eine Färbung mit Curcuma erkennt man daran, dass die gelben Bohnen durch Alkalien braun gefärbt werden. Chromgelb (chromsaures Bleioxyd) löst sich in Kalilauge. Die kalische Lösung mit Schwefelwasserstoff

versetzt wird schwarz von Schwefelblei. Die übrigen metallischen Farbstoffe ermittelt man, indem man die gestossenen Kaffeebohnen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser auskocht, filtrirt und das Filtrat nach dem qualitativen analytischen Schema untersucht. Geringe Sorten, oder durch Havarie geschädigter Kaffee, werden nach Wittstein auch in der Weise gefärbt, dass man die Bohnen mit Bleikugeln in Fässern rollt. Zieht man die Bohnen mit verd. Salpetersäure aus, so lässt sich in diesem Auszug das Blei leicht nachweisen.

Um das Gewicht des Kaffee's zu vermehren, werden demselben ausser den sogenannten Kaffeesurrogaten, Mehl und ähnlichen Körpern, auch anorganische, wie Thon, Sand, Steinchen etc. beigemischt. Man erkennt solche Zusätze leicht, wenn man den gebrannten und gemahlenen Kaffee in ein Glas kalten Wassers schüttet und einige Minuten umrührt, die Kaffeepartikelchen steigen an die Oberfläche des Wassers, die Verunreinigungen sinken zu Boden und färben zugleich (wie die Cichorie und sog. Feigenkaffee) das Wasser sehr stark. Reiner gemahlener Kaffee bleibt sehr lang auf der Oberfläche des Wassers, wird er eingerührt, so steigt er alsbald wieder auf und ertheilt dem Wasser nur eine schwache bräunlichgelbe Färbung. Waren die Kaffeebohnen vor dem Brennen mit Eiweiss oder Zuckerlösung begossen worden, was häufig geschieht, um ihnen den beliebten Glanz zu geben, so kann die Färbung des Wassers allerdings eine intensivere werden, doch nie so stark und rothbraun wie bei Kaffeesurrogaten.

Heisser, wässriger Kaffeeaufguss giebt nach dem Verdampfen einen, auch mehrere Tage lang trocken anzufühlenden Rückstand, der circa 2 Procent der angewandten Kaffeemenge beträgt.

Guter Kaffee hinterlässt beim Einäschern höchstens 3,5 Procent Asche (Wittstein).

Zur Einhüllung des Cichorienkaffees werden manchmal gefärbte Papiere (rothe, grüne) verwendet. Man hat bei rothen auf Blei (Mennige), bei grünen auf Arsen (Schweinfurtergrün) zu prüfen. Man kocht das verdächtige Papier in einer Porcellanschale mit verdünnter Salpetersäure aus, filtrirt, verdampft das Filtrat am Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und prüft nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema auf Blei und Arsen.

Nachweis und Bestimmung des Coffein. Es dürfte wohl selten eine so weit getriebene Fälschung vorkommen, dass der

für Kaffee ausgegebene Körper gar keinen Kaffee enthält, doch ist mir ein Fall bekannt, wo unter dem Namen »inländischer Kaffee« mit Lupinenkörnern ein schwunghafter Handel begonnen wurde.

In solchen Fällen, namentlich wenn man es mit schon gerösteten und gemahlenen Stoffen zu thun hat, ist die Prüfung auf Coffein vorzunehmen. Zu diesem Zwecke werden 15—20 Grm. der gepulverten Masse unter Zusatz von gebrannter Magnesia mehrere Male mit 150—200 Ccm. Wasser ausgekocht. Die colirte Lösung wird am Wasserbade bis fast zur Syrupconsistenz eingeengt, hierauf noch so viel Magnesia zugegeben, dass deutlich alkalische Reaction eintritt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird fein gepulvert und so lange mit Benzol ausgezogen, so lange dasselbe noch etwas aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Benzols erscheint das Coffein in seideglänzenden Nadeln, von bitterem Geschmack. In einem an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt, sublimirt es ohne Zersetzung.

14. Thee.

Chemische Charakteristik.

Der Thee (getrocknete Blätter des Theestrauchs) kommt als brauner oder schwarzer und als grüner in den Handel. Jede dieser zwei Hauptsorten enthält noch eine grosse Menge Unterabtheilungen. Die chemischen Bestandtheile des Thees sind der Hauptsache nach: Gummi, Gerbstoff, das mit dem Coffein identische Thein, ätherische Oele und Extractivstoffe. Die grünen Theesorten sind reicher an Tannin als die braunen und schwarzen.

Chemische Untersuchung.

Verfälschungen und Verunreinigungen des Thees mit Blättern anderer Pflanzen kommen häufig vor. Auch mannigfache Zusätze von tanninhaltigen fremden Blättern sind nicht selten. Derartige Fälschungen können erkannt werden, wenn man die in Wasser eingeweichten Blätter ausbreitet und deren Form, Aderverlauf, Zahnung etc. mit ächten Theeblättern vergleicht. Die quantitative Bestimmung des Theins (Coffeins) kann zur Entscheidung wenig bei-

tragen, da der Werth einer Theesorte dem Theingehalte nicht proportional ist. Sollte jedoch eine Theesorte weniger als 1 Procent Thein enthalten, so ist eine Fälschung anzunehmen. Die Bestimmung des Theins (Coffeins) wird wie bei Kaffee vorgenommen.

Zum Nachweis einer Verfälschung kann auch eine Aschebestimmung dienen. Die Aschenmenge darf höchstens 6.4 Procent betragen. Die für unsere Zwecke besonders hervorzuhebenden Verfälschungen sind die verschiedenen giftigen Färbemittel, um nachgemachten Thee grün zu färben. Färbungen mit Kupfersalzen oder mit dem sogenannten Mineralgrün (eine Mischung von chromsaurem Bleioxyd (Chromgelb) mit Berlinerblau) sind beobachtet worden. Dieses letztere (das Mineralgrün) wird auf folgende Weise erkannt. Man bindet eine Portion der verdächtigen Blätter in einen feinen Leinwandlappen und knetet in einer Porcellanschale unter Wasser sorgfältig aus. Das Wasser bringt man nun in ein schmales Cylinderglas, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit vorsichtig ab, giesst auf den Bodensatz wieder frisches Wasser und giesst nach dem Absitzen wieder ab. Der Bodensatz wird nun in der Wärme mit etwas Ammoniak digerirt, hierauf filtrirt. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisirt und mit Eisenchlorid versetzt. Blauer Niederschlag oder blaue Trübung lässt die Einmengung von Berlinerblau erkennen. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand wird in Kalilauge gelöst. War derselbe chromsaures Blei, so giebt die kalische Lösung mit Schwefelwasserstoff eine schwarze Fällung.

Andere metallische Verunreinigungen werden wie diejenigen des Kaffees nachgewiesen.

15. Chocolade, Cacao.

Chemische Charakteristik.

Die Chocolade ist ein Gemisch aus fein zertheilten, gerösteten und geschälten Cacaobohnen, Zucker und Gewürzen. Die Cacaobohnen selbst sind die Samen des Cacaobaumes, bestehen aus einem geruchlosen fetten Oel, Stärke, Schleim, einem rothen oder violetten Farbstoff und dem Theobromin. Die Chocolade wird mit kleinen Mengen verschiedener Gewürze, mit Zimmt, Gewürznelken, Vanille etc. gemischt und heisst demnach im Handel Gewürzchocolade, Vanillechocolade etc.

Chemische Untersuchung.

Die Chocolade wird mannigfach verfälscht; häufige Zusätze sind die verschiedensten Mehlsorten, geröstet oder nicht geröstet, ferner geröstete Eicheln, Kastanien, zerriebene Weinbeerkerne, Wallnüsse etc.; ferner Ziegelmehl, Thon, Zinnober und Mennige. Als zufällige Verunreinigungen kommen vor: Kupfer, Messing, Eisen als metallische Pulver, sie rühren von den Apparaten her, in denen die Chocolade bereitet wurde.

Um die anorganischen Verfälschungsmittel und Verunreinigungen nachzuweisen, zerreibt man (auf einem Reibeisen) eine Portion der fraglichen Chocolade, weicht sie in einem Becherglase mit kaltem Wasser auf, giebt dann noch mehr kaltes Wasser hinzu, rührt häufig um und lässt dann ruhig absitzen. Vom (bei verfälschter Chocolade reichlichen) Bodensatz wird die oben stehende Flüssigkeit abgegossen, dann noch einige Male gewaschen und nach dem gewöhnlichen analytischen Schema, auf anorganische Bestandtheile geprüft. Sollten in den Waschwässern auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbarium, sowie von oxalsaurem Ammoniak starke Niederschläge entstehen, so war Gyps zugegen.

Zum Nachweis der anorganischen Beimengungen kann man auch die zerriebene Chocolade in einem Platinschälchen einäschern, die Asche in Salz- oder Salpetersäure lösen, filtriren und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Gang untersuchen.

Die Aschenmenge soll nicht mehr als 2 Procent betragen.

Ein Zusatz stärkemehlhältiger Substanzen giebt sich zu erkennen, wenn man die Chocolade mit Wasser auszieht, filtrirt und zum Filtrate Jodlösung giebt (blaue Färbung). Die Stärke der Cacaobohnen wird bei dieser Behandlung nicht extrahirt.

16. Essig.

Chemische Charakteristik.

Der Essig ist eine Lösung von Essigsäure in Wasser. Der stärkste Essig — Essigsprit — enthält etwa 8—10 Procent Essigsäure, Weinessig 5—6, die übrigen Essigarten 3—5 Procent. Die Essigsorten werden je nach dem Materiale, aus dem sie durch

Gährung gewonnen wurden, verschieden benannt, z. B. Weinessig, Branntweinessig, Obst-, Bieressig etc. Eine Art von Essig, der Holzessig, wird durch trockene Destillation des Holzes erzeugt. — Von den genannten Muttersubstanzen rühren auch die verschiedenen Beimengungen der Essigsorten her, verschiedene organische Säuren, Weinsäure (im Weinessig), Aepfelsäure (im Obstessig), Farbstoffe und Aetherarten. — Ungefärbte Essigsorten, z. B. Branntweinessig, werden häufig mit Caramel gefärbt.

Chemische Untersuchung.

Zur Verfälschung des Essigs werden verschiedene wohlfeile Mineralsäuren, Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, sowie scharfe organische Säuren, Wein- und Kleesäure (Oxalsäure), verwendet. — Man versucht auch manchmal, den geringen Gehalt des Essigs an Essigsäure durch Zusatz gewisser scharfer vegetabilischer Stoffe, wie Seidelbast, Ingwer, Pfeffer, Senf u. s. w., zu verdecken.

Zufällige Verunreinigungen rühren von der Bereitung oder Aufbewahrung des Essigs in metallenen Gefässen her und so kann der Essig Kupfer, Blei und Zink enthalten.

Freie Salz- oder Salpetersäure weist man am besten nach, wenn man etwa einen Liter des fraglichen Essigs der fractionirten Destillation (s. das Capitel über Destillation im allgemeinen Theil) unterwirft. Man destillirt erst die Hälfte der ganzen Flüssigkeit ab, wechselt dann die Vorlage, destillirt wieder etwa 250 Ccm. ab, wechselt wieder und destillirt hierauf den Rest etwa 200 Ccm. Die zwei letzten Partien enthalten dann schon so viel Salz- oder Salpetersäure, dass man sie ohne weiteres mit Silberlösung oder Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure nachweisen kann. (S. Nachweis der Säuren [Salz- und Salpetersäure] im allgemeinen Theil, qualit. Analyse.)

Freie Schwefelsäure weist man nach, indem man den Essig bis fast zur Syrupdicke eindampft, diesen Rückstand mit dem dreifachen Volum Alkohol mischt, nach einer Stunde filtrirt, das Filtrat bis auf ein geringes Volum eindampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure und Chlorbarium auf Schwefelsäure prüft. Freie Schwefelsäure wird auch erkannt, indem man dem Essig etwas Rohrzucker zusetzt und hierauf eindampft. Der Rückstand wird sich bei Gegenwart von Schwefelsäure schwärzen.

Freie Weinsäure wird nachgewiesen, indem man einen halben bis einen Liter des fraglichen Essigs in einer geräumigen Porcellanschale bis auf $^1/_{10}$ seines Volums eindampft, den Rückstand mit dem dreifachen Volum (des Rückstands) 90procentigen Alkohols versetzt, einige Stunden stehen lässt und dann abfiltrirt. Das Filtrat, welches nun die freie Weinsäure enthält, wird mit einer Lösung von essigsaurem Kali versetzt, mit Essigsäure stark sauer gemacht und stehen gelassen. Die Weinsäure scheidet sich nun als saures weinsaures Kalium (Weinstein) krystallinisch aus.

Die freie Oxalsäure (Kleesäure, Zuckersäure des Handels) wird nachgewiesen, indem man den Essig mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Weisser Niederschlag oder weisse Trübung rührt von oxalsaurem Calcium her und erweist demnach die Gegenwart von Oxalsäure.

Scharfe vegetabilische Stoffe, wie Seidelbast, Ingwer, Pfeffer, Senf etc., werden erkannt, wenn man den Essig mit kohlensaurem Natron oder Kali genau neutralisirt, die Flüssigkeit dann am Wasserbade vollständig verdampft und dann den Geschmack des Rückstands prüft. War der Essig mit den genannten Stoffen verfälscht, so schmeckt der Rückstand brennend und scharf, im entgegengesetzten Falle mild salzig.

Die zufälligen Verunreinigungen (Blei, Kupfer, Zink) weist man nach, indem man den Essig mit etwas Salzsäure versetzt und dann ohne weiteres nach dem qualitativen Schema untersucht.

NB. Sollte der Essig stark gefärbt sein, so thut man gut, denselben zur Entfärbung, vor der eigentlichen Analyse, mit wenig Thierkohle zu digeriren. Man bringt zu diesem Zweck die Flüssigkeit an einen warmen Ort und fügt unter Umrühren messerspitzweise Thierkohle zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist. Hierauf filtrirt man, wäscht die Kohle mit warmem Wasser aus und verfährt weiter wie oben angegeben.

17. Wein.

Chemische Charakteristik.

Der Wein im engeren Sinne ist eine aus dem zuckerreichen Traubensafte und in letzter Linie aus dem Most durch geistige Gährung entstandene Flüssigkeit. Sie besteht aus Wasser, Weingeist

und anderen homologen Alkoholen, Aethern, ätherischen Oelen, Traubenzucker, Glycerin, Gummi und eiweissartigen Körpern, verschiedenen Pflanzensäuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure etc., Farbstoffen, anorganischen Salzen und Kohlensäure.

Im weiteren Sinne versteht man unter Wein auch die aus den verschiedenen Obstarten (Aepfeln, Birnen etc.) auf ähnliche Weise, durch geistige Gährung ihrer zuckerreichen Säfte, erhaltenen Flüssigkeiten. — Die Obstweine weichen in ihrer Zusammensetzung vielfach sowohl von den Traubenweinen als auch unter einander ab, je nach den Hauptbestandtheilen der Obstart, aus denen sie entstanden. — So z. B. enthält der Aepfelwein keine Weinsäure, dagegen aber viel Aepfelsäure.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung eines Weines kann in doppelter Absicht vorgenommen werden, einmal um zu entscheiden, ob derselbe der Gesundheit nachtheilige Zusätze erfahren hat, dann um zu ermitteln, ob der Wein sonst verfälscht wurde, oder ob überhaupt ein Natur- oder Kunstproduct (Kunstwein) vorliegt? Während nun die Beantwortung der ersten Frage gewöhnlich keine Schwierigkeiten bietet, sind diese bei der Beantwortung der zweiten häufig geradezu unüberwindlich, da man es bei geschickt, mit Sachkenntniss vorgenommenen Fälschungen, mit Producten zu thun hat, deren Bestandtheile und Mischungsverhältnisse mit jenen von Naturweinen geradezu identisch sind. In anderen Fällen kann eine Identität der Bestandtheile zwar nicht behauptet werden, dann sind aber diese Bestandtheile häufig solcher Natur, dass unsere jetzigen chemischen Hülfsmittel nicht ausreichen, um eine Verschiedenheit zu constatiren. Es ist aber auch für die Folge nicht abzusehen, in welcher Weise eine Entwicklung unserer chemischen Kenntnisse zur Eruirung geschickt ausgeübter Fälschungen führen soll, da doch alle von der analytischen Chemie constatirten Thatsachen auch zur Kenntniss der Fälscher gelangen werden und man voraussetzen kann, dass es gerade diese sind, welche am meisten bestrebt sein werden, diese Fortschritte in Evidenz zu halten.

Wir müssen also von vorn herein darüber im Klaren sein, dass eine jede neuentdeckte oinochemische Thatsache dem Fälscher zugleich ein Mittel ist, sein Kunstproduct noch täuschender zu ge-

stalten, und dass es uns wohl gelingen dürfte, dem einen oder anderen kleinen Pfuscher hie und da auf die Finger zu klopfen, dass wir aber auf einen Kampf mit dem sachverständigen Fälscher verzichten müssen.

Wenden wir uns zunächst zu den in hygienischer Beziehung wichtigen Verunreinigungen.

Grössere, schon durch den Geruch kenntliche Mengen schwefliger Säure machen den Wein gesundheitsschädlich, so lange bis die schweflige Säure zum grossen Theil durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt wird. Geringe Mengen schwefliger Säure scheinen keine nachtheiligen Wirkungen zu üben und sind auch wohl nicht zu beanstanden, da ein Zusatz von schwefliger Säure das sogenannte Schwefeln der Weine[1]) ein sehr wichtiges und fast überall gebräuchliches Mittel der Kellerwirthschaft bildet.

Der Nachweis der schwefligen Säure geschieht nach folgenden Methoden[2]).

1. Es werden vom Weine 15—20 Ccm. abdestillirt. Zu dem mit gleich viel Wasser verdünnten Destillat werden einige Tropfen Jodsäurelösung gegeben und dann mit einigen Tropfen Chloroform geschüttelt. Wenn die Flüssigkeit schweflige Säure enthält, so färbt sich das Chloroform vom frei gewordenen Jod violett. War die Menge der schwefligen Säure nur einigermassen beträchtlich, so färbt sich die Flüssigkeit gleich bei Zusatz von Jodsäure gelblich braun.

Manchmal genügt es gleich, den Wein mit Jodsäure zu versetzen und mit Chloroform zu schütteln. Wenn die Menge der schwefligen Säure nicht ausserordentlich gering ist, gelingt die Reaction auch so.

2. Der Wein wird vorsichtig in ein Kölbchen destillirt (bis zur Entfernung des Alkohols, wenn die Untersuchung eine quantitative sein soll)[3]). Zu dem mit Wasser verdünnten Destillat geben wir

---

[1]) Man setzt die schweflige Säure entweder als solche zu, oder man erzeugt sie durch Verbrennen von Schwefel in den Weinfässern.

[2]) Liebermann, Berl. Ber. XV, 439.

[3]) Es ist leicht zu erkennen, ob noch Alkohol überdestillirt, an den Ringen (Schlieren), welche am Halse der Retorte zu sehen sind und welche die Franzosen „larmes“ nennen. Zur quantitativen Bestimmung

etwas Salzsäure und Chlorbaryum, um uns davon zu überzeugen, ob aus der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nichts übergespritzt ist. Bleibt die Flüssigkeit klar, so versetzen wir sie mit etwas concentrirter Salpetersäure und erwärmen schwach im verkorkten Kölbchen. War die Menge der schwefligen Säure nur irgend beträchtlich, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich; war sie sehr gering, so tritt die Trübung nach kürzerem oder längerem Stehen ein.

3. Zum Nachweis der schwefligen Säure im Weine verwenden Viele die bekannte Reaction von Fordos und Gélis. Es ist bei Anwendung derselben räthlich statt Zink- und Salzsäure, wie das beim Hopfen empfohlen wird, Natriumamalgam und Salzsäure zu verwenden, weil das Zink häufig schwefelhaltig ist. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff kann wie gebräuchlich mit Blei- oder Silberpapier, die sich hiebei schwärzen, nachgewiesen werden, oder aber so, dass der Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung von Nitroprussidnatrium geleitet wird. Die sich bildenden violetten Wölkchen lassen den Schwefelwasserstoff erkennen.

Bei allen obengenannten Proben ist es nothwendig, sich daran zu erinnern, dass auch der Schwefelwasserstoff sämmtliche Reactionen giebt; wir müssen uns daher von dessen Abwesenheit immer überzeugen, da der Wein manchmal Schwefelwasserstoff enthält. Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs genügt es, das Destillat in alkalische Nitroprussidnatriumlösung zu giessen. Hat indessen die erste Probe mit Jodsäure ein negatives Resultat gegeben, so können wir sicher sein, dass keines von beiden (schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff) zugegen ist.

Besonders zu erwähnen ist eine mögliche Verunreinigung des

---

muss natürlich eine gewogene oder gemessene Menge Weins verwendet werden. Das Destillat, welches den Niederschlag von schwefelsaurem Barium enthält, wird mit Wasser versetzt, bis zur Verjagung des Alkohols erhitzt und nach 12stündigem Stehen durch ein Filter, dessen Aschengehalt bekannt ist, filtrirt. Der Niederschlag wird mit anfangs heissem Wasser so lange gewaschen, bis das abfliessende Wasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr giebt, dann getrocknet, in einen tarirten Tiegel gebracht, Filter und Niederschlag gesondert eingeäschert und gewogen. Nach Abzug der Tara des Tiegels und der Filterasche resultirt das Gewicht des gewonnenen schwefelsauren Baryts. 1 Theil Bariumsulfat entsprechen 0.2746 Theilen schwefliger Säure.

Weines mit Arsenik. Dieselbe kann statthaben, wenn zum Schwefeln der Weine arsenhaltiger Schwefel benutzt wird oder wenn das Gefäss, in welchem der Wein aufbewahrt wird, früher mit Bleischrot (der immer etwas Arsen enthält) gereinigt wurde. Verunreinigungen und Verfälschungen mit Blei, ferner Kupfer, Zinn und Zink sind auch beobachtet worden. — Besonders häufig war früher die Verfälschung mit Blei. Blei wurde verwendet, um die überschüssige Säure des Weines abzustumpfen oder geradezu, um durch Zusatz von Bleizucker demselben einen süsslichen Geschmack zu ertheilen. — Zufällige Verunreinigung mit Blei kann durch Reinigung der Gefässe mit Bleischrot stattfinden.

Man weist die anorganischen Verunreinigungen im Weine nach, indem man denselben bis auf sein halbes Volum am Wasserbade eindampft und die (nöthigenfalls durch Thierkohle entfärbte [1]) wässrige Flüssigkeit nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema prüft. Specielles über Gyps und Alaun s. unten.

Einen Zusatz von Salicylsäure weist man nach, indem man 100—200 Ccm. Wein bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt, einige Tropfen Weinsäure zusetzt und mit Aether schüttelt. Der abgegossene oder mit dem Scheidetrichter gesonderte Aether wird verdunstet und der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser und Eisenchlorid versetzt. Entsteht so violette Färbung, so war Salicylsäure zugegen.

Kranke Weine. Die übermässige Säure (Essigsäure) mancher Weine wird häufig bedingt durch Mycoderma aceti, einem Pilz, der im Alkohol die Essiggährung bewirkt.

Bittere Weine verdanken ihre Bitterkeit häufig einer Algé, welche aus knotigen, verästelten krummen Fäden besteht; man findet in deren Gesellschaft kleine kugelige Körperchen. — Die mikroskopische Untersuchung eines bitteren Weines kann demnach oft entscheiden, ob der Verdacht etwa eines absichtlich zugesetzten bitteren giftigen Alkaloids gerechtfertigt sei oder nicht.

Umgeschlagene Weine verdanken ihre Trübung der Gegenwart eines Pilzes. Dieser bildet unter dem Mikroskop fadenförmige Gebilde von 3—5 Mikromill. Länge und 1—1½ Mikromill. Durchmesser.

Fadenziehende, sogenannte lange Weine entstehen in Folge

---

[1]) Siehe Essig.

der Bildung eines besonderen Fermentes, welches aus zu Schnüren aneinandergereihten Kügelchen besteht.

Milchsäure und Buttersäure sind auch Producte bestimmter Pilze. Besonders die Milchsäure macht den Wein, schon in relativ geringer Menge vorhanden, unangenehm. (Zickende Weine.)

Nachweis künstlicher Weinfärbungen.

Rothweine. Besondere Beachtung verdient die künstliche Färbung der Weine als eine der häufigsten Fälschungsarten. Vor allen sind es die Anilinfarben, auf die man sein Augenmerk zu richten hat. Ist auch ihre Bedeutung als gesundheitsschädliche Agentien vielfach übertrieben worden, so lässt sich andererseits ihre Anwesenheit schon darum nicht ignoriren, weil man bei einer zu milden Praxis, bei welcher eine Spur von Fuchsin z. B. unbeanstandet durchschlüpfen würde, durchaus nicht bestimmen könnte, ob derartige Zusätze nicht wirklich bis zu einer Gefahr bringenden Höhe getrieben würden [1]). Die Verwendung der Anilinfarben bietet übrigens dem Chemiker eine bequeme Handhabe Fälschungen nachzuweisen und von diesem Gesichtspunkte wäre es wohl jedem Chemiker sehr erwünscht, wenn die Fälschungen ausschliesslich mit Anilinfarbstoffen vorgenommen würden!

Der gebräuchlichste Anilinfarbstoff zum Färben von Rothweinen war früher das Fuchsin. Der grosse Lärm, den die Entdeckung einiger Fälle in den letzten Jahren in ganz Europa hervorgerufen, sowie zahlreiche Regierungsmassregeln, welche sich gegen die Färbung mit Fuchsin kehrten, haben bewirkt, dass das Fuchsin als Weinfärbemittel fast ganz verlassen wurde, so dass mir in den letzten zwei Jahren trotz des grossen mir zur Verfügung stehenden Materials nur ein einziger derartiger Fall vorgekommen ist. — Hingegen haben andere Anilinfarbstoffe als Rothweincouleurs Verbreitung gefunden, so das rosanalinsulfosaure Natrium und das Methylviolett. Letzteres kommt nach meinen Erfahrungen ge-

---

[1]) Es ist noch immer nicht entschieden, ob die Anilinfarben an und für sich giftig sind oder ob sie ihre schädliche Eigenschaft gewissen von der Fabrication herrührenden Beimengungen, wie Quecksilber, Arsen, Anilin oder Pikrinsäure, verdanken.

mengt mit einem braunen Farbstoff, gewöhnlich Caramel, in den Handel, mit dem es eine schöne tiefrothe Farbe, mit einem Stich ins Violette giebt und ein ausserordentliches Färbevermögen besitzt.

Unter schädlichen Farbstoffen versteht man jetzt in der Regel nur die Anilinfarbstoffe und lässt die Pflanzenfarbstoffe im Allgemeinen als unschädliche gelten. Man hat jedoch alle Ursache mit der Unschädlichkeitserklärung auch bei den letzteren zurückhaltend zu sein, da man gar nicht voraussagen kann, ob nicht einmal der gefärbte Extract irgend einer giftigen Pflanze zur Verwendung gelangt, die uns bisher unbekannt war. — Es ist also gerathen, jeden Wein, abgesehen von der offenbaren Fälschung, auch in hygienischer Beziehung für verdächtig zu halten, in welchem ein nicht näher bestimmbarer, fremder Farbstoff nachgewiesen werden kann. Leider gelingt dies nur in den wenigsten Fällen mit voller Sicherheit und es giebt rothe Pflanzenfarbstoffe, ja die Mehrzahl der zur künstlichen Weinfärbung verwendeten gehört dazu, von denen ich sagen muss, dass ihre Unterscheidung von natürlichen Rothweinfarbstoffen zu den Unmöglichkeiten gehört, weil manche mit diesen geradezu identisch zu sein scheinen. Es giebt auch verschiedene natürliche Rothweinfarbstoffe und schon darum können Reactionen, welche sich auf eine bestimmte Rothweinsorte beziehen, auf keine allgemeine Gültigkeit Anspruch machen.

Am schwierigsten gestalten sich die Fälle, bei denen man es mit Gemischen pflanzlicher Pigmente zu thun hat und diess sind wohl die häufigsten, da man die Farbstoffe gewöhnlich behufs Verstärkung der Farbe des Rothweins zusetzt und die Fälle seltener sind, in denen direct weisser Wein zu rothem gemacht wurde.

Ich will in Folgendem skizziren, wie ich bei der Untersuchung von Rothweinen vorzugehen pflege und glaube, dass diese systematische Prüfungsmethode Vielen gute Dienste leisten wird. Die Methoden zum exacten Nachweis von Fuchsin und andern Theerfarben, wenn selbe auch nur in sehr geringen Mengen vorhanden sind, folgt weiter unten.

1. Man schüttelt zunächst den zu prüfenden Wein und beobachtet die Farbe des Schaumes. Intensiv rother Schaum, namentlich wenn derselbe auch einen Stich ins Violette zeigt, ist

immer verdächtig; ausgenommen sind hier die sehr dunklen, südlichen (sicilianischen, dalmatinischen) Rothweine, deren Farbstoff diese Eigenthümlichkeit zeigt.

2. Man entnimmt der Weinprobe mit einem Glasstab einen grossen Tropfen und bringt denselben auf ein Stück Kreide. Bei natürlichem Rothwein verblasst der Fleck sehr bald und zeigt nur eine schwache, grünlich-violette Farbe. Bei künstlicher Färbung bleibt der Fleck lange ziemlich intensiv roth oder braun gefärbt oder intensiv violett, wenn zur Fälschung ein violetter Farbstoff verwendet wurde.

3. Man versetzt eine Probe Wein in einem Reagensglase mit dem gleichen Volum Bleiessig, schüttelt durch und filtrirt in eine zweite Eprouvette. Ist das Filtrat farblos, so sind keine grösseren Mengen eines Theerfarbstoffs (Fuchsin etc.) zugegen, wohl können aber andere pflanzliche oder thierische Pigmente vorhanden sein.

Nach Beendigung dieser Vorprüfungen werden 100—200 Ccm. Wein durch Verdunsten in einer Schale am Wasserbade von der grössten Menge Alkohols befreit. Man bringt dann eine Probe der Flüssigkeit in eine Eprouvette, giebt etwa ein Drittel gesättigte Alaunlösung dazu, dann ebensoviel Amylalkohol, schüttelt sanft durch und lässt den Amylalkohol in die Höhe steigen.

1. Der Amylalkohol färbt sich beträchtlich[1]): Der Wein enthält dann entweder einen Theerfarbstoff oder Orseille oder Alkanna. Zur Unterscheidung nimmt man eine neue Probe der Flüssigkeit, versetzt mit einem Ueberschuss von Bleiessig und filtrirt. Ist das Filtrat farblos, so enthielt der Wein Orseille oder Alkanna. Um zu entscheiden, welches von Beiden, wird eine neue Probe wieder mit Amylalkohol geschüttelt und dann Kali zugegeben; war Alkanna zugegen, so färbt sich die ursprünglich rothe Flüssigkeit prächtig blau, bei Gegenwart von Orseille bekommt sie nur einen Stich ins Violette. Die Unterscheidung der einzelnen Theerfarbstoffe, die durch Bleiessig nicht gefällt werden, s. im Capitel »Farben«.

2. Der Amylalkohol hat sich nicht oder nur unbeträchtlich gefärbt: es können alsdann vorhanden sein

---

[1]) Wenig intensive, rosenrothe Färbung des Amylalkohols entsteht auch bei vielen, vielleicht den meisten Natur-Rothweinen.

Malvenfarbstoff
Heidelbeerfarbstoff
Himbeerfarbstoff
Hollerfarbstoff } schwierig oder nicht zu unterscheiden,
Rothe Rübenfarbstoff
Lackmusfarbstoff
Natürlicher Weinfarbstoff
Hämatoxylin,
Carmin,
Kermes,
Fernambuk,
Indigo.

Man nimmt eine neue Probe der Flüssigkeit, giebt etwas schwefelsaures Kali und Chlorbarium hinzu; bei Gegenwart von Indigo entsteht ein deutlich violett- oder blaurother Niederschlag. Ueber den spectroskopischen Nachweis von Indigo s. unter »Farben«.

Bei Gegenwart von Hämatoxylin wird eine Probe der ursprünglichen Flüssigkeit mit Kalilauge prächtig violett.

Man versetzt eine neue Probe des Weins mit Ammoniak im Ueberschuss, wird die Flüssigkeit grünlich oder braungrün, so ist entweder natürlicher Rothweinfarbstoff oder ein diesem sehr ähnlicher zugegen; wird sie rothbraun, so enthält der Wein entweder Carmin, Kermes oder Fernambuk. Zur Unterscheidung bringt man in ein weisses Porcellanschälchen etwas Wein, einen Alaunkrystall und ein Stückchen weisse Baumwolle. Man rührt um, lässt einige Minuten stehen und giesst die Flüssigkeit von der Baumwolle ab. Ist diese bräunlich gefärbt, so war Fernambuk zugegen, wenn röthlich Carmin oder Kermes, welche schwer zu unterscheiden sind. Bei Zusatz von Ammoniak wird jedoch die rothgefärbte Wolle bei Gegenwart von Kermes meist dunkler purpurfarben, während Carmin unverändert bleibt. Ueber den spectroskopischen Nachweis von Kermes und Carmin s. unter »Farben«.

Alle unter 2. aufgeführten Farbstoffe werden durch Bleiessig gefällt. Bei Gegenwart von Kermes, Carmin und Fernambuk ist der Niederschlag röthlich, bei den andern blau oder blaugrün, bei Naturrothwein meist blaugrün.

In Fällen, wo man es nicht mit Gemischen von natürlichem Weinfarbstoff und fremden Farbstoffen zu thun hat (seltene Fälle!), kann bei jüngeren Weinen noch folgende Probe empfohlen werden: 50 Ccm. Wein werden mit 6 Ccm. conc. Salpetersäure auf etwa 95° C. erwärmt. Verschwindet die Farbe innerhalb 5 Minuten, so war der Wein künstlich gefärbt. (Mulder, Cottini, Fantogini.)

Um auch geringere Mengen von Fuchsin oder diesem ähnliche Farbstoffe nachzuweisen, verfährt man wie folgt:

1. 200—300 Ccm. Wein werden am Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Man bringt die Flüssigkeit dann in einen verschliessbaren Kolben, fügt noch warm Ammoniak zu, dann etwa 50 Ccm. Aether und schüttelt einigemal sanft durch[1]). Der Aether wird, nachdem er in die Höhe gestiegen, in eine weisse Porcellanschale, mit der Vorsicht, vom Wein nichts mitfliessen zu lassen, abgegossen, der Wein nochmals mit Aether versetzt und die ganze Manipulation wiederholt. Die vereinigten Aetherauszüge werden am Wasserbade verdunstet oder aus einem Kolben abdestillirt. — Der Auszug färbt sich schon an der Luft rosenroth (Fuchsin) oder violett (Anilinviolett), noch rascher auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure. Die Färbung muss auf Zusatz von Ammoniak oder concentrirter Salzsäure verschwinden. — Man kann in die ätherische Lösung auch ein Stück weisser Baumwolle oder Seidenfäden legen und den Farbstoff auf diesen fixiren. Man betupft das so gefärbte Zeug mit Ammoniak oder Salzsäure, um die Entfärbung zu constatiren.

Bei der soeben geschilderten, mit einigen, von V. Wartha angegebenen Modificationen Falières-Ritter'schen Methode, kann Orseille oder Persio (identisch) zu Täuschungen Anlass geben. Der Aether ist hier jedoch schon beim Ausschütteln aus ammoniakalischer Lösung purpurviolett gefärbt, nicht farblos wie bei Fuchsin. — Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Farbstoff wird, falls er von Orseille herrührt (Orcein), durch Salzsäure und Ammon nicht entfärbt wie bei Fuchsin, sondern auf Zusatz von Salzsäure roth, beim Versetzen mit Ammoniak purpurviolett (Haas). Auch Alkannafarbstoff (Alkannin) kann unter denselben Bedingungen

---

[1]) Bei zu heftigem Schütteln entsteht eine Emulsion, die sich nur schwer wieder trennt.

in Aether übergehen, lässt sich aber vom Fuchsin durch dieselben Reactionen wie der Farbstoff von Orseille unterscheiden. S. über Alkanna auch oben.

2. Die meisten rothen, blauen und violetten Anilinfarben zeigen im Spectrum einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Frauenhoferischen Linien D und E. War der Zusatz von Farbstoff also nicht gar zu gering, so wird man eine derartige Fälschung entweder schon bei der Untersuchung des unveränderten Weines oder in der amylalkoholischen Lösung, die man durch Ausschütteln des zur Hälfte verdunsteten Weines mit Amylalkohol gewinnt, mit dem Spectroskop nachweisen können.

Weissweine. Auch Weissweine werden künstlich gefärbt. Eine solche Fälschung lässt sich zwar in vielen Fällen nachweisen, doch ist hier die Unterscheidung der einzelnen Farbstoffe noch schwieriger als bei Rothweinen.

Ein brauchbares Mittel, um die künstliche Färbung eines Weissweines zu erkennen, ist auch hier der Bleiessig. Man versetzt den Wein in einer Eprouvette mit dem gleichen Volum Bleiessig und filtrirt in eine zweite. Das Filtrat ist bei natürlichen Weissweinen nach meiner Erfahrung immer farblos, oder besitzt höchstens einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche. Ist das Filtrat gelb, so ist der Wein sicher künstlich gefärbt.

Versetzt man den von Alkohol befreiten Wein wie bei Rothweinen (s. oben) mit Alaun und Amylalkohol und schüttelt und bemerkt man, dass sich der Amylalkohol intensiv gelb färbt, so kann Safran, Curcuma oder ein Theerfarbstoff zugegen sein. Ob Curcuma, erkennt man, indem man in den Wein einen Streifen Filtrirpapier taucht und dann mit Kali betupft. Bei Gegenwart von Curcuma entsteht bräunliche Färbung.

Einen Zusatz von Pikrinsäure erkennt man, indem man in den Wein ein Stückchen weissen Seidenzeugs (oder Baumwolle) legt. Es wird intensiv gelb gefärbt. Die Farbe lässt sich nicht auswaschen.

War das Filtrat vom Bleiessigniederschlag gefärbt und hat der Amylalkohol nichts aufgenommen, so kann die Färbung etwa von Caramel (Zuckercouleur) herrühren. Der Wein wird in diesem Falle auch beim Filtriren durch Thierkohle nicht entfärbt. Schüttelt man einen mit Caramel gefärbten Wein mit einer Lösung von 1 Theil frischem Hühnereiweiss und 4 Theilen Wasser und filtrirt,

so wird das Filtrat gefärbt sein, während der natürliche Weinfarbstoff niedergeschlagen wird.

Weincouleurs. Zum künstlichen Färben der Weine werden sogenannte »Weincouleurs« in den Handel gebracht. Es sind das gewöhnlich zuckerhaltige Körper von Syrupconsistenz und enthalten entweder Pflanzen- oder häufiger Anilinfarben. Man untersucht sie nach den oben angegebenen Regeln.

Analyse des Weines.

Um beurtheilen zu können, ob ein Wein eine natürliche Zusammensetzung hat, bestimmt man gewöhnlich den Gehalt an Alkohol, Gesammtsäure (manchmal auch Weinsäure, Bernsteinsäure und flüchtige Säuren, Essigsäure gesondert), Extract, d. i. Summe der festen Bestandtheile und Asche. Ferner auch den Zucker, das Glycerin und einzelne Aschenbestandtheile, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.

Um sich aus den hiebei gewonnenen Resultaten ein Urtheil bilden zu können, ist es nothwendig, sowohl die Qualität des Weines, als auch dessen Herkunft, häufig auch den Jahrgang der Fechsung zu berücksichtigen. Gewöhnlicher Tischwein, Bratenwein, süsse oder mehr geistige Dessertweine sind so verschiedene Flüssigkeiten, und ihre Zusammensetzung wechselt so sehr nach den Gegenden, aus denen sie stammen, dass es unmöglich ist, hier Normalzahlen anzugeben. Das was bei dem Einen normal ist, kann bei dem Andern schon den Beweis einer Fälschung herstellen. — Es wird also Aufgabe desjenigen sein, welcher in solchen Dingen als Sachverständiger fungirt, sich über die Weine derjenigen Gegend, aus welcher der zu untersuchende Wein stammen soll, aus der oinologischen Literatur möglichst viele Daten zu sammeln. Ein Zusammentragen solcher Analysen gestattet der geringe Umfang dieses Buches nicht [1]). Die Bestimmung des spec. Gewichts geschieht am schnellsten mit gut gearbeiteten Aräometern.

Zur Bestimmung des Alkohols dienen zahlreiche, eigens zu diesem Zweck construirte Apparate, von denen als die zuver-

---

[1]) Eine Reihe von Weinanalysen findet man bei J. König, die menschl. Nahrungs- und Genussmittel.

lässigsten der Apparat von Salleron und der von Malligand angeführt werden sollen. Jedem dieser Apparate wird eine genaue Gebrauchsanweisung beigegeben, wesshalb wir auch auf eine detaillirtere Beschreibung verzichten. Man kann übrigens den Alkoholgehalt ohne besondere Apparate auch auf folgende Weise bestimmen:

200 Ccm. Wein werden genau abgemessen und aus einer Retorte oder einem Kolben bis zur Hälfte oder drei Fünftel abdestillirt. Das Destillat bringt man durch Zusatz von destillirtem Wasser wieder auf das Volum von 200 Ccm., mischt gut durch, kühlt bis auf die Temperatur von 15° C. ab, bestimmt das spec. Gewicht mit Hülfe eines Aräometers, und liest an der beigegebenen Tabelle die dem gefundenen spec. Gewichte entsprechenden Volum- oder Gewichtsprocente Alkohol ab[1]).

---

[1]) Man berechnet gewöhnlich auf Volumprocente. Diese können auch nach folgender Formel auf Gewichtsprocente umgerechnet werden:

$$\text{Gewichtsprocent} = \frac{\text{Volumprocent} \times 0.7937}{\text{spec. Gew. des Weines.}}$$

Tabelle nach Gay-Lussac für die Normaltemperatur 15° C.

Volum-Procente.	Gewichts-Procente.	Specifisches Gewicht.	Volum-Procente.	Gewichts-Procente.	Specifisches Gewicht.	Volum-Procente.	Gewichts-Procente.	Specifisches Gewicht.	Volum-Procente.	Gewichts-Procente.	Specifisches Gewicht.
0	0.00	1.0000	25	20.46	0.9711	50	42.50	0.9348	75	67.98	0.8779
1	0.80	0.9985	26	21.30	0.9700	51	43.45	0.9329	76	69.00	0.8753
2	1.60	0.9970	27	22.14	0.9690	52	44.40	0.9309	77	70.13	0.8726
3	2.40	0.9956	28	22.99	0.9679	53	45.33	0.9289	78	71.26	0.8699
4	3.20	0.9942	29	23.84	0.9668	54	46.29	0.9269	79	72.40	0.8672
5	4.00	0.9929	30	24.69	0.9657	55	47.26	0.9248	80	73.54	0.8645
6	4.81	0.9916	31	25.55	0.9645	56	48.23	0.9227	81	74.69	0.8617
7	5.62	0.9903	32	26.41	0.9633	57	49.20	0.9206	82	75.86	0.8589
8	6.43	0.9891	33	27.27	0.9621	58	50.17	0.9185	83	77.04	0.8560
9	7.24	0.9878	34	28.13	0.9608	59	51.16	0.9163	84	78.24	0.8531
10	8 05	0.9867	35	28.99	0.9594	60	52.16	0.9141	85	79.45	0.8502
11	8.87	0.9855	36	29.86	0.9581	61	53.16	0.9119	86	80.66	0.8472
12	9.68	0.9844	37	30.74	0.9567	62	54.17	0.9096	87	81.89	0.8442
13	10.50	0.9833	38	31.61	0.9553	63	55.17	0.9073	88	83.14	0.8411
14	11.32	0.9822	39	32.49	0.9538	64	56.18	0.9050	89	84.41	0.8379
15	12.14	0.9812	40	33.38	0.9523	65	57.20	0.9027	90	85.70	0.8346
16	12.97	0.9802	41	34.27	0.9507	66	58.23	0.9004	91	87.05	0.8312
17	13.79	0.9792	42	35.17	0.9491	67	59.27	0.8980	92	88.34	0.8278
18	14.62	0.9782	43	36.06	0.9474	68	60.33	0.8956	93	89.67	0.8242
19	15.45	0.9773	44	36.97	0.9457	69	61.37	0.8932	94	91.04	0.8206
20	16.27	0.9763	45	37.88	0.9440	70	62.45	0.8907	95	92.43	0.8168
21	17.11	0.9753	46	38.20	0.9422	71	63.53	0.8882	96	93.87	0.8128
22	17.95	0.9742	47	39.72	0.9404	72	64.61	0.8857	97	95.32	0.8086
23	18.78	0.9732	48	40.64	0.9386	73	65.69	0.8831	98	96.83	0.8042
24	19.62	0.9721	49	41.57	0.9367	74	66.78	0.8805	99	98.39	0.7996
25	20.46	0.9711	50	42.50	0,9348	75	67.98	0.8779	100	100.00	0.7947

Zur Bestimmung der Gesammtsäure titrirt man eine gemessene Menge Wein, etwa 200 Ccm., mit Normal- oder $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. Jeder Cubikcentimeter verbrauchter Lauge entspricht 75 resp. 7.5 Milligr. Weinsäure. Die Gesammtsäure wird immer auf Weinsäure umgerechnet [1]).

Man kann sich auch zur Säurebestimmung des Apparates von Mollenkopf bedienen. Dieser besteht aus einer kurzen dickwandigen Eprouvette, in welche bis zur untersten Marke etwas blaue Lackmustinctur, von da bis zur nächsten, Wein (10 Ccm.) gegossen wird. Der oberste Theil der Röhre ist in Cubikcentimeter getheilt. Man fügt nun dem Wein-Lackmusgemisch so lange unter Umschütteln, tropfenweise eine titrirte Natronlösung zu (die man sich bereitet, indem man 1 Grm. kryst. Weinsäure in 100 Ccm. dest. Wasser löst und dann eine Natronlauge so weit verdünnt, bis 10 Ccm. Lauge genau 10 Ccm. Säure neutralisiren), bis die Flüssigkeit blaugrün geworden. Jeder zugefügte Cubikcentimeter Lauge zeigt 1 pro mille = 0.1 Procent Säure an.

Bei genaueren Säurebestimmungen ist es nöthig, grössere Mengen Weins zu verwenden und mit $^1/_{100}$ Normallauge zu titriren. Bei Rothweinen ist es überdies gerathen, mit gemessenen Mengen Wasser zu verdünnen, um die Endreaction deutlicher zu erkennen und dann die Verdünnung in Rechnung zu bringen. Die Endreaction prüft man am besten, indem man einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe auf Lackmus- oder Phenolphtaleinpapier fallen lässt.

Um die Menge der flüchtigen Säuren zu bestimmen (welche gewöhnlich als Essigsäure berechnet werden), destillirt man 100 Ccm. Wein bis fast zur Syrupconsistenz ab und kann die Bestimmung nun sowohl im Rückstande als auch im Destillate mit Normallauge vornehmen; im Rückstande dann, wenn vorher die Gesammtsäure bestimmt wurde, in welchem Falle der Minderverbrauch an Natronlauge bei der zweiten Titration die Essigsäuremenge anzeigt. Jeder Cubikcentimeter Normalnatronlauge entspricht 60 Milligr. Essigsäure.

Bestimmung des Weinsteins (saures weinsaures Kali) und der freien Weinsäure. 40 Ccm. Wein werden bis auf 10 Ccm. eingedampft. Man setzt dann 50 Ccm. eines Gemisches aus gleichen Theilen 95procentigen Alkohols und Aethers zu,

---

[1]) Vergl. unten, Nachweis der Bernsteinsäure.

schüttelt um und lässt 24 Stunden stehen. Man setzt dann noch Aether zu, filtrirt durch ein schwedisches Filter, sorgt dafür, dass sämmtliche ausgeschiedene Krystalle aufs Filter kommen, wäscht mit Aetheralkohol gut aus, bringt den Niederschlag sammt Filter in einen Kolben, löst in heissem Wasser und titrirt mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtalein.

Jeder Cubikcentimeter verbrauchter $^1/_{10}$ Normalnatronlösung zeigt 18.8 Millgr. Weinstein an. Da aber nach dieser Methode nicht aller Weinstein gewonnen wird (ein kleiner Theil bleibt nämlich im Wasser des Alkohols gelöst und wird beim Waschen entfernt), so bringt man eine Correctur in der Weise an, dass man der gefundenen Weinsteinmenge für die 10 Ccm. zur Probe verwendeten eingeengten Flüssigkeit 2.5 Milligr. Weinstein hinzuaddirt. Man berechnet nun auf Procente, indem man mit 2.5 multiplicirt.

Da 100 Ccm. Wein aber nicht 100 Grm. wiegen, so hat man bei genauern Berechnungen das wie oben erhaltene Resultat mit 1000 zu multipliciren und das Product durch das vorher bestimmte spec. Gew. des Weines zu dividiren.

Zur Bestimmung der freien Weinsäure neben Weinstein besitzen wir bisher keine exacte und expeditive Methode. Zur annähernden Bestimmung halte ich es für das beste, von den zur Bestimmung der Gesammtsäure (s. oben) verwendeten Cubikcentimetern titrirter Lauge diejenige Anzahl Cubikcentimeter abzuziehen, welche zur Titrirung der flüchtigen Säuren und des Weinsteins gebraucht wurden. Der Rest wird auf freie Weinsäure berechnet. Jeder Cubikcentimeter Ueberschuss entspricht bei Normalnatronlauge 75, bei $^1/_{10}$ Normalnatronlauge 7.5 Mgrm. Weinsäure.

Dass diese Bestimmung nur eine approximative sein kann, erhellt daraus, dass im Weine auch noch andere Säuren, wie Aepfelsäure[1]) und Bernsteinsäure, wenn auch normaler Weise nur in

---

[1]) In manchen Jahrgängen findet man im Weine grosse Mengen Aepfelsäure. Ihre Bestimmung ist etwas umständlich und geschieht folgendermassen.

20 Ccm. Wein werden fast bis auf $^1/_3$—$^1/_4$ eingedampft, der Rückstand mit Ammoniak neutralisirt und mit 3—400 Ccm. Alkohol von 95 % versetzt. Nach 12stündigem Stehen wird filtrirt, mit etwas Alkohol gewaschen. Das Filtrat versetzt man mit essigsaurer Bleilösung, filtrirt vom entstandenen äpfelsauren Blei ab, wäscht den Niederschlag

geringen Mengen vorhanden sind. Qualitativ lässt sich letztere nachweisen, wenn man den Wein sehr genau neutralisirt (am besten, indem man verdünnte Natronlauge aus einer Bürette zutropfen lässt, aus welchem Grunde man auch die Prüfung auf Bernsteinsäure zweckmässig mit der Bestimmung der Gesammtsäure verbindet) und dann einige Tropfen Eisenchlorid zufügt. Bei Gegenwart von Bernsteinsäure entsteht eine bräunliche Trübung. (Ueber die quantitative Bestimmung s. bei Glycerin.)

Die Bestimmung des Extractes kann auf verschiedene Weise geschehen.

1. Man wägt in einer kleinen Schale etwas Wein (10 Grm.), verdunstet am Wasserbade und trocknet den Rückstand in einem Trockenschrank bei 100° C. oder was besser ist, auf einem 90 bis 95grädigen Sandbade unter der Luftpumpe bis zum constanten Gewicht [1]).

2. Einfacher ist die folgende Methode. Man destillirt oder verdampft 200 Ccm. Wein bis zur völligen Verjagung des Alkohols, bringt den Rückstand mittelst dest. Wassers wieder aufs frühere Volum, kühlt ab bis auf 15—17° C. und bestimmt das spec. Gewicht. Aus beifolgender Tabelle von Hager erfährt man die dem spec. Gew. entsprechende Extractmenge.

---

mit Alkohol gut aus, suspendirt denselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach vollendeter Zersetzung filtrirt man, wäscht nach, und verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen am Wasserbade. Man titrirt dann mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge. 1 Ccm. entspricht 6.7 Milligr. Aepfelsäure.

[1]) S. Bestimmung der Asche.

Extracttabelle von Hager für 15° C.

Für je 1° C. steigt oder fällt das spec. Gewicht um 0.0024.

Spec. Gewicht.	Extract-Procent.	Spec. Gewicht.	Extract-Procent.	Spec. Gewicht.	Extract-Procent.
1.0022	0.5	1.0239	5.25	1.0461	10.00
1.0034	0.75	1.0251	5.50	1.0473	10.25
1.0046	1.00	1.0263	5.75	1.0485	10.50
1.0057	1.25	1.0274	6.00	1.0496	10.75
1.0068	1.50	1.0286	6.25	1.0508	11.00
1.0079	1.75	1.0298	6.50	1.0520	11.25
1.0091	2.00	1.0309	6.75	1.0532	11.50
1.0102	2.25	1.0321	7.00	1.0544	11.75
1.0114	2.50	1.0332	7.25	1.0555	12.00
1.0125	2.75	1.0343	7.50	1.0567	12.25
1.0137	3.00	1.0355	7.75	1.0579	12.50
1.0148	3.25	1.0367	8.00	1.0591	12.75
1.0160	3.50	1.0378	8.25	1.0603	13.00
1.0171	3.75	1.0390	8.50	1.0614	13.25
1.0183	4.00	1.0402	8.75	1.0626	13.50
1.0194	4.25	1.0414	9.00	1.0638	13.75
1.0205	4.50	1.0426	9.25	1.0651	14.00
1.0216	4.75	1.0437	9.50	1.0663	14.25
1.0228	5.00	1.0449	9.75		

Noch einfacher geschieht die Bestimmung, wenn man ein gut gearbeitetes Saccharometer einsenkt, welches statt des spec. Gewichts sofort die Extractprocente angiebt [1]).

Man sieht, dass man die Alkohol- und Extractbestimmung mit einer Weinprobe und sozusagen mit einer Operation bewerkstelligen kann.

---

[1]) Solche Aräometer von sehr geringem Volum (15—20 Cm. Länge) mit flachen Spindeln, welche auf einer Seite die spec. Gewichte, auf der anderen direct Extractprocente zeigen und an denen noch halbe Zehntel deutlich abzulesen sind, hat auf meinen Wunsch Herr Kappeller in Wien verfertigt.

3. Eine dritte Methode der Extractbestimmung, die önobarometrische von Houdart, beruht auf dem Principe, dass man, da die specifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen von Wasser und Alkohol bekannt sind, bei Annahme einer Mittelzahl für die Dichte des Weinextractes den Extractgehalt irgend eines Weines aus dessen spec. Gew. und Alkoholgehalt berechnen kann. Houdart nimmt als mittlere Dichte des Weinextractes die Zahl 1.94 an und berechnet nach folgender Formel

$$\text{Extract} = 2.062 \times (D - D^1)$$

D = Dichte des Weins, D^1 = Dichte eines Gemisches von Wasser und Alkohol, von demselben Alkoholgehalt wie der Wein, beide bei 15° C. Die Methode giebt namentlich bei Weinen von hohem Extractgehalt keine genügend zuverlässigen Resultate. Dem von Houdart construirten Oenobarometer ist übrigens eine Gebrauchsanweisung sowie Reductionstabelle beigegeben [1]).

Bestimmung der Asche und der Aschenbestandtheile. Eine gemessene Menge Wein (es genügen 20—30 Ccm.) wird in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft, verascht und gewogen. Man kann hiezu den Rückstand von der Extractbestimmung 1 verwenden. Zieht man die Tara der Schale ab, so erhält man die Aschenmenge.

Bei genaueren Bestimmungen verwendet man grössere Mengen Weins, 2—300 Ccm., mit denen man wie oben verfährt. Da aber die Asche auch noch die durch Verbrennung der organischen Substanzen gebildete Kohlensäure enthält, so wird von Manchen vorgeschlagen, die Kohlensäure zu bestimmen, und von der gefundenen Aschenmenge abzuziehen.

Ueber Nachweis einzelner Aschenbestandtheile (Phosphorsäure, Kali, Schwefelsäure, Eisen) s. im allgemeinen Theil. Hier sei nur noch von dem Erkennen gegypster Weine und von einem Alaungehalt die Rede.

Gegypste Weine enthalten entweder wenig oder gar keinen Weinstein mehr, da sich der letztere mit dem Gyps zu saurem schwefelsaurem Kali und weinsteinsaurem Kalk umsetzt, welch letzterer ausfällt. Das Kaliumsulfat bleibt in Lösung und es kann demnach ein stattgefundener Gypszusatz auch an der Vermehrung der

---

[1]) Zu haben bei E. Houdart 138, Rue de Belleville, Paris.

Schwefelsäure erkannt werden. Natürliche Weine sollen nicht mehr als 0.033, höchstens 0.1 Procent Schwefelsäure enthalten, man hat jedoch daran zu denken, dass der Schwefelsäuregehalt des Weines auch noch auf andere Weise vermehrt werden konnte, z. B. durch das allgemein gebräuchliche Schwefeln, und kann einen Gypszusatz nur dann mit Sicherheit für erwiesen halten, wenn die Weinsteinmenge, die doch immerhin 0.15—0.25 Procent betragen soll, sehr vermindert ist. Auch eine Verminderung des Weinsteins, ohne gleichzeitige Vermehrung der Schwefelsäure, bietet keine Sicherheit, da derselbe auch in Folge einer Weinkrankheit zerstört werden konnte.

Zur raschen Bestimmung der Schwefelsäure im Weine kann man sich folgender, ursprünglich von Poggiale herrührender und von Marty verbesserter Methode bedienen.

Man löst 14.007 Grm. krystallisirten Chlorbariums in 50 Ccm. verd. Salzsäure und Wasser und verdünnt bis zum Liter. Man versetzt 100 Ccm. Wein mit 6 Ccm. dieser Lösung, filtrirt ab und versetzt das Filtrat abermals mit Chlorbarium. Entsteht wieder eine Trübung, so enthielt der Wein mehr als 0.033 Procent Schwefelsäure, eine Menge, die Marty für das Maximum des Zulässigen hält. Will man erfahren, ob der Wein auch noch mehr als 0.1 Procent Schwefelsäure enthält, so versetzt man 33 Ccm. Wein mit 6 Ccm. obiger Chlorbariumlösung, filtrirt und prüft das Filtrat abermals mit Chlorbarium. Entsteht wieder Trübung, so ist mehr als 0.1 Procent Schwefelsäure vorhanden.

Es ist begreiflich, dass man durch ähnliche Variationen des Weinvolums auch die absolute Schwefelsäuremenge annähernd bestimmen kann.

E. Houdart (s. oben) hat zu diesem Zwecke einen kleinen Apparat zusammengestellt. Preis 30 Frcs.

Um Alaun nachzuweisen, kann man sich auch an die Bestimmung der Schwefelsäure halten. Ist dieselbe, gleichzeitig aber auch der Thonerdegehalt vermehrt, so kann ein Alaunzusatz angenommen werden. Man kann die Thonerde entweder in der Asche (s. allg. Theil) oder auch so nachweisen, dass man den Wein mit essigsaurem Blei fällt, abfiltrirt, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit, wieder filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak versetzt. Ein voluminöser Niederschlag deutet auf Alaunzusatz.

Bestimmung des Glycerins und der Bernsteinsäure [1]. Nach Pasteur werden 500 Ccm. Wein bei möglichst niederer Temperatur bis auf 10—20 Ccm. verdunstet und schliesslich unter der Luftpumpe völlig eingetrocknet. Man zieht den Rückstand 7 bis 8 Male mit einem Gemisch von 1 Theil 90—95procentigem Alkohol und 1½ Theilen wasserfreien Aethers aus, verdunstet den Auszug, neutralisirt den Rückstand genau mit Kalkwasser, lässt bei möglichst niederer Temperatur eintrocknen und extrahirt mit Aether-Alkohol. Dieser letzte Auszug wird in einer tarirten Schale zunächst am Wasserbade, dann unter der Luftpumpe verdunstet und der Rückstand als Glycerin gewogen.

Die oben zurückgebliebene Kalkverbindung (bernsteinsaurer Kalk) wird mit 80procentigem Alkohol 24 Stunden digerirt und dann getrocknet und gewogen. Die gefundene Menge mit 0.7468 multiplicirt, giebt die der Kalkverbindung entsprechende Menge Bernsteinsäure.

Zur Bestimmung der Gerbsäure verwendet man die von Neubauer modificirte Löwenthal'sche Methode. Titrestellung: Man bereitet sich zunächst eine Indigolösung, indem man 30 Grm. reinsten teigförmigen Indigocarmins in Wasser löst, bis zum Liter verdünnt, filtrirt, und um die Lösung vor Schimmel zu bewahren, auf 70° C. erwärmt und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. 20 Ccm. dieser Indigocarminlösung werden mit 10 Ccm. einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 4) versetzt und mit destillirtem Wasser bis zu ¾ Liter verdünnt. Man stellt das die Lösung enthaltende Becherglas auf ein weisses Blatt Papier und lässt dann tropfenweise aus einer Bürette eine Chamäleonlösung zufliessen, welche 2 Gr. krystallisirtes übermangansaures Kali im Liter enthält, so lange, bis der letzte grünliche Schimmer verschwunden und die Flüssigkeit goldgelb geworden ist. Nun nimmt man 20 Ccm. derselben Indigolösung, versetzt wieder mit 10 Ccm. der, wie oben, verdünnten Schwefelsäure, dann noch mit 10 Ccm. einer Tanninlösung, welche 0.2 Grm. chemisch reines Tannin in 100 Ccm. enthält und titrirt mit Chamäleonlösung wie oben. Von den jetzt verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung zieht man diejenige Anzahl Cubikcentimer ab, welche man bei der ersten Titrirung für die 20 Ccm. Indigo, dem Indicator,

---

[1]) Eine andere Medthode der Glycerinbestimmung von Griessmayer s. bei „Bier".

allein verwendet hat. Man findet so diejenige Chamäleonmenge, welche zur Oxydation von 10 Ccm. Tanninlösung = 0.02 Tannin nöthig ist.

Ausführung im Wein. Man entfernt den Alkohol aus einer gemessenen Menge Weins durch Verdunsten am Wasserbade oder man verwendet den Rückstand von der Alkoholbestimmung. Der von Alkohol befreite Wein wird nach dem Abkühlen durch Zusatz von destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht; man nimmt nun 10 Ccm., versetzt mit 20 Ccm. Indigolösung, verdünnt bis zu $^3/_4$ Liter mit Wasser und titrirt wie oben bis zur Entfärbung. Sollte man zur Titrirung von 10 Ccm. Wein mehr Chamäleon verbraucht haben, als zu derjenigen der Indigolösung, so macht man einen zweiten Versuch, bei welchem man entweder die Indigomenge vermehrt oder die Menge des Weins vermindert. Da man auf die früher geschilderte Weise nur die Gesammtmenge der durch Chamäleon oxydirbaren Weinbestandtheile erfährt, so ist es nothwendig, noch einen anderen Versuch in folgender Weise zu machen. Man verdünnt 10 Ccm. des entgeisteten Weins mit Wasser und versetzt mit etwas, mit Salzsäure ausgezogener und bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschener, in Wasser aufgeschlemmter Thierkohle, die das Tannin in Verbindung mit dem Farbstoff zurückhält. Man filtrirt, wäscht mit heissem Wasser und titrirt das vollständig farblose Filtrat unter Zusatz von 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure, 20 Ccm. Indigo und destillirtem Wasser, bis das Volum wieder $^3/_4$ Lt. beträgt, wie oben. Die Differenz zwischen den beiden Titrirungen wird auf Tannin + Farbstoff berechnet. Von der so gefundenen Farb-Gerbstoffmenge sind per Liter Wein nach Neubauer für lichtere Rothweine 0.1—0.2, für sehr dunkle 0.3—0.4 Grm. Farbstoff in Abzug zu bringen.

Zuckerbestimmung im Wein. Fertige Weine enthalten gewöhnlich nur geringe Mengen Zuckers, nur Süssweine machen eine Ausnahme, deren Zuckergehalt ziemlich bedeutend sein kann. Um die Menge desselben zu ermitteln, versetzt man nach Stohmann 200 Ccm. Wein mit 20 Ccm. Bleiessig und filtrirt durch ein trockenes Filter. 110 Ccm. des Filtrates, entsprechend 100 Ccm. Wein, werden zur Hälfte eingedampft, mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht, durch ein trockenes Filter filtrirt, gewaschen und das Filtrat auf 100 Ccm. verdünnt. Dieses Filtrat verwendet man zur Zucker-

bestimmung mit Fehling'scher Lösung (s. Allgemeiner Theil). Bei der Probe mit Fehling'scher Lösung ist es bei sehr zuckerreichen Weinen nothwendig, den von Alkohol befreiten Wein so weit zu verdünnen, bis die Extractmenge etwa 1 % beträgt. Man bestimmt zu diesem Zwecke vorher die Extractmenge und verdünnt, wenn der Extract mehr als 3 % beträgt. Man kann, ohne grosse Fehler zu begehen, auch den ursprünglichen, jedoch mit Thierkohle entfärbten Wein, mit Fehling'scher Flüssigkeit auf Zucker prüfen.

Erkennung mit Rohrzucker gallisirter Weine. Diese kann auf zweierlei Weise erfolgen, erstens, indem man zuerst, wie oben, im ursprünglichen Wein, dann in einem mit Salzsäure gekochten eine Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung macht. Zu dieser zweiten Bestimmung verwendet man 100 Ccm. Wein, die man mit 10 Ccm. verdünnter Salzsäure 1 : 10, 10—15 Minuten lang zum Kochen erhitzt und dann mit Kali genau neutralisirt. Findet man bei der zweiten Bestimmung einen grösseren Zuckergehalt, so war Rohrzucker vorhanden. Die Menge desselben ergiebt sich, wenn man die Differenz mit 0.95 multiplicirt. 2. Man bestimmt die Drehung eines Weines durch Circumpolarisation. Zu diesem Zweck entfärbt man Wein mit Thierkohle, filtrirt und beobachtet die Stärke der Drehung im Circumpolarisationsapparat im 100 Mm. langen Rohre bei 15° C. Hierauf werden 50 Ccm. des gleichfalls entfärbten Weines mit 5 Ccm. concentrirter Salzsäure in einem Kolben am Wasserbade 10 Minuten lang auf 70° erhitzt, dann mit Kali oder Natron bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt, mit Wasser auf 100 Ccm. gebracht und im 200 Mm. langen Rohre die Drehung bestimmt. War die Drehung jetzt stärker als bei der ersten Bestimmung, so enthielt der Wein Rohrzucker.

Erkennung mit Stärkezucker gallisirter Weine. Zeigt ein, wie oben, mit Thierkohle entfärbter Wein, bei der Untersuchung im 200 Mm. langen Rohre eine Rechtsdrehung von 0.5—0.6, so ist nach Neubauer der Verdacht eines Stärke-(Kartoffel)Zuckerzusatzes gerechtfertigt und bei einer Drehung von 1° Wild schon bestimmt anzunehmen, aber natürlich nur dann, wenn der Wein keinen bedeutenderen Zusatz von Rohrzucker erfahren hat, der noch nicht vergohren ist. Man hat also, um zu entscheiden, ob wirklich eine durch die stark rechtsdrehenden und unvergährbaren Bestandtheile des Kartoffelzuckers, oder eine durch Rohrzucker bewirkte Rechtsdrehung vorhanden ist, den Wein mit Salzsäure zu kochen (s. oben).

War Rohrzucker zugegen, so verschwindet die Rechtsdrehung oder macht gar einer Linksdrehung Platz, da der Rohrzucker bei dieser Behandlung invertirt, d. h. in Dextrose und Levulose verwandelt wird und das Linksdrehungsvermögen der letzteren stärker ist, als die Rechtsdrehung der Dextrose. Um sicher zu gehen, werden nach Neubauer zu derartigen Untersuchungen 100—500 Ccm. Wein verwendet. Man verdunstet bis zum Herauskrystallisiren der Salze, verdünnt die Mutterlauge auf 50 Ccm., entfärbt mit Thierkohle und prüft das absolut klare Filtrat im 200 Mm. langen Rohre.

Prüfung auf Inosit. Man versetzt einen Liter Weins mit essigsaurem Blei so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, fällt mit Bleiessig, filtrirt abermals und wäscht den Niederschlag aus. Derselbe wird in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Vom Schwefelblei wird abfiltrirt, das Filtrat bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Der Rückstand wird mit 90procentigem Alkohol ausgezogen, wieder filtrirt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft und mit absolutem Alkohol versetzt. Nach 24 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit etwas Thierkohle entfärbt; man filtrirt und theilt das farblose Filtrat in zwei Theile. Beide werden zur Trockne gebracht. Man versetzt den einen Rückstand mit einem Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd und erwärmt vorsichtig. Bei Anwesenheit von Inosit entsteht eine rosenrothe Färbung, die beim Erkalten verschwindet und beim Erwärmen wiederkehrt. Den Rückstand vom andern Theil löst man in etwas Wasser und verdampft mit 1—2 Tropfen Salpetersäure bis fast zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak, setzt etwas Chlorcalcium zu und verdunstet abermals. Bei Gegenwart von Inosit bleibt ein rosenrother Rückstand.

Alle Naturweine enthalten Inosit.

Most. Bei der Untersuchung des Mostes verfährt man im allgemeinen wie bei der des Weins. Natürlich wird man auf manche Dinge, wie Alkohol, nur bei schon gährenden Mosten Rücksicht nehmen. — Erwähnt sei noch, dass man den Most, um ihn als solchen versenden oder länger aufbewahren zu können, häufig sehr stark zu schwefeln pflegt (todtgeschwefelter Most). Ein solcher Most könnte gesundheitsschädlich sein.

18. Branntweinarten und Liqueure.

Chemische Charakteristik.

Mit dem Namen Branntwein bezeichnet man, durch Destillation von gegohrenen Frucht- oder Obstmaischen erhaltene, alkoholreiche und fuselhaltige Getränke.

Liqueure nennt man Flüssigkeiten, die Weingeist, sehr viel Rohrzucker, verschiedene Gewürzauszüge und flüchtige Oele enthalten.

Unter den Branntweinsorten und Liqueuren wären zu erwähnen:

Der Weinbranntwein (Franzbranntwein, Sprit, Cognac), erzeugt durch Destillation der gegohrenen Weintreber oder des Weines; der Rum und Tafia, aus dem gegohrenen Safte des Zuckerrohrs oder des Zuckerahorns; Gin und Whisky, durch Gährung und Destillation aus Malz und Wachholderbeeren bereitet; Kirschwasser, erzeugt durch Gährung und Destillation aus schwarzen Kirschen mit den Kernen. Aus Pflaumen wird der Slibowitz, aus Korn und Kartoffeln der Korn- und Kartoffelbranntwein bereitet. Aus einer kleinen in Dalmatien wachsenden Kirsche bereitet man den Maraskino. Der Arac wird erzeugt entweder aus Reis und Zucker durch Gährung und Destillation und Versetzen des Destillats mit Kokossaft, oder aus Reis und den Samen der Arecapalme.

Absinth ist ein weingeistiges Getränk, welches flüchtige Oele, Wermuthöl, Zimmtöl, Anisöl, Nelkenöl, Angelicaöl etc. enthält und gemeiniglich durch Auszüge frischer Spinatblätter, Eppig oder Petersilie grün gefärbt ist.

Die sogenannten Persiko-Aquavite sind weingeistige Flüssigkeiten, die durch Destillation über bitteren Mandeln, oder durch Zusatz von Bittermandelöl bereitet werden.

Das Goldwasser wird mit Blattgold bereitet.

Die meisten Liqueure werden, wie schon oben erwähnt, mit verschiedenen Gewürzen und Gewürzauszügen versetzt und erhalten von letzteren ihre Namen, z. B. Vanille-Liqueur von der Vanille u. s. w.

Chemische Untersuchung.

Den Alkoholgehalt bestimmt man in reinen Branntweinen, indem man direct ein Alkoholometer einsenkt, oder indem das specifische Gewicht bestimmt und aus der bei »Wein« abgedrukten Tabelle den

wahren Alkoholgehalt abliest. Bei Liqueuren verfährt man wie bei Wein.

Die Verunreinigungen der in diese Kategorie gehörigen Getränke können sehr zahlreiche sein. Vor allen wären zu erwähnen: Essigsäure, Ammoniak, Kupfer, Zink, Alaun, Blei und Arsenik. Die Essigsäure bildet sich zwar in geringen Mengen schon in der Maische, doch werden Branntweine oft auch absichtlich mit Essig destillirt, um deren Geruch und Geschmack zu verbessern. Obwohl nun die Essigsäure an und für sich nicht als gesundheitsschädlich angesehen werden kann, so wirkt ihre Gegenwart doch in soferne nachtheilig, als ein solcher Branntwein aus Kupfergeräthschaften viel leichter Kupfer aufnimmt, als ein säurefreier. Findet man daher, dass ein Branntwein blaues Lackmuspapier stark röthet, so hat man alle Ursache, denselben auf Kupfer zu prüfen. Aehnlich verhält es sich mit einem Gehalte des Branntweins an Ammoniak. Ammoniak kann sich schon aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Maische bilden. In kleinen Mengen wirkt es an und für sich nicht schädlich, doch befähigt es den Branntwein gleichfalls, Kupfer aufzunehmen.

Man prüft den Branntwein auf Ammoniak, indem man 100 bis 200 Grm. mit reiner Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und am Wasserbade zur Trockne verdunstet. Den Rückstand nimmt man mit wenig Wasser auf, filtrirt und verdunstet das Filtrat bei gelinder Wärme. Es bleiben, wenn der Branntwein Ammoniak enthielt, Krystalle (Salmiak) zurück, die beim Erhitzen am Platinblech herumhüpfen und sich verflüchtigen; erwärmt man einen Theil dieser Krystalle mit Kalkwasser in einer Eprouvette, so entweicht Ammoniak, welches an dem Geruche und durch Bläuung eines befeuchteten rothen Lackmuspapiers erkannt wird.

Die übrigen anorganischen Verunreinigungen (wie Alaun, der zum Klären verwendet wird, Kupfer und Zink, von Kupfer- und Zinkgefässen herrührend, Blei von bleihaltigen Verzinnungen oder von Zusatz essigsauren Bleies [Bleizuckers], arsenige Säure, die manchen Branntweinen zum Zerstören des Fuselgeruchs zugesetzt wird) erkennt man leicht, wenn man etwa 500 Grm. Branntwein mit reiner Salzsäure bis zur sauern Reaction versetzt, am Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand in heissem Wasser löst, nöthigenfalls filtrirt und das Filtrat nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema untersucht.

NB. Es ist vorgekommen, dass man Säufern, um ihnen das Branntweintrinken abzugewöhnen, zum Getränk Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kalium) zugesetzt hat. Man wird einen solchen Zusatz durch den Nachweis des Antimons, nach der oben für anorganische Verunreinigungen überhaupt angegebenen Methode constatiren.

Auf einen Gehalt an Kupfer hat man bei dem grün gefärbten Absinth zu achten, da selber manchmal schon mit Kupferacetat gefärbt angetroffen wurde, ferner auf Kupfer und Zink bei dem sogenannten Goldwasser, da zu dessen Bereitung manchmal unächtes Blattgold (eine Legirung von Kupfer und Zink) verwendet wird.

Einen Gehalt an Fuselöl erkennt man, wenn man die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wassers verdünnt und mit Aether schüttelt. Die ätherische Lösung am schwach erwärmten Wasserbade verdunstet, hinterlässt das Fuselöl, welches an seinem charakteristischen Geruche erkannt werden kann. Mischt man den Rückstand mit etwas Alkohol und Wasser und setzt einige Tropfen Schwefelsäure und einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat zu, so tritt der Geruch nach Valeriansäure auf.

Ein Gehalt an Blausäure kann bei geistigen Getränken, die durch Gährung und Destillation gewisser Blausäure liefernder Obstarten (Pflaumen etc.) dargestellt wurden, ferner bei solchen, die durch Destillation über bitteren Mandeln bereitet, oder durch Zusatz von ätherischem Bittermandelöl parfümirt werden, vorkommen. Das ätherische Bittermandelöl wird manchmal durch das an und für sich giftige Nitrobenzol ersetzt und es kann daher dem Chemiker auch noch die Frage vorgelegt werden, ob die nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit Nitrobenzol enthalte. Näheres über Bittermandelöl und über den gleichzeitigen Nachweis von Blausäure, Bittermandelöl und Nitrobenzol, siehe im Capitel: »Untersuchung der Parfüme«.

Liqueure werden manchmal mit Anilinfarben, besonders häufig mit Fuchsin gefärbt. Näheres über diese Stoffe, sowie über deren Nachweis siehe im Kapitel »Wein«.

Färbungen der Getränke mit Gutti (Gummigutt) sind auch schon (bei Absynth) beobachtet worden. Der Nachweis geschieht in der Weise, dass man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne bringt, den trockenen Rückstand mehrere Male mit Alkohol auszieht, die vereinigten Alkohol-Auszüge in einem Bechergläschen am Wasserbade verdunstet, den Rückstand mit Chloroform übergiesst und unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen lässt. Der

Chloroformauszug wird nun in einem Kölbchen verdunstet, der Rückstand mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron anfangs mässig erwärmt und dann zum Kochen erhitzt. Das Guttiharz löst sich nun auf und wird beim Versetzen dieser Lösung mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure als schön gelber Körper gefällt. Diesen Niederschlag kann man nun (auf einem Filter) sammeln und in concentrirter Schwefelsäure lösen; beim Verdünnen dieser Lösung mit viel Wasser wird das Harz wieder unverändert abgeschieden.

19. Bier.

Chemische Charakteristik.

Die aus dem Malzauszug und den Bestandtheilen des Hopfens bereitete, durch die Vermittlung der Hefe gegohrene Flüssigkeit, nennt man Bier. Durch das Malzen (Keimen des Getreides, der Gerste) wird dasjenige Ferment — die Diastase — erzeugt, welches beim Brauprocess die Umwandlung des Stärkemehls in Zucker bewirkt. Diese Umwandlung wird herbeigeführt wenn man das zerkleinerte (geschrotete) Malz mit Wasser bei mässiger Wärme digerirt. Die so entstehende wässrige Lösung (Malzauszug, Bierwürze) ist eine an Zucker und Dextrin reiche Flüssigkeit, die, mit Hopfen gekocht und dann vergohren, das Bier darstellt. Die Bestandtheile des Hopfens, ätherisches Oel, Harz und Gerbestoff, ertheilen dem Biere nicht nur ein angenehmes Aroma und einen angenehm bitteren Geschmack, sondern bewirken auch, dass das Bier haltbar wird.

Die Bestandtheile des Bieres sind: Stärkezucker (Malzzucker), Dextrin (Malzgummi), Glycerin, Eiweisskörper, Fett, Alkohol, Kohlensäure, anorganische Salze wie phosphorsaure Alkali- und Kalksalze, ferner auch milchsaure Salze, ätherisches Oel, Hopfenbitter, Hopfenharz, Gerbsäure. Die Farbstoffe des Bieres sind: Caramel, Glucin-, Apoglucinsäure etc. Um den Geschmack des Bieres zu verbessern, erhält es manche Zusätze, theils unschädliche, wie Anis, Fenchel, Zimmt, Coriander, Kümmel, Wachholderbeeren, Kochsalz, Bitterklee, Kardobenedictenkraut, Quassia, Enzian, Buchsbaumholz etc., theils giftige, wie Kokkelskörner (Semina Cocculi), -Pikrotoxin-, Krähenaugenpulver (Pulvis nucum vomicarum), Strychnin und Brucin enthaltend. Auch

ein Zusatz von Aloë oder Pikrinsäure wäre möglich. Das Vorkommen dieser giftigen Zusätze wird jedoch vielfach, und wahrscheinlich mit Recht, bestritten.

Chemische Untersuchung.

Unter den metallischen Verunreinigungen des Bieres wären wie beim Wein, Branntwein etc., wieder zunächst diejenigen zu erwähnen, die zufällig, in Folge der Bereitung oder Aufbewahrung in Kupfer-, und Zinkgefässen, vorkommen. Man hat also auf einen etwaigen Kupfer-, Blei- oder Zinkgehalt zu achten. Als absichtlich zugesetzte anorganische, theils unschädliche, theils schädliche Verunreinigungen wären zu erwähnen: Kreide, Magnesia, Pottasche, Soda zur Verbesserung (Neutralisation) eines sauren Bieres; Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz, um dem Biere einen adstringirenden, reizenden Geschmack zu verleihen.

Die anorganischen Verunreinigungen weist man nach, indem man eine nicht zu geringe Quantität des Bieres zur Trockne verdampft, den Rückstand in einer Platinschale verascht, die Asche mit Wasser und etwas Salzsäure behandelt und die Lösung nach dem qualitativen Schema untersucht. Wäre die Gegenwart flüchtiger Körper (wie Arsenik) zu vermuthen, so empfiehlt sich die Methode der Digestion mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Auch freie Schwefelsäure soll, wiewohl eine solche Verunreinigung nicht sehr wahrscheinlich ist, dem Biere manchmal zugesetzt werden, um eine Flüssigkeit von besonderer Klarheit zu bekommen. Um eine solche Verfälschung nachzuweisen, verfährt man wie das bei »Essig« angegeben wurde.

Ueber den Nachweis einer Verfälschung mit einem der früher genannten Alkaloide: Strychnin, Brucin, Pikrotoxin, s. unten, sowie im Abschnitt »gerichtlich chemische Untersuchungen« (Prüfung auf Alkaloide).

Ob überhaupt ein fremder Bitterstoff zugegen, überzeugt man sich nach Dragendorff[1]), wenn man 2 Lt. Bier zur Hälfte eindampft, die Flüssigkeit noch heiss mit Bleiessig, unter Zusatz von etwas Ammoniak, vollständig ausfällt, rasch filtrirt, zum Filtrat 40 Tropfen einer wässrigen Gelatinelösung giebt und den Bleiüber-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, 138.

schuss mit Schwefelsäure ausfällt. Die filtrirte Lösung darf nicht mehr bitter schmecken, wenn das Bier unverfälscht war.

Eine Verfälschung mit Pikrinsäure kann auf folgende Weise erkannt werden:

Das fragliche Bier wird bis auf $^1/_8$ seines Volums eingedampft und mit einer saueren schwefelsauren Cinchoninlösung versetzt; bei Gegenwart von Pikrinsäure entsteht eine starke gelbe Fällung.

Man kann auch ein Stück weisses Woll- oder Seidenzeug mit dem durch Eindampfen concentrirten Bier längere Zeit erwärmen; enthält dasselbe Pikrinsäure, so wird das weisse Zeug gelb gefärbt; die gelbe Farbe lässt sich mit Wasser nicht auswaschen.

Ein Gehalt an Aloëharz giebt sich auf folgende Weise zu erkennen:

Das Bier wird zur Trockne verdampft, der vollkommen trockene Rückstand gepulvert und das Pulver so lange mit immer frischen Portionen Wasser ausgezogen, so lange dieselben noch etwas aufnehmen, was durch Verdampfen eines kleinen Theiles des wässrigen Auszugs am Platinblech erkannt wird. Hierauf wird das Pulver auf gleiche Weise mit Aether erschöpft. Das was nun als in Aether unlöslich zurückbleibt, ist Aloëharz, wenn es bitter schmeckt und in wässriger Sodalösung leicht löslich ist. Auch eine wässrige Oxalsäurelösung nimmt etwas Harz auf und giebt dann mit Tanninlösung einen reichlichen Niederschlag.

Mit starker Salpetersäure gekocht löst sich das Harz mit gelbrother Farbe. Verdampft man diese Lösung und nimmt den Rückstand mit siedendem Wasser auf, so entsteht beim Erwärmen der wässrigen Lösung mit Kali und Cyankalium eine blutrothe Färbung. (Hager.)

Eine sehr practische Anleitung zur Prüfung der wichtigsten Körper, besonders Bitterstoffe, welche zur Bierfälschung verwendet werden, giebt Wittstein. Ich lasse sie hier wörtlich folgen [1]).

Ein Liter des verdächtigen Bieres verdunstet man in mässiger Wärme bis zur Consistenz eines dicken Syrups, giesst diesen in einen tarirten, sein zehnfaches Volum fassenden Glascylinder, wiegt das fünffache Gewicht Weingeist von 93—95 % hinzu und lässt unter öfterem Umarbeiten, vermittelst eines dicken Glasstabes, 24 Stunden lang einwirken. Hierdurch wird fast alles für den vor-

---

[1]) Taschenbuch der Nahrungs- u. Genussmittellehre, Nördlingen 1878.

liegenden Zweck Werthlose (Gummi, Dextrin, Sulphate, Phosphate, Chloride) zurückgehalten, und ein verhältnissmässig nur sehr kleiner Antheil, worin sich aber alles möglicherweise zu Beanstandende vereinigt befindet, in Lösung gehalten. Nach erfolgter Klärung giesst man die geistige Flüssigkeit ab, unterwirft den teigigen Rückstand noch einmal derselben Behandlung mit neuem Weingeist, vermischt beide Auszüge, filtrirt nöthigenfalls und verjagt daraus den Weingeist in mässiger Wärme.

a) Von dem dabei verbliebenen syrupartigen Verdunstungsrückstande verdünnt man einen kleinen Theil mit der dreifachen Menge Wasser und legt in diese Flüssigkeit einen Streifen weisses Wollenzeug. Nach einer Stunde nimmt man denselben heraus und wäscht ihn wiederholt mit reinem Wasser ab. Sieht er nunmehr wieder ebenso weiss aus wie vor dieser Behandlung (ein etwa verbliebener Stich ins Graue bleibt unbeachtet), so ist dadurch die Abwesenheit der Pikrinsäure erwiesen, denn bei deren Gegenwart hätte die Wolle eine gelbe, nicht wieder wegzuwaschende Farbe angenommen.

b) Der übrige (grössere) Theil des Syrups wird mit dem sechsfachen Gewicht reinen farblosen Benzins (von 80° C. Siedepunkt), eine Zeit lang geschüttelt, dieses abgegossen, die Operation mit neuem Benzin noch einmal wiederholt und beide Benzine, von denen das erste dadurch nur etwas gelblich geworden sein, das zweite aber an seiner Farblosigkeit kaum etwas eingebüsst haben wird, in gelinder Wärme verdunstet. Der dabei hinterbliebene blass gelbliche Firniss kann möglicherweise Brucin, Strychnin, Colchicin oder Colocynthin enthalten.

Um hierüber Gewissheit zu erlangen, nimmt man von dem Firnisse drei Proben, thut dieselben in Porcellanschälchen, betupft die erste mit Salpetersäure von 1.33 bis 1.40 spec. Gew., die zweite mit concentrirter Schwefelsäure, und die dritte, nachdem ein paar Körnchen rothes chromsaures Kali zugesetzt sind, ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure. Eine durch die Salpetersäure hervorgerufene rothe Farbe deutet sicher auf Brucin, eine dadurch entstandene violette Farbe auf Colchicin, eine durch Schwefelsäure allein hervorgerufene rothe Farbe auf Colocynthin, und eine durch diese Säure und chromsaures Kali erzeugte purpurviolette Farbe auf Strychnin.

Ist die eine oder andere dieser Färbungen eingetreten, so be-

sitzt der Firniss auch einen äusserst bittern Geschmack. Sind die Färbungen ausgeblieben, also keiner der genannten fremden Bitterstoffe zugegen, so wird man den Firniss dem ungeachtet bitter schmeckend finden, dies ist dann aber ein ganz anderes Bitter und erinnert deutlich an das wohlbekannte Hopfenbitter.

c) Den mit Benzin behandelten Syrup befreit man durch gelindes Erwärmen von dem kleinen Reste noch anhängenden Benzins, und schüttelt ihn hierauf ebenso zweimal mit reinem farblosem Amylalkohol (von 132° C. Siedepunkt) aus. Die zuerst angewandte Portion Amylalkohol nimmt dadurch eine mehr oder weniger wein- bis goldgelbe Farbe an. Er würde etwa vorhandenes Pikrotoxin oder Aloë aufgenommen und dadurch einen stark bittern Geschmack angenommen haben; ist keiner dieser beiden Bitterstoffe zugegen, so schmeckt der Amylalkohol auch nicht bitter, weil weder das Hopfenbitter noch die übrigen vier Bitterstoffe (Absinthiin, Gentipikrin, Menyanthin und Quassiin) in den Amylalkohol übergehen.

Zur Unterscheidung des Pikrotoxins von der Aloë giesst man einen Theil der zuerst erhaltenen Amylalkohol-Ausschüttelung auf eine Glasplatte und lässt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Kommen dabei feine weisse krystallinische Ausscheidungen zum Vorschein, so ist Pikrotoxin zugegen; im verneinenden Falle hätte man Aloë vor sich, die aber dann auch an dem, ihr stets hartnäckig anhaftenden eigenthümlichen safranartigen Geruche erkannt werden kann.

d) Den mit Benzin und mit Amylalkohol behandelten Syrup befreit man von dem kleinen Reste anhängenden Amylalkohols vermittelst Aufsaugens durch Fliesspapier (Verdunsten in der Wärme würde wegen des hohen Siedepunktes des Amylalkohols unpraktisch sein) und schüttelt ihn hierauf mit wasserfreiem Aether aus. Dieser nimmt das noch vorhandene Hopfenbitter und das Absinthiin auf: in dem Verdunstungsrückstande lässt sich das letztere leicht an dem es begleitenden Wermutharoma erkennen. Das Absinthiin selbst ist dadurch charakterisirt, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine rothgelbe, schnell ins Indigoblau übergehende Solution giebt.

e) Der mit Aether behandelte Syrup ist noch auf Gentipikrin, Menyanthin und Quassiin zu prüfen. Da er nunmehr frei von Hopfenbitter ist, so deutet ein entschieden bitterer Geschmack desselben bestimmt auf einen jener drei Bitterstoffe.

Zur Unterscheidung desselben löst man den Syrup, nachdem der anhängende Aether verjagt ist, in Wasser, filtrirt nöthigenfalls, setzt zu einem Theile der Lösung stark ammoniakalische Silberlösung und erhitzt. Bleibt alles klar, so ist Quassiin zugegen; entsteht ein Silberspiegel, so rührt diese Erscheinung entweder von Gentipikrin oder von Menyanthin her. Einen andern Theil der Lösung trocknet man in einer Porcellanschale ein und setzt zu einer Probe davon concentrirte Schwefelsäure; entsteht keine Farbenveränderung, aber beim Erwärmen eine carminrothe Farbe, so ist Gentipikrin; entsteht hingegen gleich eine gelbbraune, nach und nach violett werdende Farbe, so ist Menyanthin zugegen.

Die einzelnen wichtigeren Bierbestandtheile bestimmt man in ähnlicher Weise wie bei Wein. Hier erfordern nur zwei eine besondere Besprechung, nämlich die Bestimmung der Kohlensäure und des Glycerins.

Man bestimmt die Kohlensäure in einem Kolben, welcher mit einem luftdicht schliessenden Stöpsel versehen ist, in welchem ein Rohr steckt, welches mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält. Diese Vorrichtung wird tarirt und dann wieder mit 3—400 Ccm. Bier gewogen. Man erwärmt nun eine Zeit lang (Sieden ist zu vermeiden) bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, lässt erkalten und wägt wieder. Den Gewichtverlust rechnet man als Kohlensäure auf Bierprocente um.

Für die Bestimmung des Glycerins hat V. Griessmayer[1]) neuerdings folgende Methoden angegeben:

1. Dunkle Biere: 100 Ccm. Bier werden in flacher Schale auf dem Wasserbade bei 65—75° C. so langsam als möglich abgedunstet. Nach Austreibung der Kohlensäure werden circa 5 Grm. Magnesiahydrat zugesetzt unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe, so dass sich schliesslich eine homogene, zäh-flüssige Masse bildet; bis zur vollständigen Trockene dampft man nicht ein. Dann nimmt man die Schale vom Bade, setzt ca. 50 Ccm. absoluten Alkohols zu, zerreibt die Masse mit dem Pistill, decantirt in ein geräumiges Becherglas und filtrirt den mit 20 Ccm. absoluten Alkohols

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, 139.

angerührten Rest. Zu den vereinigten Flüssigkeiten giesst man nun unter lebhaftem Umrühren mit einem Glasstabe 300—350 Ccm. wasserfreien Aethers, filtrirt von der flockigen Ausscheidung ab, wäscht mit etwas Aether-Alkohol (3 : 1) nach und überlässt das in flacher Schale befindliche Filtrat der freiwilligen Verdunstung. Der Rückstand wird 24 Stunden lang getrocknet, in 15—20 Ccm. absoluten Alkohols gelöst, die Lösung durch ein ganz kleines Filter in eine tarirte Glasschale filtrirt, in dieser eingedunstet, im luftverdünnten Raum 12 Stunden lang getrocknet und gewogen.

2. Für helle Biere vereinfacht sich das Verfahren insofern, als der erste alkoholische Auszug nicht mit Aether gefällt, sondern direct eingedampft und der aus dem Recipienten kommende Rückstand statt mit Alkohol mit Aetheralkohol (1 : 1) digerirt, filtrirt, eingedampft, wie oben getrocknet und gewogen wird. (Bei Glycerinbestimmungen in Weinen, wo 50 Ccm. Wein genügen, wendet man einen Aether-Alkohol von 2 : 1 an.)

Als Anhang zu den Nahrungs- und Genussmitteln soll hier noch einen Platz finden der Tabak.

20. Tabak.

Chemische Charakteristik.

Der Tabak, der als Rauch- oder Schnupftabak Verwendung findet, ist bekanntlich nichts anderes, als das Blatt der Tabakpflanze. Seine Bestandtheile sind: anorganische Salze, ferner Salze mit organischen Säuren, Wachs, Fett, stickstoffhaltige Substanzen, wie Eiweisskörper, und das für die Tabakpflanze charakteristische Nicotin. Der Tabak wird mannigfachen Operationen unterworfen (Gährungsprocessen, Beizen), die im Grossen und Ganzen bezwecken, den Tabak haltbarer zu machen, den allzugrossen Nicotingehalt desselben herabzudrücken und in ihm ein angenehmes Parfüm zu entwickeln. Die Beizen oder Saucen bestehen gewöhnlich aus Lösungen von Kochsalz, Salpeter, Salmiak, salpetersaurem Ammoniak, ferner aus zuckerhaltigen, weingeistigen und organisch sauren, sowie gewürzhaften Substanzen.

Chemische Untersuchung.

Zunächst sind es gewisse, aus Unwissenheit als Beizmittel verwendete schädliche Körper, die hier erwähnt werden sollen; wie Eisen- und Kupfervitriol, Alaun, Quecksilberchlorid (Sublimat) und Bleizucker. Die Schnupftabake werden ausserdem noch manchmal mit Mennige oder Zinnober versetzt; ja man will auch schon Auripigment angetroffen haben. Diese Beimengungen werden sich manchmal schon durch auffallend schwarze oder besonders lichte, hellgelbe Farbe des Schnupftabaks zu erkennen geben. Auch eine Untersuchung mit der Lupe oder dem Mikroskop dürfte nicht überflüssig sein.

Die löslichen Verunreinigungen, wie Eisen- und Kupfervitriol (schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd), Alaun (schwefelsaure Thonerde), Sublimat (Quecksilberchlorid) und Bleizucker (essigsaures Blei), wird man sehr leicht nachweisen, wenn man den Schnupftabak oder den zerschnittenen Rauchtabak einige Zeit mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure digerirt und die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Thierkohle entfärbt, direct nach dem qualitativen Schema untersucht.

Will man einen Schnupftabak auf Mennige (Bleioxyd und Bleidioxyd) prüfen, so kocht man ihn mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure oder Schwefelammonium auf Blei.

Will man auf Zinnober prüfen, so wird der Schnupftabak mit Königswasser gekocht, filtrirt, das Filtrat am Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Kali oder Schwefelwasserstoff auf Quecksilber reagirt.

Auf Auripigment (Schwefelarsen) prüft man, indem man den Tabak mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure ansäuert. Ein gelber Niederschlag zeigt die Gegenwart von Schwefelarsen an.

Es giebt Schnupfer, die eine Vorliebe für sauere Tabaksorten haben. Es soll demnach vorkommen, dass dem Tabak auch starke Mineralsäuren — Salzsäure — zugesetzt werden. Man kann eine freie Salzsäure (überhaupt jede freie flüchtige Säure) nachweisen, indem man eine Portion des fraglichen Schnupftabaks mit Wasser in eine Retorte bringt und destillirt. Das Destillat (in der Vorlage) wird die freie Säure enthalten, auf die nun direct reagirt werden

kann. Das Destillat mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt, giebt bei Gegenwart von Salzsäure, wie bekannt, einen weissen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Es soll vorgekommen sein, dass sehr schwachen Tabaksorten (mit geringem Nicotingehalt), Blätter und Auszüge von Tollkirschen (Atropa Belladonna), Bilsenkraut (Hyoscyamus niger), Stechapfel (Datura strammonium), sowie Opium oder Opiumtinctur beigemischt wurde. Den Nachweis einer solchen Verfälschung wird entweder der Botaniker führen (aus dem Bau der Blätter), oder der Chemiker, durch Nachweis der betreffenden Alkaloide. Atropin (Daturin) bei Belladonna und Datura strammonium, Hyoscyamin, bei Hyoscyamus, und Morphin sowie die übrigen Alkaloide des Opiums, Codein, Narcotin etc., bei einer Verunreinigung mit Opium.

Man wird die Alkaloide nachweisen, indem man sich unter Zusatz von etwas Säure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Weinsäure einen wässrigen Auszug aus einer genügend grossen Menge des fraglichen Tabaks macht, und diesen filtrirten wässrigen Auszug dann so untersucht, wie das für die Auffindung von Alkaloiden im Abschnitt »gerichtlich chemische Untersuchungen« angegeben ist.

Manchmal werden der Schnupftabak oder auch gewisse Cigarrensorten in bleihaltiges Stanniol verpackt und es kann demnach, namentlich bei gewissen saueren Schnupftabakarten, vorkommen, dass solche bleihaltig wären. Wie ein etwaiger Bleigehalt im Tabak nachgewiesen wird, wurde schon früher angegeben. Ueber Stanniol siehe im Capitel »Käse«.

II.

Küchengeräthe, Farben,

(Kleiderstoffe, Toilettengegenstände, Spielzeug etc.)

Beleuchtung.

II. Küchengeräthe, Farben

(Kleiderstoffe, Toilettengegenstände, Spielzeug etc.),

Beleuchtung.

I. Küchengeräthe.

Thongeschirre.

Bei den Thongeschirren ist es nur die häufig angewandte Bleiglasur, die bei schlechter Bereitung gesundheitsschädlich werden kann; es tritt dieser Fall entweder dann ein, wenn das Geschirr mit dem zur Glasur verwendeten Bleioxyd nicht lange und stark genug gebrannt, so dass nicht alles Blei in ein unlösliches Silicat verwandelt wird, oder dann, wenn man zu viel Bleiglätte (Bleioxyd) verwendet, so dass auch bei starkem Brennen nicht alles in ein Silicat verwandelt werden kann. — Die Prüfung, ob ein Thongeschirr eine gesundheitsschädliche Bleiglasur besitzt, wird auf folgende Weise vorgenommen.

In das fragliche Geschirr bringt man starken Essig (verdünnte Essigsäure), kocht unter Umrühren längere Zeit, lässt dann erkalten und prüft die Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff auf Blei; bei Anwesenheit von Blei wird mit Schwefelsäure ein weisser, mit Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag entstehen.

Metallgeschirre.

Wie die Thongeschirre, so werden auch manchmal gewisse Metallgeschirre (Eisen) mit bleihaltigen Glasuren versehen. — Man prüft sie wie die Thongeschirre.

Unter den Metallgeschirren wären diejenigen aus reinem Silber oder Gold absolut unschädlich, diese kommen aber nur selten vor und dürften auch wegen der Weichheit dieser Metalle unpraktisch sein.

Hingegen kommen mit Kupfer legirte Silbergeschirre häufig in Verwendung und können dann gesundheitsschädlich werden, wenn sie längere Zeit mit sauern oder leicht gährenden Speisen und Flüssigkeiten in Berührung bleiben. Die zugesetzte oder durch Gährung entstandene Säure kann nämlich eine nicht unbedeutende Menge Kupfer auflösen. Dies kann sogar bei besseren Silbersorten, z. B. bei 12löthigem Silber (welches in 16 Loth 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthält) vorkommen.

Man weist das Kupfer in der dem Silbergeschirr entnommenen, klar filtrirten Lösung sehr leicht nach: mit Ammoniak (azurblaue Farbe), mit Ferrocyankalium (braune Fällung oder röthliche Färbung) und mit Schwefelammon (schwarze Fällung).

Kupferne Geschirre sind zu verwerfen, wenn sie nicht gehörig verzinnt, d. h. mit einer Lage Zinn überzogen wurden, doch birgt die Verzinnung selbst manche Gefahren in sich, da das Zinn häufig bleihaltig, manchmal sogar zinkhaltig gefunden wird.

Bei der Prüfung der Verzinnungen achtet man zunächst darauf, ob sich keine schadhaften Stellen, an denen das Kupfer sichtbar ist, vorfinden. Man achtet auf die Farbe und den Glanz der Verzinnung. Eine bleifreie Verzinnung ist fast silberweiss, glänzend und färbt beim Reiben mit den Fingern nicht ab. Eine bleihaltige ist bläulichweiss, mehr matt und färbt beim Reiben die Finger schwärzlich. — Auf Blei und Zink prüft man ferner, indem man in dem Geschirr sehr verdünnte Salpetersäure durch einige Zeit kocht. — Die salpetersaure Lösung wird nach dem qualitativen Schema geprüft.

Noch verwerflicher als Kupfer- sind Messinggeschirre (Messing ist eine Legirung aus Kupfer und Zink).

Die aus Neusilber (einer Legirung von Kupfer, Nickel und Zink) bereiteten Geschirre sind, obwohl sie Zink und Kupfer enthalten, unschädlich, wenn man nicht in ihnen saure oder leicht gährende

Speisen längere Zeit aufbewahrt. — Synonym mit Neusilber: Argentan, Weisskupfer, Pakfong.

Chinasilber, Alpaka, Alfénide, Christoflemetall sind galvanisch versilberte Neusilbersorten.

Unter dem Namen Weisskupfer (weisser Tombac) kommt eine Legirung aus Kupfer und Arsenik und eine aus Kupfer, Nickel und Antimon vor. Die erstere, arsenhaltige, erkennt man leicht, wenn man sie vor dem Löthrohre erhitzt, an dem für Arsen charakteristischen Knoblauchgeruch. — Beide Legirungen untersucht man übrigens nach dem gewöhnlichen qualitativen Schema. — Dass namentlich die arsenhaltige nicht als Koch- oder Trinkgefäss benutzt werden darf, liegt auf der Hand.

Zinngefässe gelten als unschädlich, sofern sie nicht Blei oder Zink enthalten. Ueber die Untersuchung siehe vorher bei der Untersuchung der Verzinnungen.

Gefässe aus Blei und Zink, also aus Metallen, die in nicht unbeträchtlicher Menge, als doppeltkohlensaure Salze, schon in kohlensaurem Wasser löslich sind, sind absolut schädlich; Zinkgefässe dürften jedoch zur Aufbewahrung trockener Speisen nicht geradezu zu verwerfen sein, namentlich dann, wenn selbe mit einer unschädlichen (Oel-)Farbe bestrichen sind. — Ob ein Gefäss aus Blei oder Zink besteht, wird durch die qualitative Analyse leicht entschieden, wenn man in ihnen verdünnte Salpetersäure kocht und dann auf Blei und Zink reagirt.

Manchmal werden, wie schon früher erwähnt, Metallgefässe mit Farben bestrichen, und namentlich bei solchen, die mit grünen (Arsen-)Farben gefärbt wurden, sind schon Vergiftungsfälle beobachtet worden. Wie man die vom Gefäss etc. abgeschabten Farben untersucht, siehe im nächsten Capitel.

II. Farben.

Eintheilung und chemische Charakteristik.

Die Farben können in anorganische und organische und in solche eingetheilt werden, die aus organischen und anorganischen Bestandtheilen zusammengesetzt sind. Zu letzteren gehören vor-

züglich die sogenannten Lack- und Beizfarben, das sind solche organische Farben, die nur durch Vermittlung gewisser anorganischer Salze, Beizen (Alaun etc.) fixirt werden können. — Vom Standpunkte des Arztes unterscheiden wir ferner giftige und nichtgiftige Farben. — Es hätte keinen praktischen Zweck, alle für giftig geltenden Farben aufzuzählen, schon darum nicht, weil die Farben unter den verschiedensten Benennungen in den Handel kommen, mögen sie auch chemisch noch so ähnlich zusammengesetzt sein. — Zur Orientirung sei jedoch erwähnt, dass zur Bereitung schädlicher Farben folgende, theils an und für sich, theils durch gewisse Verunreinigungen schädliche Körper häufig Anwendung finden.

1. Anorganische Farben.

Für Weiss: verschiedene Bleiverbindungen (z. B. Bleiweiss = basisch kohlensaures Blei); Antimon (Antimonoxyd, Antimonsäure); Zink (Zinkoxyd); Wismuth (basisch salpetersaures Wismuth).

Für Roth: Quecksilber (als unreiner, mennigehaltiger Zinnober); Blei (als Mennige = Bleioxyd und Bleidioxyd, basisch chromsaures Blei); Kupfer; Arsenik (als Schwefelarsen); Eisen (als Caput mortuum = Eisenoxydsulfathaltiges Eisenoxyd); Chrom (als basisch chromsaures Blei).

Für Gelb: Arsen (als Schwefelarsen); Antimon (als Schwefelantimon, antimonsaures Blei); Blei (als chromsaures Blei); Barium (als chromsaures Barium); Chrom (chromsaure Salze); Zink (als chromsaures Zink); Cadmium (als Schwefelcadmium); Quecksilber (Quecksilberoxydsalze).

Für Orange: wie bei roth und gelb.

Für Blau: Kupferverbindungen; Eisen (als Berlinerblau oder Turnbullsblau; ist nur dann giftig, wenn es mit Blei oder Zink verunreinigt ist); Kobalt (als Smalte; ist gewöhnlich arsenhaltig und daher giftig).

Für Grün: Kupfer (als Grünspan = essigsaures und kohlensaures Kupfer, als arsenigsaures Kupfer etc.); Arsen (arsenig- und arsensaure Salze); Kobalt (mit Zink); Chrom (als chromsaures Blei mit Berlinerblau).

Für Braun: Kupfer (als Ferrocyankupfer).

Für Schwarz: Kupfer (als Kupferoxyd); Blei (als Schwefelblei).

2. Organische Farben.

a) Künstliche Farben, Theerfarben.

1. Anilinfarben (Derivate des Rosanilins). Mit Ausnahme der weissen kann jede Farbe von Anilin herrühren. — Wiewohl von mancher Seite behauptet wird, dass reine Anilinfarben nicht giftig seien, so wird es bisher noch immer bedenklich sein, sie für unschädlich anzusehen.

2. Phenolfarben[1]) (Derivate der Carbolsäure). Sie sind roth, blau, gelb, orange und braun.

Hierher gehörige rothe Farbstoffe wären:

Das Corallin oder Päonin und die Rosolsäure. Beide sollen nicht an und für sich, sondern wegen eines Gehalts an Carbolsäure und Arsen (herrührend von dem arsensauren Natrium als Beizmittel) giftig sein.

Der blaue Phenolfarbstoff ist das Azulin, giftig wegen eines Gehaltes an Carbolsäure und Anilin.

Gelbe Farbstoffe sind: Das Corallingelb; es gilt für ihn das früher von Corallin Gesagte. Der gelbe Farbstoff von Vohl ist sowohl wegen seines Arsengehaltes, als auch an und für sich giftig. Pikrinsäure und Pikraminsäure sind beide an und für sich giftig.

Vom braunen Farbstoff, dem Phenilbraun (Phénicienne), ist in dieser Richtung nichts Näheres bekannt.

3. Naphtalinfarben (Derivate des Naphtylamins). Hierher gehören verschiedene Farbstoffe, wie Naphtalifuchsin, Naphtalingelb etc. In sanitärer Beziehung gilt für sie das bei den Anilinfarben Gesagte.

4. Anthracenfarbstoffe (verschieden gefärbte Derivate). Die wichtigsten sind das Alizarin und Purpurin.

b) Natürliche Farben.

Cardol (eine in Westindien in dem Fruchtgehäuse der sogenannten Elephantenläuse — Früchte von Anacardium occidentale —

---

[1]) Es giebt auch Farbstoffe, welche Derivate zweiatomiger Phenole sind; so ist z. B. das Eosin ein Derivat des Resorcins.

vorkommende balsamähnliche, allmählich zu einem Harze eintrocknende Substanz) wird manchmal, in ätherischer Lösung, zum Schwarzfärben oder als unauslöschliche Tinte benützt. Ist sehr giftig.

Gummigutt (der eingetrocknete Milchsaft von verschiedenen im südlichen Asien vorkommenden Garcinia- und Hebradendron-Arten). Hat eine schöne hochgelbe Farbe. Sehr giftig.

Cochenille und Kermes. Erstere ist die getrocknete Cochenilleschildlaus; Kermes nennt man die eingetrockneten Weibchen, vorzüglich die Eier der Kermesschildlaus. Der Farbstoff beider ist identisch und wird daraus mit Ammoniak Carmin bereitet.

Indigo, Farbstoff aus verschiedenen Indigofera-Arten, z. B. aus Isatis tinctoria. Derivate sind der Indigpurpur (Phönicin), eine Monosulfo-, und der Indigcarmin (blauer Carmin, Indigotin, chemisch Blau, Cörulein etc.), ein Natronsalz der Disulfoverbindung des Indigo. Indigo ist nicht giftig.

Andere Pflanzenfarbstoffe s. bei Wein und unter den einzelnen Namen.

3. Aus anorganischen und organischen Bestandtheilen zusammengesetzte Farben.

Hierher wären manche sogenannte Beiz- und Lackfarben zu zählen. — Der Farbstoff selbst ist gewöhnlich an und für sich ein unschädlicher vegetabilischer, das Fixirungsmittel aber, nämlich dasjenige, mit Hilfe dessen es am zu färbenden Zeug haftet, häufig giftig. — Solche giftige Beizen sind: Kupfer-, Arsen-, Quecksilber-, Zink-, Zinn- und Bleiverbindungen.

Chemische Untersuchung.

Vor allem sei erwähnt, dass der zu untersuchende Farbstoff vom Gegenstande, an dem er haftet, entfernt werden muss. Befindet er sich auf Holz, Metall oder auf Zuckergebäck und dergleichen, so wird er so gut als möglich abgeschabt.

Hat man gefärbte Stoffe zu untersuchen, so wird ein Stück ausgeschnitten und zerkleinert; ist ein Stoff an verschiedenen Stellen verschieden gefärbt (gedruckt), so werden die einzelnen Muster sorgfältig ausgeschnitten und gesondert untersucht. Gefärbte Flüssig-

keiten werden entweder so stark als möglich eingeengt oder zur Trockne verdampft.

Ich habe es zweckmässig gefunden, bei der Untersuchung von Farbstoffen folgenden Weg einzuschlagen:

1. Man extrahirt zunächst mit Alkohol; hierin lösen sich fast alle wichtigeren Theerfarbstoffe leicht auf. Bleibt der Alkohol ungefärbt, so ist kein Theerfarbstoff vorhanden.

Der alkoholische Auszug kann aber auch Pflanzenfarbstoffe jeder Farbe enthalten, sowie auch thierische, wie Carmin, obwohl letzterer in Alkohol schwerer und vorzüglich in Wasser löslich ist. Man prüft das Verhalten der Lösung zu concentrirter Salzsäure sowie zu Kali. Durch beide Agentien werden die meisten Theerfarbstoffe verschieden schnell ent- oder verfärbt, während die anderen sich gegen Salzsäure gewöhnlich sehr resistent erweisen. Kali verfärbt auch viele vegetabilische Farbstoffe, namentlich gehen rothe, blaue und violette in grün oder braungrün über.

Zur besseren Unterscheidung prüft man mit dem Spectralapparat[1]). Die meisten rothen, grünen, blauen und violetten Theerfarben geben scharfe, charakteristische Absorptionsbänder. Fuchsin, Corallin[2]) und Rosolsäure Streifen von ziemlich gleicher Lage zwischen D und E in gelb und grün. Naphtalinroth (Naphtalifuchsin), welches in alkoholischer Lösung ziegelrothe Fluorescenz zeigt, giebt in concentrirter Lösung einen Streifen zwischen d und F (grün—blau), in verdünnter zwischen D—b (gelb—grün). Das Eosin, ein prächtig morgenrother Farbstoff mit gelbgrüner Fluorescenz, zeigt einen Streifen zwischen E—F (grün—blau). Das Safranin mit ziegelrother Fluorescenz giebt einen Streifen zwischen D—F (gelb—blau). — Das künstliche Alizarin (s. auch unten) ist in Alkohol nur wenig und mit gelblicher Farbe löslich, das native jedoch, welches immer Purpurin enthält, löst sich in Alkohol, wird mit Kali prächtig violett und zeigt diese violette Lösung das Spectrum des Purpurins, nämlich zwei Streifen in gelb und blau, zwischen D—E und E—F. — Die grünen Anilinfarbstoffe zeigen somit Streifen in gelb bei D, die blauen zwischen C und E, die violetten zwischen d—E (gelb—grün). Die gelben Farbstoffe haben keine so charakteristischen Kennzeichen.

---

[1]) S. allg. Theil, pag. 55.

[2]) Mit Kali versetzt. Ohne Kali löst Alkohol mit gelber Farbe.

Das Chlorophyll, welches gleichfalls in Alkohol löslich ist, zeigt ein sehr charakteristisches Spectrum von vier starken Bändern. Besonders charakteristisch ist das erste, breite zwischen B—C in roth. Ein zweites schwächeres liegt zwischen D—E, die andern zwei rechts und links von D. War das Chlorophyll zersetzt, so sieht man häufig nur das breite Band zwischen B—C.

Alle übrigen Farbstoffe, welche von Alkohol ausgezogen werden, wie Pikrinsäure und andere gelbe Theerfarben, prüft man weiter auf chemischem Wege (s. Tabelle). Ueber Pflanzenfarben s. oben und bei »Wein« und »Butter«. Hier sei im Zusammenhang nur noch der Nachweis von Cardol und Gummigutti erwähnt.

Cardol. Man digerirt die zu untersuchende gefärbte Masse mit Aether, derselbe löst das Cardol. Schreibt man nun mit dieser Lösung auf weisses Papier oder weisse Leinwand und benetzt die Schriftzüge mit Kalkwasser, so werden sie bei Gegenwart von Cardol intensiv schwarz. Diese schwarze Farbe wird weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien angegriffen.

Gummigutt (Gutti). Die zu untersuchende gelb gefärbte Masse wird mehrere Male mit starkem (98procentigem) Alkohol ausgezogen. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden in einem Becherglase am Wasserbade verdunstet. Den Rückstand übergiesst man mit Chloroform und lässt ihn unter häufigem Umrühren längere Zeit stehen. — Der Chloroformauszug wird nun in einem Kölbchen verdunstet, der Rückstand mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron anfangs mässig erwärmt und dann zum Kochen erhitzt. Das Guttiharz löst sich nun mit gelbrother oder hyacinthrother Farbe auf und wird beim Versetzen dieser Lösung mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure als schön gelber Körper gefällt. — Diesen Niederschlag kann man nun auf einem Filter sammeln und in concentrirter Schwefelsäure lösen; beim Verdünnen dieser Lösung mit viel Wasser wird das Guttiharz wieder unverändert abgeschieden.

Einige Reactionen der wichtigeren künstlichen Farbstoffe.

Name.	Reaction mit H Cl	Reaction mit Na O H	Löslich in
Fuchsin	mit conc. H Cl gelb	rother Niederschlag, beim Kochen Entfärbung. Niederschlag schmutzigviolett	Wasser mit rother, Alkohol mit rother, Amylalkohol mit violettrother Farbe. In Aether wenig löslich
Magdalaroth	violettroth	violettroth, violett, beim Kochen violettroth ohne Fluorescenz	heissem Wasser roth mit prachtvoller Fluorescenz. In Alkohol u. Amylalkohol mit rother Fluorescenz
Eosin	gelb ohne Fluorescenz, beim Erwärmen gelber Niederschlag	rosafärbig, beim Kochen stark grüne Fluorescenz	Wasser roth mit Fluorescenz, Alkohol, Amylalkohol mit goldgelber Fluorescenz
Corallin	gelb, orangefarbener Niederschlag, beim Kochen Lösung, beim Erkalten Abscheidung	geringe lebhaftere Färbung	Wasser u. Alkohol roth, Aether hellgelb, Amylalkohol röthlichgelb
Grenadin	gelbroth, schwache Fluorescenz in olivengrün, b. Kochen braun werdend	rothbrauner Niederschlag, beim Kochen Lösung und Entfärbung	Wasser purpurroth, Alkohol u. Amylalkohol roth, Aether violettroth
Naphtalinroth	dunkleres Violett	violett, beim Kochen Niederschlag	Wasser, Alkohol roth, Amylalkohol ziegelroth
Saftroth	scharlachrother Niederschlag	roth mit violettem Stich	Wasser roth, Alkohol durchfallend gelbroth mit grünlicher Fluorescenz, Amylalkohol durchfallend violett mit grüner Fluorescenz
Kaiserroth	orangefarbener Niederschlag	bräunlichroth ins Grüne fluorescirend	Wasser feuerroth, schwache Fluorescenz, Alkohol, Amylalkohol rosa mit grüner Fluorescenz

Name.	Reaction mit HCl	Reaction mit NaOH	Löslich in
Rosanilin-sulfosaueres Natron	braungelb	—	Wasser röthlichviolett, Alkohol und Amylalkohol violett
Rosolsäure	gelb, mit Natron wieder roth	roth	wässrigem Natron mit rother Farbe
Methylviolett (Trimethyl-rosanilin)	dichroitisch roth, grün, Dichroismus verschwindet, beim Kochen grün werdend, beim Erkalten gelb, bei Zusatz grösserer Mengen sofort gelb	geht zuerst ins Rothviolette über, braunvioletter Niederschlag, beim Kochen Entfärbung durch Zusammensinken des Niederschlags	Wasser, Alkohol u. Amylalkohol violett, in Aether schwach violett
Lichtblau	lebhaftere Färbung, blauer Niederschlag	violettblau, beim Erwärmen violettroth	Wasser schön blau, Alkohol sehr schwach blau
Anilinblau	violettblauer Niederschlag, beim Kochen blau werdend	violettrother Niederschlag, beim Kochen roth werdend	Alkohol, Amylalkohol, Aether schön blau
Jodgrün	gelbgrün, beim Kochen etwas blau werdend	hellgrün, Entfärbung	Wasser, Alkohol, Amylalkohol mit grüner Farbe
Methylgrün	satteres Grün, gelbgrün, beim Kochen hellblaugrün, bei Zusatz von conc. HCl hellgelbgrün	erst heller, später sehr schwach violett, zuletzt beim Stehen Entfärbung	Wasser grün, Alkohol u. Amylalkohol helleres Grün
Anilingrün	satteres Grün, gelbgrün	erst helleres Grün, später Uebergang ins Violette und zuletzt Entfärbung	Wasser grün, Aether sehr schwach violett
Anilinorange	geringe Menge keine Veränderung, grösserer Zusatz eisenartiger Niederschlag	prachtvoll dunkelroth	Wasser rothorange, Aether, Alkohol, Amylalkohol gelblich orange
Anilingelb	etwas heller, später Entfärbung	flockiger gelber Niederschlag	Wasser, Aether, Amylalkohol gelb, Alkohol hellgelb

Name.	Reaction mit HCl	Reaction mit NaOH	Löslich in
Naphtalingelb	dem Uranglas ähnlicher Niederschlag mit Fluorescenz, beim Kochen Zusammensinken des Niederschlags	—	Wasser, Aether, Alkohol, Amylalkohol hellgelb
Pikrinsäure	—	—	Wasser, Aether, Alkohol, Amylalkohol hellgelb
Havannabraun	gelb	gelber Niederschlag, beim Kochen Lösung, beim Erkalten Trübung, Flüssigkeit schwach gefärbt	Wasser braun, Alkohol dunkelroth, Aether schwach gelbroth, Amylalkohol orangeroth
Bismarckbraun	etwas gelber	gelb, orangefarbiger Niederschlag, beim Kochen gelbe Lösung, beim Erkalten Trübung	Wasser röthlichbraun, Alkohol röthlichbraun, Aether roth, Amylalkohol schwachgelb
Nigrosin	verändert kaum	kaffeebrauner Niederschlag	Alkohol, Aether, Amylalkohol dunkelstahlblau

2. Hat aus dem Untersuchungsobject Alkohol Nichts extrahirt oder sich nur unbeträchtlich gefärbt, so zieht man mit warmem Wasser aus. Färbt es sich, so kann Alizarin (künstliches), Cochenille oder Kermes zugegen sein, wohl auch Indigcarmin, die man schon an der Farbe unterscheidet. — Das Alizarin wird in wässriger Lösung mit Ammoniak tief rothviolett und giebt zwei Streifen rechts und links von D (gelb—orange). Cochenille oder Kermes werden bei Zusatz von Ammoniak purpurviolett; war jedoch der Farbstoff schon als carminsaures Ammoniak vorhanden, so ändert sich die Farbe kaum. Im Spectrum zeigen obige Farbstoffe ähnliche Bänder wie Blutfarbstoff, sie unterscheiden sich jedoch von solchem sowohl durch Lage als Verhalten zu Reagentien. (S. bei »Blut«.)

Indigcarmin, blaue Lösung. Giebt einen charakteristischen Streifen zwischen d—D.

Nicht immer lassen sich Farbstoffe, namentlich wenn sie in Zeugen fixirt sind, so leicht extrahiren. Man prüft dann das Verhalten des Farbstoffes am Zeug selbst durch Betupfen mit Säuren und Kalilauge. In den meisten Fällen wird man auch so zum gewünschten Resultat gelangen. Man hat ferner auch bei organischen Farbstoffen auf giftige anorganische Verunreinigungen zu prüfen.

3. Hat man auch mit Wasser Nichts extrahiren können, so prüft man nach dem qualitativen Schema (s. allg. Theil) auf anorganische Farben, deren häufigere Bestandtheile oben angegeben wurden. Sind organische Beimengungen wegzuschaffen, so bewerkstelligt man das entweder durch Einäschern, oder falls man den Verlust flüchtiger Körper zu befürchten hat, in der Weise, wie das im allg. Theile beschrieben ist. Gewöhnlich dürfte jedoch das Auskochen des gefärbten Untersuchungsobjectes (Spielzeug, Kleiderstoff, Zuckerwerk etc.) mit verdünnter Salpetersäure, Salzsäure oder Salpeter-Salzsäure genügen, um Alles in Lösung zu bringen. Reine anorganische Farben werden natürlich ohne weiteres gelöst und weiter untersucht.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass die meisten Toilettegegenstände (wie Fächer etc.), Textilwaaren, Spielzeug, Oblaten etc. etc. gewöhnlich nur wegen der zu ihrer Färbung benützten Stoffe Gegenstände medicinal-polizeilich-chemischer Untersuchung werden, und dass mithin die Anleitung zur Prüfung dieser Stoffe in diesem Capitel über Farben erschöpft wurde.

Eine Ausnahme dürften etwa die Kämme aus Blei bilden, die manchmal zum Färben der Haare verwendet werden. — Man weist in einem solchen Falle die Gegenwart von Blei leicht nach, wenn man etwas von dem Metall abschabt, das Abgeschabte in verdünnter Salpetersäure löst und diese Lösung mit Schwefelsäure oder Schwefelammonium auf Blei prüft.

Endlich sei noch speciell erwähnt, dass weisser Kautschuk, der zur Verfertigung von Spielzeug oder Saugvorrichtungen für Säuglinge häufig Anwendung findet, oft grosse Mengen von Zinkoxyd enthält. Dasselbe wird sich leicht nachweisen lassen, wenn man

das zu prüfende, nöthigenfalls zerschnittene Object mit verdünnter Salzsäure auskocht, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, den Rückstand in Wasser löst und mit Kali und Schwefelwasserstoff auf Zink reagirt. (S. allg. Theil.)

III. Beleuchtung.

Von unserem Standpunkte haben wir hier nur wenig zu erwähnen. Ueber den Nachweis des Leuchtgases in der Luft wird anderen Orts das Nöthige angeführt (s. »Luft«); es erübrigt also nur das zweite sehr verbreitete und unter Umständen gefährliche Leuchtmaterial, das Petroleum, zu besprechen und einiges über Kerzen hinzuzufügen.

Chemische Charakteristik des Petroleums.

Das rohe Petroleum (Steinöl, Erdöl, Naphta) quillt in mehreren Ländern aus dem Boden und besteht aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen. Das Petroleum, welches als Leuchtöl gebraucht wird, ist ein raffinirtes, d. h. durch Behandeln mit Laugen oder Säuren und fractionirte Destillation gereinigtes. Durch die fractionirte Destillation gewinnt man aus dem Rohpetroleum noch verschiedene Körper, wie Petroläther, Ligroine etc. Ligroine wurde früher auch als Beleuchtungsmaterial verwendet, kam jedoch wegen seiner Gefährlichkeit bald ausser Gebrauch.

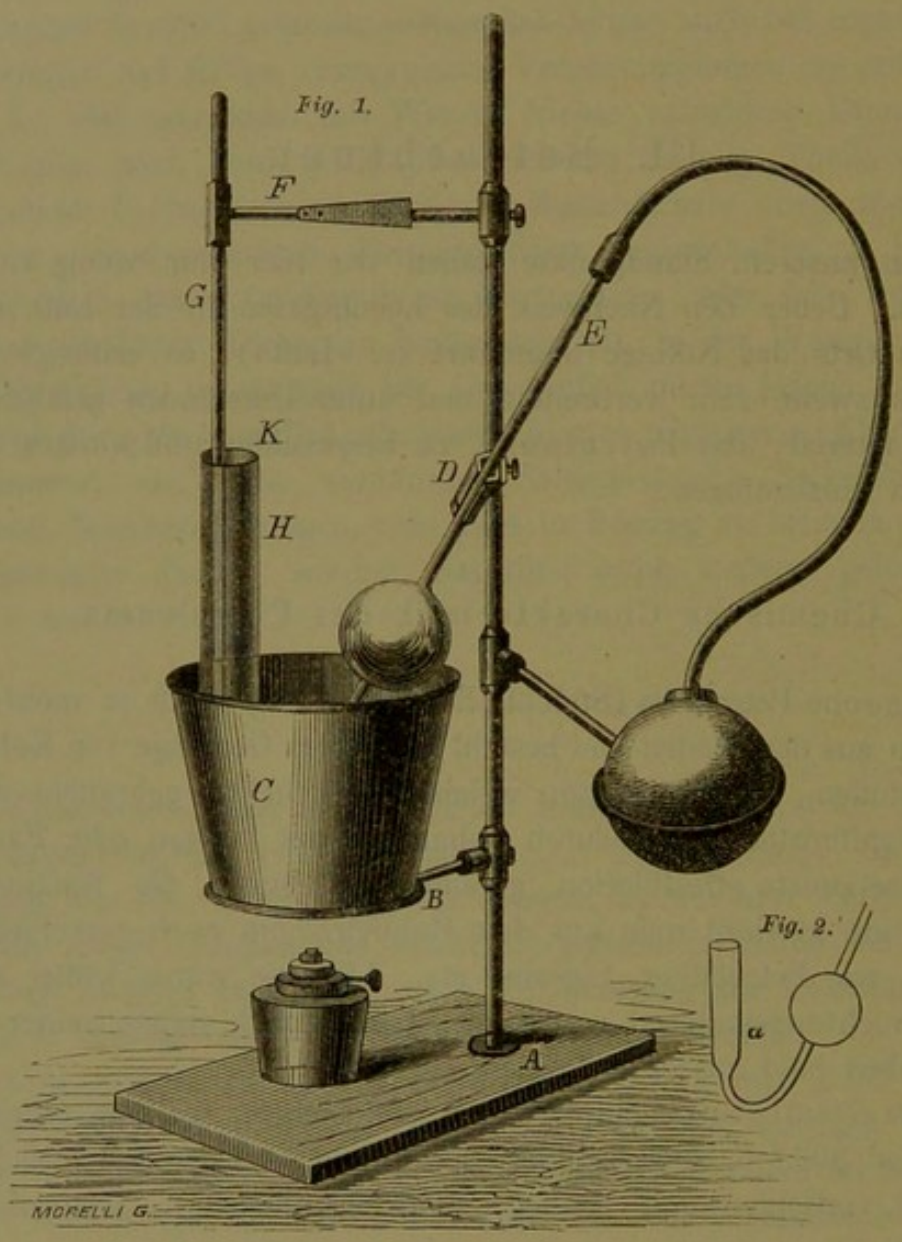
Das eigentliche Leuchtpetroleum ist dasjenige, welches zwischen 150° und 300° C. überdestillirt. Es ist nur unbedeutend löslich in Alkohol, mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl.

Untersuchung.

Bei der Untersuchung von Petroleum hat man die Frage zu beantworten, ob dasselbe noch Bestandtheile enthält, welche wegen

ihrer Flüchtigkeit bei einer relativ niedrigen Temperatur Veranlassung zu Explosionen geben können. Man hat also den Entflammungspunkt des Petroleums zu bestimmen, d. h. den Tempera-

Fig. 11.



turgrad, bei welchem dasselbe Dämpfe entwickelt, welche mit Luft ein entzündbares Gemisch bilden.

Das in folgendem geschilderte Verfahren beruht darauf, durch das erwärmte Petroleum von Grad zu Grad einen Luftstrom zu treiben und die also mit den Dämpfen des Petroleums beladene

Luft zum Entflammen zu bringen[1]): Auf die verticale Stange des Stativs A (Fig. 11) wird zunächst der Ring B geschoben, welcher das aus Messing gefertigte Wasserbad C trägt. Mit Hülfe der Klemme D fixirt man darin das pfeifenförmige, mit einer Kugel versehene Glasrohr (*Fig. 2*), in dessen kürzeren Schenkel H (*Fig. 1*) man etwa bis zur Marke a (*Fig. 2*) etwa 3 Cm. hoch Petroleum giebt, jedenfalls aber so viel, dass die Quecksilberkugel des in H gesenkten, durch die Klemme F fixirten Thermometers G davon vollständig bedeckt sei. Das Gefäss C füllt man nun, bis zur Höhe des Petroleums im Rohre, mit Wasser, schiebt über den langen Schenkel E des pfeifenförmigen Rohres mit Hülfe des Kautschukschlauches einen mit einer kleinen Oeffnung versehenen Kautschukballon und erwärmt das Gefäss C mit sehr kleiner Spiritusflamme. So oft die Temperatur um einen Grad gestiegen ist prüft man, indem man den Ballon in die rechte Hand nimmt, dessen Oeffnung mit dem Daumen verschliesst, und dann zusammendrückt, jedoch nicht so rasch, dass das Petroleum hinausgeschleudert werde; mit der linken nähert man dem Rande K ein brennendes Zündhölzchen und erkennt an dem Hinabschlagen einer bläulichen Flamme den Entflammungspunkt.

Beim Nachlassen des Druckes (auf den Ballon) hat man darauf zu sehen, dass dies nicht zu rasch geschehe, da sonst das Petroleum in den Ballon gesogen würde.

Was die Frage anbelangt, welches der niedrigste noch zulässige Entflammungspunkt sei, so lässt sich hierauf darum keine ganz bestimmte Antwort geben, weil hierfür in verschiedenen Staaten verschiedene Normen bestehen. Im allgemeinen lässt sich wohl sagen, dass der Entflammungspunkt nicht weniger als 37—38° C. betragen soll. Volle Sicherheit für alle Gegenden Europas bietet

---

[1]) L. Liebermann, Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Entflammungspunktes von Petroleum. Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, 321. Ich verzichte auf die Beschreibung anderer Apparate und bemerke nur, dass sie alle (auch den in Deutschland eingeführten Abel'schen Apparat nicht ausgenommen) nicht den wahren Entflammungspunkt anzeigen, sondern vom betreffenden Apparate abhängige und nur willkürlich als richtig angenommene Daten liefern. Mit verschiedenen Apparaten gewonnene Resultate lassen sich daher untereinander nicht vergleichen.

jedoch nur ein Petroleum, dessen Entflammungspunkt über 60° C. liegt [1]).

Kerzen. Es soll vorkommen, dass Kerzen mit Arsen präparirt werden, um ein weisseres Licht zu erzielen; dieser gesundheitsschädliche Zusatz wird sich nach der, im allgemeinen Theil, für den Nachweis von Arsen in organischen Substanzen überhaupt beschriebenen Methode erkennen lassen.

---

[1]) L. Liebermann, Zeitschr. f. analyt. Chemie XXI, 335.

III.

Seifen, Toilette- und kosmetische Mittel. Parfümerien.

III. Seifen, Toilette-, und kosmetische Mittel. Parfümerien.

I. Seifen.

Chemische Charakteristik.

Seifen nennt man die Verbindungen derjenigen fetten Säuren, die in den pflanzlichen oder thierischen Fetten vorkommen (wie Oleinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure), mit Alkalien oder alkalischen Erden.

Die in der Praxis verwendeten Seifen sind jedoch ausschliesslich Natron- oder Kaliseifen.

Sie entstehen aus den neutralen Fetten, die nichts anderes sind, als Verbindungen der fetten Säuren mit Glycerin, wenn diese durch eine stärkere Base (Natron, Kali etc.) zerlegt werden, wobei sich fettsaures Alkali (Seife) bildet und Glycerin aus der früheren Verbindung, dem Fett, ausgeschieden wird. Der Process selbst heisst Verseifung.

Mit Rücksicht auf ihre Consistenz, die vorzüglich von der Art des zur Seifenbildung verwendeten Alkalis abhängt, unterscheidet man harte Seifen und Schmierseifen.

Die aus Hanföl bereiteten Schmierseifen sind grünlich gefärbt und heissen auch darum „grüne Seifen".

Die harten sind Natronseifen, die Schmierseifen Kaliseifen. Letztere verdanken ihre weiche Beschaffenheit der Fähigkeit, rasch Wasser anzuziehen. Die harten Seifen werden hinsichtlich ihres procentischen Wassergehalts eingetheilt: in Kernseifen (25—30 %

Wasser), in geschliffene (etwa 60 %) und Leimseifen (bis 75 % Wasser).

Hinsichtlich des verwendeten Fettes unterscheidet man Talgseifen und Oelseifen. Die Talgseifen werden aus festem Fett — Talg — bereitet und bestehen zum grössten Theil aus stearinsaurem Alkali, sind härter, consistenter und schäumen stark. Die Oelseifen (Marseillerseife, venetianische Seife) sind weicher, schäumen sehr wenig und fühlen sich befeuchtet schleimig an.

Die Toiletteseifen werden entweder gleich von vorne herein aus sehr reinen Fetten oder aus den gewöhnlichen Seifen durch Raffiniren, Umschmelzen derselben mit Wasser, dargestellt. Die meisten enthalten Kokosöl, manche auch Wachs oder Glycerin. Sie werden durch Zusatz ätherischer Oele parfümirt und meist mit anorganischen Farbstoffen, weil diese haltbarer sind, gefärbt. Doch werden jetzt häufig auch Anilinfarben verwendet.

Die häufigst angewandten Färbemittel sind:

Für Blau: Smalte (ein durch Kobalt blau gefärbtes und dann gepulvertes Glas) und Ultramarin (ein Natrium-Aluminiumsilicat mit Schwefelnatrium).

Für Roth: Zinnober (Quecksilbersulfid), Anilinroth.

Für Gelb: Chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) kann schädlich sein, da es sich in Kali leicht löst und die schmutzlösende Wirkung der Seife eben darauf beruht, dass beim Waschen Alkalien frei werden, indem neutrales, fettsaures Alkali zersetzt wird.

Seifen werden auch gelb gefärbt durch Mitverseifen von Palmöl und durch Zusatz mancher ätherischer Oele.

Für Grün: Gelbe Seife mit Ultramarin, Chromgrün (Chromoxyd).

Grüne Kupferfarben (meist Arsenverbindungen) sind giftig, ebenso die grünen Farben, die durch Mischung von Chromgelb mit Berlinerblau erzeugt sind.

Für Schwarz: Lampenruss (Kohle), Blauholzabsud.

Für Braun: Caramel (gebrannter Zucker), Cacao.

Unter den Toiletteseifen wären wegen ihrer abweichenden Form oder Consistenz noch besonders zu erwähnen: die flüssigen Glycerinseifen und die Seifenpulver (Rasirpulver). Erstere bestehen gewöhnlich aus einer wässerig-alkoholischen Lösung, einer gereinigten Kali- oder Natronseife und Glycerin, parfümirt mit verschiedenen ätherischen Oelen (Nelkenöl, Bergamottöl etc.), letztere,

die Seifenpulver, aus getrockneter und gepulverter Seife, Stärkemehl und ätherischen Oelen.

Die Fleckseifen bestehen entweder nur aus verseifter Galle (gallensaurem Alkali), oder aus einem Gemenge der letzteren und einer gewöhnlichen Seife. Es giebt jedoch auch Fleckseifen, die keine Gallenbestandtheile enthalten, eine solche wäre z. B. eine gewöhnliche Natronölseife mit Ammoniak.

Medicinische Seifen. In diese Kategorie gehören drei Arten von Seifen:

1. Die medicinische Seife κατ ἐξοχην, ist eine durch Verseifung von Mandelöl oder Olivenöl und Schmalz, in der Kälte oder bei mässiger Wärme erzeugte reine Natronseife. Metallische Verunreinigungen darf sie nicht enthalten, da sie manchmal innerlich, z. B. bei Vergiftungen mit Säuren angewendet wird.

2. Die übrigen mit dem allgemeinen Namen »medicinische Seifen« belegten verdanken ihre Wirkung beigemengten arzneilichen Stoffen. So besteht die Jodseife aus einer Mischung gewöhnlicher Marseillerseife mit gepulvertem Jodkalium; die Chlorseife aus gewöhnlicher Seife und Chlorkalk; die Tanninseife aus Seife und Tannin; die Campherseife aus Seife und Campher; die Terpentinseife aus Marseillerseife, Terpentinöl und kohlensaurem Kali; die Jalapenseife aus Jalapenharz und Marseillerseife; die Guajakseife aus einer Verbindung des Harzes (Harzsäure) mit Kalilauge; Crotonseife aus Crotonöl und Kali; Honigseife aus Seife und Honig; Theerseife aus Seife und Birkentheer; Ricinusölseife aus Ricinusöl und Magnesia.

3. Die Seifenessenzen sind parfümirte Lösungen von Seifen in Alkohol (Opodeldok). Sind die Lösungen nicht parfümirt, so führen sie den Namen Seifenspiritus (Spiritus saponatus).

Chemische Untersuchung der Seifen.

Aus dem Vorhergegangenen ergiebt sich, dass man die Seifen in zweierlei Form zur Untersuchung bekommen kann, in fester und in flüssiger; ferner dass vom Standpunkte der hygienischen Praxis bei der Untersuchung der Seifen nur folgende drei Punkte in Betracht zu ziehen sind:

1. Die Art des in der Seife vorhandenen Alkalis, da es für gewisse Zwecke nicht gleichgültig sein kann, ob eine Seife

Kali oder Natron enthält. Kaliseifen greifen die Haut z. B. viel energischer an als Natronseifen, und dies kann bei der Applicirung derselben auf empfindlichere Hautstellen von Belang sein.

2. Die Menge des überschüssigen freien Alkalis. Eine Seife, die freies Alkali in grösserer Menge enthält, greift sowohl die Haut als auch Gewebe, wie Linnen etc., sehr energisch an.

3. Die Art der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

a. Feste Seifen.

1. Untersuchung der Art des in der Seife vorhandenen Alkalis.

Man schabt von dem zu untersuchenden Stück einige Gramme in möglichst dünnen Spänen ab, bringt diese mit wenig destillirtem Wasser in ein Porcellanschälchen, bringt verdünnte Salzsäure dazu und erwärmt über einer Lampe, bis sich die Fettsäuren abgeschieden haben. Sie schwimmen als bräunlichgelb oder braun gefärbte Tropfen oben auf. Nun lässt man erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter und prüft das klare, farblose oder nur schwach gefärbte Filtrat, welches die Alkalimetalle nun als Chlorverbindungen enthält, auf die gewöhnliche Weise auf Kali und Natron. Hat man ein Seifenpulver zu untersuchen, so wird es ganz so behandelt, wie die geschabten Seifenspäne.

2. Nachweis des überschüssigen (freien) Alkalis. Aetzkali, Aetznatron oder kohlensaures Alkali (kohlensaures Kali = Pottasche; kohlensaures Natron = Soda).

Man prüft die wässrige Seifenlösung auf ihre Reaction; mit geröthetem Lackmuspapier oder mit Lackmustinctur blaue Färbung, mit Curcumapapier braune Färbung, bei Gegenwart von freiem Alkali.

Die Menge des freien Alkalis lässt sich auf folgende Weise annähernd schätzen:

Man verdünnt eine Schwefelsäure so lange, bis sie das spec. Gewicht 1.068 aufweist. 100 Ccm. dieser Säure neutralisiren:

8.15 Grm.	Aetznatron;	11.44 Grm.	Aetzkali, oder
10.80 „	kohlensaures Natron;	14.10 „	kohlensaures Kali.

Man löst z. B. 2 Grm. geschabter Seife in Wasser, färbt die

Lösung mit Lackmustinctur blau, und fügt aus einer graduirten Bürette tropfenweise so lange von der obigen Säure zu, bis die Flüssigkeit zwiebelroth geworden. Nun liest man die verbrauchten Ccm. Säure ab. Nehmen wir an, wir hätten 10 Ccm. Säure verbraucht, so würden die 2 Grm. Seife 0.815 Grm. freies Aetznatron enthalten (wenn die vorhergegangene qualitative Prüfung, als Alkali, Natron nachgewiesen hätte), d. h. 40.7% $\frac{(x = 0.815 \times 100)}{2}$

Genauer kann diese Bestimmung durch Titrirung mit Normalsäure (s. Allg. Theil) ausgeführt werden.

3. Untersuchung der behufs Färbung oder zu arzneilichen Zwecken beigemengten Körper.

Von der Gegenwart eines Metalls kann man sich häufig schon durch eine einfache Vorprobe überzeugen. Man übergiesst die gefärbte Seife mit einigen Tropfen Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoffwasser. Die Metalle werden sich häufig schon durch die eingetretene Farbenänderung zu erkennen geben.

Zur eigentlichen Untersuchung auf anorganische Körper kann man mehrere Wege einschlagen.

1. Man kann die Seife in Alkohol lösen. Die anorganischen Farbstoffe, sowie sonstige Verunreinigungen anorganischer Natur oder die arzneilichen (anorganischen) Stoffe werden fast alle ungelöst zurückbleiben. Mit diesem Rückstand kann man nun, nachdem er öfters gewaschen wurde, nach den Regeln der zusammengesetzten Analyse verfahren.

2. Man kann die Seife, je nachdem man einen in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser löslichen Körper vermuthet, mit einer dieser Säuren ausziehen, indem man sie in einem Porcellanschälchen längere Zeit mit der Säure kocht. Man verdünnt nun mit Wasser, lässt erkalten, filtrirt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Durch Erwärmen des Filtrats am Wasserbade (in einem Porcellanschälchen) verjagt man die freie Säure und verfährt nun mit der Flüssigkeit, je nachdem man nur einen oder mehrere Körper sucht, nach den Regeln der einfachen oder zusammengesetzten Analyse.

Methode 1. kann jedoch gestört werden, z. B. durch die Gegenwart von Stärkemehl, denn es bleibt mit den anorganischen Körpern bei Behandlung mit Alkohol ungelöst. Methode 2. z. B. durch

Verflüchtigung gewisser anorganischer Körper in der Hitze, beim Zersetzen des Fettes (Chlorarsen, Quecksilberchlorid). Unter allen Umständen wird jedoch das Verfahren, welches auf der Zerstörung der organischen Materie mit Salzsäure und chlorsaurem Kali beruht, zum Ziele führen, man trachte nur von möglichst vielen Theilen der Seife Stücke zu bekommen, da das namentlich bei marmorirten Seifen, bei denen eine ungleiche Vertheilung der Farbstoffe vorkommt, von Wichtigkeit sein kann.

Eine Färbung mit Fuchsin (Anilinroth) oder anderen Theerfarbstoffen lässt sich auf folgende Weise erkennen:

Ein Theil der geschabten Seife wird mit kleinen Mengen Amylalkohol einige Male in einem Kölbchen ausgeschüttelt. Der Amylalkohol nimmt die Theerfarbstoffe sehr leicht auf, während von der Seife nur wenig gelöst wird. Die Amylalkohollösung wird verdunstet, der Rückstand wieder mit kleinen Mengen Amylalkohol ausgezogen und dieser Auszug wieder verdunstet. Den Rückstand prüft man nun auf die Weise, wie das im Capitel »Farben« angegeben wurde.

b. Flüssige Seifen.

1. Untersuchung der Art des in der Seife vorhandenen Alkalis.

α) Bei Glycerinseifen. Eine kleine Menge (mehrere Cubikcentimeter) der flüssigen Glycerinseife wird am Wasserbade erwärmt, bis das Wasser der Seifenlösung verdampft, die Seifenlösung syrupartig geworden ist. Hierauf bringt man den Syrup in einen Platintiegel, erhitzt anfangs vorsichtig, später stark, bis alles Organische verbrannt ist, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft wieder zur Trockene und prüft den Rückstand, nachdem er in etwas Wasser gelöst wurde, auf Kali und Natron.

β) Bei Seifenessenzen und Seifenspiritus. Die Prüfung auf Alkalien bei diesen Lösungen unterscheidet sich von der vorhergehenden nur darin, dass man dieselben schon am Wasserbade vollkommen zur Trockene bringt. Mit dem Rückstand verfährt man ganz so wie früher.

2. Nachweis des freien Alkalis.

Der Nachweis und die Bestimmung der Menge des freien Alkalis wird ähnlich geführt wie bei festen Seifen.

II. Zahn- und Mundmittel, Mittel zur Haarpflege, Haarfärbemittel, Enthaarungsmittel.

1. Zahn- und Mundmittel.

Chemische Charakteristik.

Es ist wohl kaum möglich, hier eine genaue Charakteristik zu geben. Wenn es trotzdem versucht wird, so bezieht sich das mehr auf die Form, in der diese Mittel vorkommen und die doch gewöhnlich an gewisse fast immer vorhandene Bestandtheile geknüpft ist. So enthalten die Zahnseifen immer eine Seife, die Pasten einen syrupartigen Körper als formgebende Mittel.

Zahnseife besteht häufig aus Marseillerseife, gepulverter Veilchenwurzel und Talg, welche Bestandtheile mit einem ätherischen Oel parfümirt und mit Zuckersyrup zu einer steifen Paste verrieben werden. Zahnpasta ist häufig ein Gemisch von Honig, Zuckersyrup, kohlensaurem Kalk, Veilchenwurzelpulver und ätherischen Oelen. Eine Art von Zahnpastillen ist folgendermassen zusammengesetzt: Succus liquiritiae, Gummi arabicum, Mastixpulver, Cascarillrindenpulver, Veilchenwurzelpulver, parfümirt mit: Pfefferminzöl, Ambraextract, Moschustinctur. — (Cachou aromatisé, dient zum Parfümiren des Athems.)

Die Zahnpulver enthalten meist Kreide, Bimsstein, Kohle; sehr häufig Chinarindenpulver oder schwefelsaures Chinin, manchmal kohlensaures Ammoniak. Ferner Stärke, verschiedene gepulverte Wurzeln, Rinden, ätherische Oele etc. Als Färbemittel dient sehr oft Cochenille.

Die Zahntincturen bestehen der Hauptsache nach aus Alkohol und alkoholischen Auszügen verschiedener Rinden, Wurzeln, Blätter etc. Das Anatherin-Mundwasser z. B. ist ein weingeistiger Auszug von rothem Sandelholz, Myrrhen, Gewürznelken, Zimmt und Guajakharz.

Chemische Untersuchung.

Zahnseifen und Pasten werden so untersucht, wie das früher für Seifen angegeben wurde.

Zahnpulver. Zur Vorprüfung übergiesst man einen kleinen

Theil des Pulvers mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium. Man entscheidet auf diese Weise rasch, ob dem Pulver schwere Metallsalze oder manche andere anorganische Gifte beigemengt sind, indem das Pulver eine mehr weniger dunkle, schmutzige Farbe annimmt. Ist das nicht der Fall, so können immerhin noch andere anorganische Beimengungen (Alkalisalze, alkalische Erden) vorhanden sein.

Man kann nun zur genaueren Untersuchung das Pulver mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure auskochen (Salpetersäure ist immer angezeigt, wenn man Blei vermuthet), filtriren und die Lösung nach der qualitativen Analyse untersuchen. Beigemengte organische Substanzen können auch durch Einäschern zerstört werden.

Tincturen. Eine Portion der Tinctur wird in einer Porcellanschale aufs Wasserbad gestellt, bis aller Alkohol verjagt ist. Ist die nun restirende wässerige Lösung gefärbt, so wird sie mit Thierkohle digerirt. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit in der Porcellanschale über freiem Feuer oder auch am Wasserbade unter Umrühren mit kleinen Mengen pulveriger Thierkohle versetzt; hiermit wird so lange fortgefahren, bis man merkt, dass die Flüssigkeit, die sich von der absitzenden Kohle trennt, nicht mehr gefärbt ist. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat auf die gewöhnliche Weise verarbeitet.

Sogenannte Mundwässer werden natürlich auf dieselbe Weise untersucht. Sie enthalten gewöhnlich irgend ein Desinfectionsmittel wie Alaun, Tannin, ätherische Oele, Carbolsäure, Salicylsäure.

Bei allen obengenannten Mitteln kann es sich natürlich auch um den Nachweis schädlicher Farbstoffe handeln. Derselbe wird nach den im Capitel »Farben« aufgestellten Grundsätzen geführt.

2. Mittel zur Pflege des Haares.

Hierher sind zu zählen die Pomaden, Haaröle, Wachspomaden, Haarwaschwässer.

Chemische Charakteristik.

Die Pomaden werden bereitet, indem man geschmolzene Fette mit ätherischen Oelen mischt. Zu arzneilichen Zwecken, z. B. um das Ausfallen der Haare zu verhindern, den Haarwuchs zu be-

schleunigen u. s. w., werden denselben verschiedene (zum Theil wohl auch schädliche) Stoffe beigemischt, wie Chinin, Tannin, Cantharidenextract, Cantharidenpulver etc.

Die Haaröle bestehen aus Fetten und ätherischen Oelen.

Die Wachspomaden enthalten Talg oder Talg und Schmalz und wie ihr Name andeutet, auch Wachs; häufig Seifen, gummiartige Körper, ätherische Oele und verschiedene Farbstoffe; die besseren Sorten gewöhnlich organische Farbstoffe, wie Alkannawurzel (Rosapomade), Beinschwarz (gebranntes Elfenbein) oder auch unschädliche anorganische Farbstoffe, wie Umbra (ein Thon, der Eisenoxyd und Manganoxyd enthält).

Zu Haarwaschwässern wird häufig Glycerin verwendet. Andere Waschwässer enthalten oft Cantharidentinctur, Ammoniak (Salmiakgeist), Pottasche, Borax, Weingeist und verschiedene aromatische Substanzen.

Zum Parfümiren von Pomaden oder Haarölen wird manchmal das Bittermandelöl oder ein Surrogat desselben, das Nitrobenzol (Mirbanöl) benützt. Ersteres ist oft blausäurehaltig, letzteres überhaupt giftig. Was die Untersuchung dieser Körper betrifft, so wird auf das Capitel: »Parfümerien« verwiesen.

Chemische Untersuchung.

Bei Pomaden und Haarölen hat man zunächst darauf zu achten, ob dieselben keine ranzigen Fette enthalten, da letztere, indem sie die Kopfhaut reizen, schädlich wirken können. Man überzeugt sich hiervon am leichtesten, indem man beobachtet, wie sie sich gegen blaues Lackmuspapier verhalten. Unzersetze Fette sind vollkommen neutral, ranzige röthen blaues Lackmuspapier, da das Ranzigwerden nichts anderes ist als eine Spaltung des Fettes in Glycerin und freie Fettsäure. Auch an dem eigentlichen Geruch, der von den flüchtigen Fettsäuren herrührt, erkennt man ein ranziges Fett, denn dieser Geruch ist so durchdringend, dass er auch von etwa vorhandenem Parfüm nicht gedeckt wird.

Von Wichtigkeit ist ferner der in grösseren Mengen gewiss schädliche Zusatz von Cantharidenpräparaten. Da die wichtigste Reaction auf Cantharidin diejenige ist, welche auf der Prüfung der fraglichen Substanz auf ihre blasenziehende Eigenschaft beruht,

so nimmt man geradezu einen kleinen Theil der Pomade oder des Oels, streicht ihn auf ein Leinwandläppchen, lässt dieses einige Zeit auf dem Arm oder der Brust liegen und beobachtet die Wirkung.

Sollte der zu untersuchenden Pomade Cantharidenpulver beigemengt sein, was wohl selten geschehen dürfte, so kann man mit der Lupe oder dem Mikroskop nach den kleinen, grün schillernden, eckigen Stückchen, Fragmenten der Flügeldecken der Canthariden, suchen; man wird sie kaum vermissen.

Wie früher bemerkt, enthalten auch manche Haarwaschwässer Cantharidin. Zum Nachweis desselben dampft man die Flüssigkeit zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen Olivenöl auf und prüft wie früher die Wirkung auf die Haut. Man nimmt hierzu darum gerne ein Oel, weil dadurch eine innigere Berührung mit der Haut bewirkt wird.

Enthält das Haarwaschwasser Glycerin, so kann man nicht zur Trockene verdampfen; man bringt daher geradezu die Glycerinlösung auf die Haut.

Andere Beimengungen, anorganischer Natur, lassen sich in den Waschwässern, wenn sie nicht gefärbt sind, ohne weitere Vorbereitung, nach dem gewöhnlichen analytischen Gang erkennen. Ist das Wasser gefärbt, so erwärmt man es durch einige Zeit in einer Porcellanschale mit Thierkohle, filtrirt die nun farblose Flüssigkeit und verfährt weiter, wie mit ungefärbten Flüssigkeiten. Auch die Gegenwart von Glycerin schadet nichts, wenn man Sorge trägt, die etwa zu dickflüssige, syrupöse Flüssigkeit mit Wasser gehörig zu verdünnen. — Unter den hier in Betracht kommenden anorganischen Körpern würden sich nur die chromsauren Salze und Eisenverbindungen bei Gegenwart von Glycerin etwas verschieden verhalten. Durch Schwefelammonium entsteht in einer glycerinhaltigen Lösung eines chromsauren Alkalis nicht wie gewöhnlich eine schmutziggrüne Fällung, sondern eine mehr weniger gesättigt grüne, klare Flüssigkeit. — Eine glycerinhaltige Lösung von Eisenchlorid giebt mit Ammoniak nicht wie gewöhnlich einen rothbraunen Niederschlag, sondern eine dunkelrothe Lösung; doch lässt sich das Eisen auch bei Gegenwart von Glycerin, durch Ferrocyankalium, auf die gewöhnliche Weise erkennen.

Vermuthet man in Wachspomaden schädliche anorganische Farbstoffe, so werden sie so behandelt, wie das früher für gefärbte Seifen angegeben wurde.

3. Haarfärbemittel.

Viele dieser Mittel sind absolut giftig und wirken auf den Haarboden schädlich ein; manche jedoch sind ganz unschuldig, obwohl sie ihren Zweck vollkommen erfüllen.

Chemische Charakteristik.

Als Prototypen sollen hier angeführt werden: die Blei-, Kupfer-, Nickel-, Eisen-, Silber-, Mangan- und Tannin-haltigen Haarfärbemittel. Auch Pyrogallussäure habe ich in manchen Haarfärbemitteln gefunden.

Manche pulverförmige Bleihaarfärbemittel bestehen aus gepulverter Bleiglätte (Bleioxyd), gebranntem Kalk (Calciumoxyd) und gebrannter Magnesia. Andere enthalten gelöschten Kalk (Calciumoxydhydrat); wieder andere neben Bleiglätte auch Bleiweiss (kohlensaures Blei und Bleioxydhydrat).

Die flüssigen enthalten gewöhnlich essigsaures Blei (Bleizucker), oder Bleiessig, neben Schwefelmilch, etwas Glycerin, Alkohol, Wasser und ätherisches Oel, am häufigsten Rosenöl.

Kupfer und Nickel findet man mitunter gemeinschaftlich als schwefelsaure und salpetersaure Verbindungen. Eisen als Chlorid.

Die Silberhaarfärbemittel bestehen entweder nur aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Wasser, oder einer solchen Lösung nebst Ammoniak (Salmiakgeist).

Manganhaarfärbemittel sind gewöhnlich wässerige Lösungen von übermangansaurem Kali (Chamaeleon minerale); sie sind durchaus unschädlich, wiewohl sie bei unvorsichtiger Anwendung nicht nur die Haare, sondern auch die Kopfhaut braun färben.

Ein gebräuchliches Tanninhaarfärbemittel (türkisches Haarfärbemittel nach Landerer) besteht aus Galläpfelpulver, Eisen und Kupfer.

Chemische Untersuchung.

Die chemische Untersuchung dieser Mittel wird durchaus keine Schwierigkeiten bieten. Die Pulver, welche gewöhnlich Bleiverbindungen enthalten, löst man in verdünnter Salpetersäure und prüft mit den gewöhnlichen Mitteln auf Blei und sonstige Metalle. Hat man Blei nachgewiesen, und fand beim Lösen des Pulvers in Salpetersäure ein Aufbrausen (ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff) statt, so schliesst man auf die Anwesenheit von Bleiweiss. Auch die

Färbemittel, die als Lösungen zur Untersuchung kommen, prüft man nach dem gewöhnlichen analytischen Gang.

Bei den Manganfärbemitteln wird schon die prachtvolle rothviolette Farbe auf Chamäleon schliessen lassen.

Sollte ein organische Substanzen enthaltendes Pulver, etwa ein Tanninhaarfärbemittel, untersucht werden, so wird man sich unter Beachtung der Farbe des Pulvers wohl damit begnügen, die anorganischen Bestandtheile desselben (Eisen, Kupfer etc.) nachzuweisen. Zu diesem Behufe wird das Pulver in einem Tiegel eingeäschert, die Asche in Salz- oder verdünnter Salpetersäure gelöst und nach dem gewöhnlichen analytischen Gange untersucht.

Die Haarpuder sind gewöhnlich ganz unschuldig, bestehen meist aus Stärke, gesiebter Weizenkleie, Veilchenwurzelpulver etc.

4. Enthaarungsmittel.

Chemische Charakteristik.

Manche Enthaarungsmittel bestehen aus Schwefelcalcium, Schwefelbarium und Schwefelnatrium, die mit Stärkekleister zu einer Paste verrieben werden. — Ein sehr schädliches von orthodoxen Juden und Muhamedanern oft gebrauchtes Enthaarungsmittel (Rusma depilatorium) besteht aus gelöschtem Kalk in Pulverform und Auripigment (Schwefelarsen).

Chemische Untersuchung.

Die Farbe der Paste oder des Pulvers kann gleich entscheiden, ob in ihr grössere Mengen von Auripigment enthalten sind oder nicht; auripigmenthaltige Pasten oder Pulver sind mehr weniger intensiv gelb. — Bei der Untersuchung dieser Enthaarungsmittel hat man ausser den schon genannten Körpern auch noch auf freie arsenige Säure Rücksicht zu nehmen, da namentlich künstliches Auripigment oft ziemlich grosse Mengen Arsenik enthält. Man verfährt daher bei der Untersuchung der Pasten oder Pulver am besten folgendermassen:

Eine Portion (der Paste oder des Pulvers) wird mit Salzsäure ausgekocht. Hierauf filtrirt man. Das Filtrat enthält die arsenige Säure, und die übrigen anorganischen Körper, Kalk, Baryt, Natron, als Chlorverbindungen und werden in dieser Flüssigkeit direct nach dem analytischen Gange nachgewiesen. Der am Filter gebliebene Rückstand ist, wenn er gesättigt gelb gefärbt, das Auripigment,

welches in Salzsäure unlöslich ist. Es kann nun in Ammoniak oder Salpetersäure gelöst und zur Ueberzeugung weiter auf Arsen geprüft werden. (S. im allgemein analytischen Theil.)

Um den Nachweis zu liefern, dass Calcium, Barium und Natrium als Sulfide vorhanden sind, kocht man das Pulver oder die Paste mehrmals mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat, welches mit etwas Salzsäure Geruch nach Schwefelwasserstoff erkennen lässt, enthält die Sulfide. Zu einer Portion desselben setzt man etwas essigsaures Blei; ein schwarzer Niederschlag deutet auf Schwefel. Eine andere Portion kann man ohne weitere Vorbereitung zum Nachweis des Calcium, Barium und Natrium, sowie der etwa vorhandenen arsenigen Säure benützen.

III. Parfüme.

Chemische Charakteristik.

Die zum Parfümiren verwendeten Substanzen sind meist unschädliche Körper aus dem Pflanzen- und Thierreiche. Es sind theils ätherische Oele, theils Extractivstoffe von unbekannter Zusammensetzung, mit denen die verschiedenen Oele, Pomaden, Wasser, Liqueure und Branntweine imprägnirt werden. Von unserem Standpunkte interessiren uns nur zwei in der Parfümerie verwendete Stoffe, das Bittermandelöl und das Nitrobenzol (Mirbanöl). Das Bittermandelöl entsteht aus dem Amygdalin der bitteren Mandeln, durch einen Gährungsprocess, neben Zucker und Blausäure. Es wird auch künstlich aus Benzoësäure (mit Natriumamalgam) dargestellt. Als Surrogat, oder Verfälschungsmittel für das Bittermandelöl, dient das Nitrobenzol. Das Bittermandelöl kann wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig sein, das Nitrobenzol (welches ganz so wie das Bittermandelöl nach bitteren Mandeln riecht) ist an und für sich giftig.

Chemische Untersuchnng.

Der im folgenden skizzirte Gang eignet sich zur gleichzeitigen Prüfung auf Blausäure, Bittermandelöl und Nitrobenzol. — Eine Portion des Oeles oder der Pomade wird mit etwas destillirtem Wasser und verdünnter Schwefelsäure (bis zur sauern Reaction) in eine Retorte gebracht, in ein Oelbad gestellt und mit einem Liebigschen Kühler verbunden, der Destillation unterworfen. (Liegt ein Liqueur oder sonst ein nach bittern Mandeln riechendes weingeistiges Getränk zur Untersuchung vor, so wird dasselbe zuerst mit kohlen-

saurem Natron alkalisch gemacht, dann bei gelinder Wärme am Wasserbade der Alkohol verdunstet und die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit ganz so behandelt wie das Oel oder die Pomade, d. h. mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauern Reaction versetzt, in die Retorte gebracht und destillirt.) Der Vorstoss wird anfangs in ein Kölbchen mit Wasser getaucht (um etwa übergehende Blausäure absorbiren zu lassen). Nun wird das Oelbad langsam erwärmt; die erste Portion des Destillates enthält die Blausäure. Diese wird nachgewiesen, indem man die abdestillirte Flüssigkeit mit etwas Kalilauge alkalisch macht (Bildung von Cyankalium) und einige Tropfen einer verdünnten Eisenvitriollösung hinzufügt (Bildung von Ferrocyankalium). Den entstandenen schmutzig grünen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat verwandelt man nun in Eisenoxydhydrat, indem man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe tüchtig durchrührt, bis der Niederschlag braun geworden, und fügt einige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, bis der Niederschlag gelöst ist (Bildung von Eisenchlorid). War Blausäure vorhanden, so scheidet sich unlösliches Berlinerblau ab. Bei kleineren Mengen von Blausäure geschieht dies oft erst nach vielen Stunden. Nachdem die ersten (blausäurehaltigen) Portionen abdestillirt sind, wechselt man die Vorlage und fängt erst wieder diejenigen, bei ziemlich hohen Temperaturen erscheinenden Portionen in einer neuen Vorlage gesondert auf, die stark nach bitteren Mandeln riechen. Diese enthalten nun das Bittermandelöl oder das Nitrobenzol. Zur Entscheidung, ob der auf diese Weise (durch fractionirte Destillation) gewonnene Körper Bittermandelöl oder Nitrobenzol sei, verfährt man folgendermassen:

Man löst die nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt sie in eine nicht zu enge Eprouvette, oder in ein kleines Becherglas, fügt etwas Zink, in Pulver oder Stückchen, und verdünnte Salzsäure hinzu und lässt die Wasserstoffentwicklung 10—15 Minuten andauern (durch diese Operation wird das Nitrobenzol in Amidobenzol [Anilin] verwandelt). Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wird die Flüssigkeit mit Kalilauge übersättigt und in einem Kölbchen mit Aether geschüttelt. Der Aether nimmt nun das Anilin auf. Die ätherische Lösung wird abgegossen oder durch einen Scheidetrichter von der unteren Flüssigkeit getrennt und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet. Das Anilin bleibt als farblose, häufiger gelblich oder bräunlich gefärbte, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch zurück.

Man nimmt eine Portion derselben, löst sie in Wasser und fügt einige Tropfen einer Chlorkalklösung hinzu. War der Körper Anilin, so wird die Flüssigkeit blau oder violettblau und bald schmutzigroth; fügt man Salzsäure hinzu, so wird sie rosaroth.

Zu einer anderen Portion fügt man etwas verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen von Mangansuperoxyd oder doppelt chromsaurem Kali. War der Körper Anilin, so wird die Probe blau oder purpurfarben. — Gelingen diese Reactionen, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass der untersuchte Körper Nitrobenzol enthielt, da Bittermandelöl unter diesen Bedingungen kein Anilin liefert [1]).

Das ätherische Bittermandelöl selbst erkennt man daran, dass es in concentrirter Schwefelsäure gelöst beim Erhitzen purpurroth, später unter Entwicklung von schwefliger Säure schwarz wird [2]).

Man prüft auf Nitrobenzol und Bittermandelöl, natürlich nur dann, wenn das Oel oder die Pomade nach bitteren Mandeln riecht.

IV. Schönheitsmittel (Cosmetica).

Hierher sind zu rechnen; die verschiedenen Schönheitswässer, Hautpomaden (Cold Creams), Balsame, Schminken und Hautpuder.

Chemische Charakteristik.

Die Waschwässer sind theils Emulsionen (z. B. Mandelmilch), deren Hauptbestandtheile fette und ätherische Oele, Seifen, Wachs, Wasser, manchmal auch Alkohol und Wallrath sind, theils parfümirte wässerige, sehr oft glycerinhaltige Lösungen verschiedener, theils unschädlicher, theils schädlicher anorganischer Verbindungen. Zu ersteren gehört z. B. der häufig angewandte Borax (borsaures Natron), zu letzteren Blei- und Quecksilberverbindungen (Sublimat).

Die Haut- und Lippenpomaden bestehen gewöhnlich aus fetten

---

[1]) Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass auch Strychnin eine ähnliche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt.

[2]) Es kommt auch ein Bittermandelöl in den Handel, dessen Abstammung nicht bekannt ist, nach Boyveau (Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 152) unterscheidet es sich von dem ächten durch schärferen Geruch, durch geringeres spec. Gew. (ächtes 1.043—1.060, unächtes 1.029—1.030) und dadurch, dass, während ersteres mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure gemischt, lange Zeit schön roth, dünnflüssig und klar bleibt, letzteres alsbald braun, trübe, dick und nach einem Tage starr wird.

und ätherischen Oelen, Wachs, Schmalz, häufig Wallrath, Harzen, und können auch anorganische Substanzen beigemengt enthalten.

Balsame sind eigentlich Mischungen von Harzen und flüchtigen Oelen. Sie können jedoch, als Schönheitsmittel, manche der oben genannten Beimengungen enthalten.

Schminken. Es giebt rothe und weisse Schminken. Die rothen sind gewöhnlich parfümirte Lösungen von carminsaurem Ammoniak. Die weissen enthalten gewöhnlich basisch salpetersaures Wismuth (Magisterium Bismuthi), gebrannte Magnesia, neben Traganth, oder sonst einem gummiartigen Körper. Zu Bühnenzwecken dienen natürlich auch anders gefärbte Schminken.

Die Hautpuder bestehen meist aus feinem Stärkemehl (Reisstärke) enthalten aber auch häufig Zinkoxyd.

Chemische Untersuchung.

Waschwässer. Emulsionen werden am besten am Wasserbade so stark als möglich eingedampft. Der Rückstand wird mit Salpetersäure längere Zeit gekocht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt und prüft das Filtrat, nachdem man die freie Säure durch Erwärmen am Wasserbade verjagt hat, nach dem gewöhnlichen analytischen Gange auf anorganische Bestandtheile. Waschwässer anderer Art, d. h. solche, die nur wässerige oder glycerinhaltige Lösungen sind, kann man oft ohne weitere Vorbereitungen auf anorganische Körper prüfen. Sind sie gefärbt, so digerirt man erst mit Thierkohle, indem man in die Flüssigkeit unter Erwärmen so lange kleine Mengen Thierkohle einträgt, bis sie entfärbt sind, filtrirt hierauf und untersucht das Filtrat nach dem gewöhnlichen analytischen Schema. Enthalten die Flüssigkeiten Alkohol oder ähnliche flüchtige Körper, so werden diese am Wasserbade verjagt, bevor man zur eigentlichen Untersuchung schreitet. — Ist die glycerinhaltige Lösung zu dickflüssig, so wird sie vorher mit Wasser verdünnt.

Haut- und Lippenpomaden, sowie Balsame und Schminken werden auf dieselbe Weise untersucht, wie das für Seifen angegeben wurde. Man kocht eine Portion derselben in einer Porcellanschale mit mässig starker Salpetersäure, lässt dann erkalten, verdünnt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate nach dem analytischen Schema.

Hautpuder kann ohne weiteres eingeäschert und die Asche nach dem analyt. Gange untersucht werden.

IV.

Luft, Boden, Wasser.

Luft, Boden, Wasser.

I. Luft.

Chemische Charakteristik.

Die Luft ist ein Gemenge (keine chemische Verbindung) von Stickstoff und Sauerstoff. Sie enthält in 100 Theilen etwa 20.9 bis 21 Theile Sauerstoff und 79 bis 79.1 Theile Stickstoff; also circa 4 Raumtheile Stickstoff und einen Raumtheil Sauerstoff. Die Luft besteht demnach zwar hauptsächlich aus Stickstoff und Sauerstoff, doch sind ihr immer, wenn auch nur geringe Mengen von Kohlensäure (in 10000 Vol. Luft im Maximum 5.74 Vol., im Minimum 3.15 Vol., also im Mittel 4.1 Vol.), noch geringere und äusserst schwankende Mengen von Ammoniak, und endlich Wasserdampf beigemischt.

Die Luft kann jedoch Kohlensäure und Ammoniak in grossen und dann gesundheitsschädlichen Mengen, sowie andere schädliche gasförmige Beimengungen enthalten, die ihr Dasein bestimmten localen Verhältnissen zu verdanken haben. So bilden die Respiration und Transspiration vieler an einem Orte zusammengedrängter Menschen und Thiere, verbrennende und verwesende organische Stoffe, die Fabriken mit ihren gasförmigen Abfallsprodukten, gasförmige Ausströmungen aus der Erde u. s. w., die Quellen der Luftverderbniss.

Die vorzüglich häufig vorkommenden und wichtigen gasförmigen Verunreinigungen sind, ausser den schon früher genannten, welche

nur in grosser Menge schädlich sind (Kohlensäure und Ammoniak), das Kohlenoxyd und Leuchtgas, der Schwefelwasserstoff, die schwefelige Säure und an gewissen Orten (in Bergwerken, in der Nähe von Petroleumquellen etc.) das Sumpfgas.

Ausser den gasförmigen kommen auch Verunreinigungen mit festen Stoffen, organischer oder anorganischer Natur vor.

Chemische Untersuchung.

Bevor wir auf die Untersuchung der einzelnen Luftbestandtheile eingehen, sei vorausgeschickt, dass man auf den Geruch der Luft achte, da dieser in vielen Fällen ohne weiteres über die Natur der vorhandenen Verunreinigung Aufschluss giebt.

Die chemische Untersuchung der Luft zu hygienischen Zwecken beschränkt sich gewöhnlich auf den Nachweis und wenn möglich die quantitative Bestimmung einzelner abnormer oder unter gewissen Verhältnissen in abnorm grossen Mengen vorkommender Bestandtheile (z. B. Kohlensäure, Kohlenoxyd etc.) und bedient sich hier einfacher, leicht ausführbarer Methoden. Eine vollständige Analyse der Luft oder wohl auch nur der Nachweis mancher möglicher Verunreinigungen, z. B. des Sumpfgases, bedarf aber eines grösseren wissenschaftlichen Apparates, umständlicherer gasanalytischer Methoden. Diese letzteren, welche sich vorzüglich für gröbere Bestimmungen bei Anwesenheit grösserer Mengen fremder Bestandtheile eignen, wollen wir hier kurz skizzirt und zusammenhängend vorausschicken und dann auf die einfacheren übergehen.

1. Gasanalytische Methoden.

Die Erfordernisse für die im Folgenden angegebenen Luftanalysen sind:

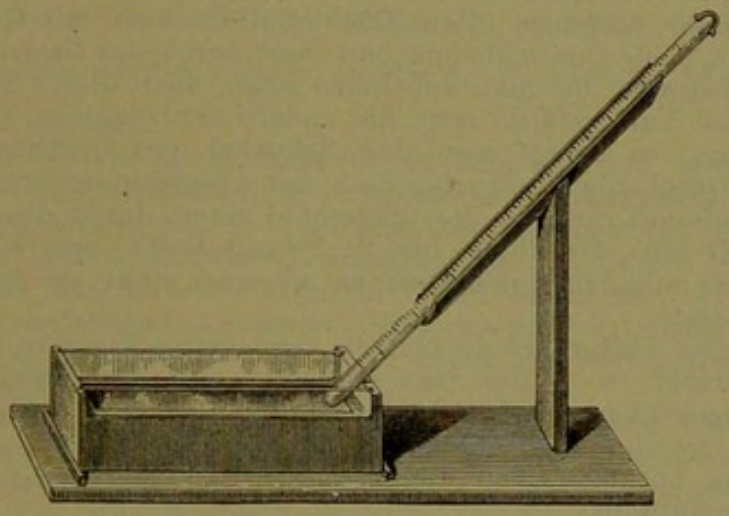
1. Eine etwa 100 Ccm. fassende ziemlich weithalsige Flasche (Medicinflasche), die zum Aufbewahren der zu untersuchenden Luft dient. Sie wird mit einem guten, luftdicht schliessenden Korkpfropfen versehen. Derselbe wird doppelt durchbohrt und in jedes Bohrloch ein passendes, unten und oben über den Pfropf etwa zolllang hinausragendes Glasröhrchen gesteckt. Ueber die oberen (aus der Flasche ragenden) Enden beider Glasröhrchen schiebt man nun $1\frac{1}{2}$—2 Zoll lange Kautschukschläuche und in die oberen freien Enden dieser Schläuche wieder etwa zolllange Glasröhrchen, so aber, dass sich die beiden in einem Schlauche steckenden Glasröhrchen nicht berühren. Die Zwischenräume

zwischen diesen beiden Glasröhrchen dienen dazu, die Communication zwischen ihnen durch das Zusammendrücken und Wiederöffnen der Kautschukschläuche mittelst gut gearbeiteter Quetschhähne willkürlich unterbrechen und wieder herstellen zu können.

Das Füllen der Flasche mit der zu untersuchenden Luft geschieht entweder so, dass man sie mit Quecksilber füllt und an Ort und Stelle ausleert, oder so, dass man durch die Flasche so lange Luft durchsaugt, bis man sicher sein kann, alle frühere verdrängt zu haben.

Zur Analyse im Eudiometer bestimmte Luftproben kann man sich natürlich noch auf manch andere, wohl auch einfachere Weise sammeln. Das allereinfachste wäre, ein Eudiometerrohr an Ort und Stelle mit der zu untersuchenden Luft zu füllen und gut verkorkt zu transportiren. Man kann auch zweckmässig mehrere etwa 10 Cm. lange, recht weite Glasröhren füllen, die dann in eine Spitze ausgezogen und zugeschmolzen transportirt werden.

Fig. 12.



2. Eine Quecksilberwanne mit Gläswänden wie sie für gasometrische Versuche gebräuchlich ist. (S. Fig. 12.)

3. Eine Absorptionsröhre, das ist eine genau calibrirte, in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilte, oben zugeschmolzene, unten offene etwa 70 Cm. lange Messröhre mit einem Durchmesser von etwa 2 Cm.

4. Eine in Millimeter eingetheilte, genau calibrirte Eudiometerröhre von derselben Länge mit eingeschmolzenen Platindrähten. (S. Fig. 12.)

5. Ein Barometer.

6. Ein Thermometer.

7. Eine elektrische Batterie mit Inductionsapparat.

Zur Ausführung des Versuchs wird die Absorptionsröhre mit einem Tropfen Wasser benetzt. (Es ist vorzuziehen, die Luft in vollkommen feuchtem Zustande zu messen und nicht mit unbestimmtem Feuchtigkeitsgehalt, da man im letzteren Falle nicht bestimmen könnte, wie viel von der Ausdehnung des Gases auf Rechnung der Tension des Wasserdampfes zu bringen ist.) Den Tropfen bringt man mit möglichst vielen Stellen der Röhrenwand in Berührung, füllt dann die Röhre voll-

ständig mit Quecksilber an [1]) und entfernt eingeschlossene Luftblasen durch vorsichtiges Klopfen der Röhre (Anstossen gegen einen Tisch) oder durch Einsenken eines Holz- oder Fischbeinstäbchens an die Stelle, wo man Luftbläschen bemerkt. Hierauf wird die mit Quecksilber vollkommen angefüllte Absorptionsröhre mit einer kleinen, gut aufgeschliffenen matten Glastafel oder mit dem Daumen verschlossen, unter Vermeidung eines Luftzutritts umgestürzt und in die früher bis zur nöthigen Höhe mit Quecksilber gefüllte Wanne gesenkt. Bei jeder solchen Quecksilberwanne befindet sich eine schiefe, auf einem Stativ angebrachte, gewöhnlich mit Tuch bekleidete Rinne, in welche die Absorptionsröhre, mit der Vorsicht, dass ihr unteres Ende immer unter Quecksilber bleibe, gelegt werden kann.

Das Beschicken der Absorptionsröhre mit der fraglichen, in der früher beschriebenen Flasche aufbewahrten Luft geschieht nun auf folgende Weise:

Das eine der in dem Korke der Flasche befindlichen Röhrensysteme wird mittelst eines Stückchens Kautschukschlauchs mit einem Trichter, das andere auf dieselbe Weise mit einem gewöhnlichen, oben etwas gebogenen, unten in einen kleinen Schnabel auslaufenden Gasleitungsrohre (aus Glas) versehen. Den Trichter füllt man mit Quecksilber an, lüftet nun beide Quetschhähne und lässt durch das Gasleitungsrohr etwas Luft austreten, bis man annehmen kann, auch dieses mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, resp. die andere verdrängt zu haben. Ist dies geschehen, so bringt man den Schnabel des Gasleitungsrohres unter das in Quecksilber getauchte Ende der Absorptionsröhre, lässt das Quecksilber bis auf etwa $^1/_3$ des früheren Volums durch die Luft verdrängen (füllt also die Röhre bis zu $^2/_3$ mit Luft), sperrt dann die Flasche wieder mit den Quetschhähnen ab und stellt sie für weitere Versuche beiseite.

NB. Werden Luftproben in einfach versiegelten Flaschen zur Untersuchung gebracht, so stürzt man dieselben mit der Mündung nach unten in Quecksilber, entfernt unter Quecksilber den früheren Verschluss und ersetzt ihn, gleichfalls unter Quecksilber, durch den oben beschriebenen, nachdem man die bewussten Glasröhrchen vorerst mit Quecksilber gefüllt hat.

Hat man Luftproben, welche sich in zugeschmolzenen Glasröhren befinden (s. früher), so bricht man die Spitze unter Quecksilber ab und lässt die Luft hierauf ins Messrohr steigen.

Mit dem Anfüllen der Absorptionsröhre mit Luft wären nun die Vorbereitungen zur eigentlichen Analyse beendigt, man hat nur noch in der Nähe des Tisches ein Barometer und ein Thermometer anzubringen.

Bevor man zur Analyse schreitet, lässt man die ganze Vorrichtung eine Zeit lang stehen, damit dieselbe die Temperatur des umgebenden Mediums erlange.

Nun wird das Volum der angewandten Luft bestimmt. Zu diesem Zwecke wird die schief in der Rinne liegende Messröhre vollkommen senkrecht gestellt (was man durch Visiren gegen einen senkreht herab-

---

[1]) Dies geschieht am besten mit einer Röhre, die bis an den Boden der Absorptionsröhre reicht und die oben einen mittelst eines Stückchen Kautschukschlauchs angebrachten Trichter trägt.

hängenden Faden oder gegen ein Fensterkreuz leicht erreicht), die Höhe der Quecksilbersäule vom Spiegel des Quecksilbers in der Wanne bis zur Kuppe im Absorptionsrohr, ferner die Anzahl der vorhandenen Cubikcentimeter Luft, der Barometerstand und die Temperatur des umgebenden Mediums abgelesen und notirt und mit Hülfe dieser Daten das Volum der zu untersuchenden Luft auf dasjenige bei 0° C. und Normalluftdruck, d. i. bei 760 Mm. Barometerstand, nach der gleich anzuführenden Formel reducirt. Hierauf wird die Röhre wieder schief gelegt.

Die Berechnung, wie viel das beobachtete Volum bei 0° und 760 Mm. Barometerstand beträgt, beruht auf folgenden Principien:

1. Jedes Gas dehnt sich beim Steigen der Temperatur für einen Grad Celsius um $\frac{1}{273}$ seines Volums aus. Steigt die Temperatur von 0° auf 10°, so beträgt die Ausdehnung, also die Volumszunahme $\frac{10}{273}$, steigt sie auf n Grad, $\frac{n}{273}$ des Volums bei 0°. Es ist daher begreiflich, dass von einem Gasvolum, welches z. B. bei 15° C. beobachtet wurde, $\frac{15}{273}$ abgezogen werden müssen, um das der Temperatur 0° entsprechende Volum zu erhalten.

2. Das Volum eines Gases ist mit dem auf ihm lastenden Drucke umgekehrt proportional, d. h. je grösser der Druck, desto geringer das Volum und umgekehrt. — Wird also das Gasvolum bei 750 Mm. Quecksilberdruck (Barometerstand) abgelesen, so ist dessen Volum grösser als bei 760 Mm. Quecksilberdruck. Wird daher ein bei einem niedereren Barometerstand abgelesenes Gasvolum auf den normalen Barometerstand reducirt, so wird es in dem verkehrten Verhältnisse der beiden Barometerstände geringer.

3. Erhebt sich in einer Absorptionsröhre eine Quecksilbersäule über den Spiegel des Quecksilbers in der Wanne, so wirkt diese Säule dem Luftdruck entgegen. Ist daher der beobachtete Barometerstand z. B. 750 Mm., die Quecksilbersäule in der Absorptionsröhre aber vom Spiegel bis zur Kuppe 50 Mm., so steht das Gas in der Absorptionsröhre factisch nicht unter dem Drucke von 750 Mm. Quecksilber (d. i. dem zur Zeit vorhandenen Luftdruck), sondern unter einem Drucke von 750—50 Mm. Quecksilber. Wie ersichtlich muss also die Höhe der Quecksilbersäule im Absorptionsrohr vom Barometerstand abgezogen werden, um den wahren Druck zu erfahren, unter dem sich das Gas befindet.

4. Werden die Gase feucht gemessen, so muss noch die Tension des Wasserdampfs bei der beobachteten Temperatur vom Barometerstande in Abzug gebracht werden, da diese Tension dem Luftdruck gleichfalls entgegenwirkt. Die Tension des Wasserdampfs, ausgedrückt in Millimetern Quecksilber, für verschiedene Temperaturen, ist in folgender Tabelle ersichtlich:

Temperatur in Graden Celsius.	Tension in Millimetern Quecksilber.	Temperatur in Graden Celsius.	Tension in Millimetern Quecksilber.
0	4.525	21	18.505
1	4.867	22	19.675
2	5.231	23	20.909
3	5.619	24	22.211
4	6.032	25	23.582
5	6.471	26	25.026
6	6.939	27	26.547
7	7.436	28	28.148
8	7.964	29	29.832
9	8.525	30	31.602
10	9.126	31	33.464
11	9.751	32	35.419
12	10.421	33	37.473
13	11.130	34	39.630
14	11.882	35	41.893
15	12.677	36	44.268
16	13.519	37	46.758
17	14.409	38	49.368
18	15.351	39	52.103
19	16.345	40	54.969
20	17.396		

Man kann nun die Rechnung so ausführen, dass man zuerst das beobachtete Gasvolum auf 0° C. reducirt, indem man es mit 273 dividirt, den Quotienten mit der Anzahl der abgelesenen Thermometergrade multiplicirt und dieses Produkt von dem beobachteten Gasvolum subtrahirt. Vom beobachteten Barometerstand wird die Höhe der Quecksilbersäule in der Absorptionsröhre, sowie bei feuchten Gasen die Tension des Wasserdampfs abgezogen und hierauf die Proportion gesetzt: Der Normalbarometerstand verhält sich zum beobachteten wie das Volum des auf 0° C. reducirten Gases zu X.

Hätten wir uns z. B. folgende Daten notirt:

Volum des feuchten Gases = 80.5 Ccm.
Temperatur = 15° C.
Barometerstand = 759 Mm.
Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre = 4 Mm.

so würden wir die Rechnung folgendermassen führen:

I.

1. $80.5 : 273 = 0.294$
2. $0.294 \times 15 = 4.410$
3. $80.5 - 4.41 = 76.09$ = Volum des Gases bei 0° C.

II.

1. 759 — 4 = 755 (Abzug der Quecksilbersäule in der Röhre)
2. 755 — 12.677 = 742.323 (Abzug der Tension des Wasserdampfs bei 15° C.).

III.

$760 : 742.323 = 76.09 : x$

$x = \frac{742.323 \times 76.09}{760} = 74.3$ d. i. das Volum des Gases bei 0° C, und 760 Mm. Quecksilber.

Statt auf diese Weise kann man die Gase auch kurz nach folgender zusammengezogenen Formel reduciren:

$$V_0 = \frac{V \,.\, 273 \,.\, (B - d - f)}{(273 + t) \,.\, 760}$$

in der V_0 gleich ist dem Volum des Gases bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber; **V** dem abgelesenen Volum des Gases, **B** dem beobachteten Barometerstand, **d** der Höhe der Quecksilbersäule im Absorptionsrohr, **f** der Tension des Wasserdampfs und **t** der beobachteten Temperatur. Stellen wir in diese Formel unsere früher gebrauchten Zahlen ein, so bekommen wir:

$$V_0 = \frac{(80.5 \times 273) \,.\, (759 - 4 - 12.677)}{(273 + 15) \,.\, 760} = 74.5$$

Es ist klar, dass **d** oder **f**, oder beide wegbleiben, wenn in der Absorptionsröhre keine Quecksilbersäule, oder das Gas trocken, oder wenn beides der Fall ist.

1. Bestimmung der Kohlensäure, des Sauerstoffs und des Stickstoffs.

1. Ein genügend langer und dicker, mit einem kleinen Oehr versehener Platindraht, wird senkrecht in den durch Ausfeilen erweiterten Eingusscanal einer gewöhnlichen eisernen Kugelform gestellt, die man hierauf mit geschmolzenem Aetzkali anfüllt. Ist das Kali erstarrt, so erwärmt man die Form ein wenig an einer Spirituslampe, öffnet sie dann und führt die auf diese Weise an den Draht befestigte Kalikugel in die Absorptionsröhre über das Quecksilber in den mit Luft gefüllten Raum. Die Kalikugel absorbirt nun die Kohlensäure unter Bildung von kohlensaurem Kali. — Ist keine weitere Volumsabnahme zu bemerken, so zieht man die Kugel heraus, spült sie mit destillirtem Wasser oberflächlich ab, um die gebildete Kruste von kohlensaurem Kali, die eine weitere Absorption von Kohlensäure hindern könnte, zu entfernen, bringt sie hierauf abermals in die Absorptionsröhre, lässt sie eine Zeit lang liegen, entfernt sie dann und bestimmt das restirende Gasvolum auf dieselbe Weise, wie das früher am Anfang des Versuchs geschehen ist. — Die Rechnung unterscheidet sich von der vorigen nur darin, dass die Tension des Wasserdampfs hier nicht in Rechnung kommt, da das Gas durch die Kalikugel getrocknet wurde. Die Differenz zwischen dem Volum des Gases vor und nach dem Aufenthalt der Kalikugel in demselben, giebt das Volum der Kohlensäure.

Nehmen wir nun, um die Ausführung einer solchen Berechnung zu demonstriren, die Zahlen, die zu dem früheren Beispiel gedient hatten:

Das Volumen der kohlesäurehaltigen feuchten Luft betrug = 80.5 Ccm. bei 15° C. und 759 Mm. Barometerstand. Die Höhe des Quecksilbers in der Röhre 4 Mm. Auf 0° und 760 Mm. Quecksilberdruck reducirt war das Volum = 74.5 Ccm.

Das Volumen der Luft nach dem Aufenthalte der Kalikugel in derselben, also trocken und kohlensäurefrei = 74.3 Ccm. bei derselben Temperatur und demselben Barometerstande, nach Abzug der Quecksilbersäule in der Röhre. Das Volum der Luft nach Absorption der Kohlensäure war also = 69.9 Ccm. bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilber. Das Volum der Kohlensäure also = 74.5 — 69.9 = 4.6 Ccm. Auf Procente berechnet:

$$74.5 : 4.6 = 100 : x$$

$$x = \frac{4.6 \times 100}{74.5} = 6.1 \text{ Volumprocent Kohlensäure.}$$

Nach der Absorption der Kohlensäure durch die Kalikugel wird der Sauerstoff auf folgende Weise bestimmt:

2. Eine Kugel aus Papiermaché wird an einem Draht befestigt und dann mit einer syrupdicken, frisch bereiteten Lösung von pyrogallussaurem Kali (bereitet durch Versetzen von Pyrogallussäure mit einem Ueberschuss starker Kalilauge) getränkt. Die Wirksamkeit des pyrogallussaurem Kalis beruht darauf, dass es durch den Sauerstoff der Luft sehr energisch oxydirt wird.

Die also präparirte Kugel wird in die wieder schief gelegte Röhre, in den mit Luft gefüllten Raum geschoben und einige Zeit dort gelassen. Um sicher zu sein, allen Sauerstoff entfernt zu haben, thut man gut, die Kugel zu entfernen und sie durch eine neue, gleichfalls mit pyrogallussaurem Kali getränkte, zu ersetzen. Ist keine weitere Volumsabnahme des Gases zu bemerken, so ist der Versuch beendigt.

Man entfernt nun die Kugel, notirt nach einiger Zeit das restirende Gasvolum und reducirt es auf die früher angegebene Weise auf 0° C. und 760 Mm. Quecksilber, ohne die Tension des Wasserdampfs in Rechnung zu bringen.

Die Differenz zwischen dem Volum vor und nach der Absorption durch pyrogallussaures Kali giebt direct die im untersuchten Luftvolum vorhandene Menge von Sauerstoff, die dann auf Procente berechnet wird, ganz so wie das früher bei der Kohlensäure angegeben wurde.

Dasjenige Gas, welches nach der Absorption des Sauerstoffs zurückbleibt, ist Stickstoff, dessen Menge sich aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Luftvolum oder auch durch directe Rechnung (Reduction des restirendeu Gasvolums auf 0° C. und 760 Mm. Quecksilber) ergiebt.

Zur Erläuterung nehmen wir die schon zu den früheren Beispielen verwendeten Zahlen:

Das ursprünglich reducirte Luftvolum betrug	= 74.5 Ccm.		
Nach Absorption der Kohlensäure (reducirt)	= 69.9 „		
„ „ des Sauerstoffs (reducirt)	= 59.5 „		
Daher die Menge der Kohlensäure	= 74.5 — 69.9 =	4.6 Ccm.	= 6 %
„ „ „ des Sauerstoffs	= 69.9 — 59.5 =	10.4 „	= 15 %
Die Menge des Stickstoffs	= 74.5 — (4.6 + 10.4) =	59.5	= 79 %

Daher in 100 Volumen Luft = 6 — Kohlensäure [1].
= 15 — Sauerstoff.
= 79 — Stickstoff.
100

Aus den gefundenen Volumprocenten kann man auch die Gewichtsprocente berechnen, wenn man der Berechnung folgende Daten zu Grunde legt:

	1 Liter (1000 Ccm.) Gas bei 0° und 760 Mm. Luftdruck wiegt Gramm
Atmosphärische Luft	1.29366
Kohlensäure	1.97146
Sauerstoff	1.43379
Stickstoff	1.25456

Der Ansatz für die gefundene Menge Kohlensäure im vorigen Beispiel müsste also wie folgt gemacht werden:

1000 Ccm. Kohlensäure wiegen 1.97146 Grm., daher 6 Ccm. x Grm.

$$x = \frac{1.97146 \times 6}{1000}$$

2. Nachweis und Bestimmung des Kohlenoxydgases in der Luft.

Die Bestimmung des Kohlenoxydgases wird gleichfalls wie diejenige von Kohlensäure und Sauerstoff in der Absorptionsröhre vorgenommen. — Man bestimmt zuerst die Kohlensäure mit der Kalikugel, nachher entfernt man den Sauerstoff mittelst pyrogallussaurem Kali, wie das früher angegeben wurde. Sind die genannten Gase entfernt, so tränkt man eine Papiermachékugel, die an einem Drahte befestigt ist, mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür und führt sie in die Absorptionsröhre. Das Kupferchlorür absorbirt nun das Kohlenoxydgas. Findet keine weitere Abnahme des Gasvolums statt, so entfernt man die Kugel und führt eine Kalikugel ein, um die vom sauren Kupferchlorür herrührenden Chlorwasserstoffdämpfe zu entfernen. Der Versuch ist dann beendigt. Es versteht sich von selbst, dass man wie bei früheren Bestimmungen die Gasvolumina, sowohl im Anfang als auch nach jeder Absorption, sowie die Temperaturen, Barometerstände und die Höhen der Quecksilbersäulen in der Absorptionsröhre notirt und mit Hülfe dieser Daten die Gasvolumina auf 0° C. und Normalbarometerstand reducirt. Bei den Reductionen hat man die Tension des Wasserdampfs nur beim ursprünglichen Luftvolum in Rechnung zu bringen.

Die Berechnungen werden ganz so wie früher bei Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, durch Subtraction der restirenden Gasvolumina von den früheren ausgeführt. Z. B.

---

[1]) Die hier und auch weiter unten angeführten Beispiele entsprechen nicht thatsächlich beobachteten Verhältnissen, sondern sind einfache Rechnungsmuster mit absichtlich sehr hoch gewählten Zahlen.

reduc. Volumina			
Ursprüngliches Luftvolum	= 100 Ccm.	100 — 98 = 2 Volumen Kohlensäure.
Nach Absorption der Kohlensäure	= 98 „	
„ „ des Sauerstoffs	= 80 „	98 — 80 = 18 Volumen Sauerstoff.
„ „ „ Kohlenoxyds	= 50 „	80 — 50 = 30 Volumen Kohlenoxyd.

Die Berechnung der Gewichtsprocente geschieht wie diejenige für Kohlensäure, Sauerstoff etc. Die Daten sind folgende:

1000 Ccm. Luft bei 0° u. 760 Mm. wiegen = 1.29366 Grm.
„ „ Kohlenoxyd „ „ „ „ = 1.25456 „

3. Nachweis von Leuchtgas in der Luft.

Es ist kaum nothwendig, darauf aufmerksam zu machen, dass man bei der Untersuchung einer Luft auf Leuchtgas zunächst den Geruch zu Rathe zieht. Man kann ferner zur Erkennung die Eigenschaft desselben benützen, mit Luft gemengt zu explodiren. Man leert zu diesem Zwecke, in dem zu untersuchenden Raume eine mit Kalkwasser gefüllte Flasche aus und entzündet dann die Luft in der Flasche. Es ist jedoch zu bemerken, dass eine Explosion nur dann stattfindet, wenn Luft und Leuchtgas in einem bestimmten Volumsverhältnisse zu einander stehen.

Ist die Menge der in dem zu untersuchenden Luftraume vorhandenen Leuchtgasmenge so gering oder auch so gross, dass diese Prüfungsmittel negative Resultate geben, so wird eine Absorptionsröhre mit der fraglichen Luft auf die Weise beschickt, wie dies im Eingang dieses Abschnittes angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass man zwischen die, die fragliche Luft enthaltende Flasche und das in einen Schnabel auslaufende Gasleitungsrohr ein Fläschchen mit Bleiessig einschaltet, welches mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist, in dem ein kurzes, rechtwinklig gebogenes und ein bis an den Boden des Fläschchens reichendes, gleichfalls rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen sich befindet. Mit dem Röhrchen, welches bis an den Boden reicht, wird die Flasche verbunden, mit dem andern das Entwicklungsrohr.

Man lässt die auf Leuchtgas zu prüfende Luft darum erst durch Bleiessig streichen, weil man verschiedene Gase, wie z. B. Ammon entfernen muss, wenn man den wichtigen Bestandtheil des Leuchtgases, das ölbildende Gas, wie wir gleich sehen werden, durch Absorption mittelst concentrirter Schwefelsäure bestimmen will.

Ist die Absorptionsröhre mit Luft gefüllt, so bestimmt man deren Volum bei 0° und 760 Mm. Quecksilber, hierauf entfernt man mit der Kalikugel die Kohlensäure und schiebt dann eine an einem Draht befestigte, mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Coakskugel in den Luftraum der Absorptionsröhre. Findet keine weitere Volumsabnahme des Gases statt, so entfernt man die Kugel, notirt das restirende Gasvolum etc., wie das früher bei Kohlenoxyd angegeben wurde.

Da das Leuchtgas neben ölbildendem (Aethylen) Gas auch gewöhnlich noch Kohlenoxyd und Kohlensäure enthält, so kann man auch noch diese Gase nach den früher genannten Methoden nachzuweisen

versuchen. Man bestimmt in diesem Falle zuerst die Kohlensäure, hierauf das ölbildende Gas und dann das Kohlenoxyd.

4. Nachweis und Bestimmung des Sumpfgases (Grubengases) in der Luft.

Das an manchen Orten dem Boden entströmende Sumpfgas, der leichte Kohlenwasserstoff, kommt namentlich oft in Bergwerken vor, wird dort das „schlagende Wetter" genannt und der Nachweis desselben ist von Bedeutung, da ein Gemenge von Sumpfgas und Luft die heftigsten Explosionen veranlassen kann.

Die Bestimmung dieses Gases ist viel schwieriger, als diejenige der früher erwähnten Gase. Das Sumpfgas muss nämlich mit Hülfe des electrischen Funkens in Sauerstoff verbrannt und die Menge desselben aus der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäuremenge berechnet werden.

Die Bestimmung wird auf folgende Weise ausgeführt:

Man beschickt eine Eudiometerröhre (das ist eine Absorptionsröhre mit eingeschmolzenen Platindrähten) auf die gewöhnliche Weise bis etwa zu $^1/_3$ mit der fraglichen Luft, bestimmt deren Volum bei 0° und Normalbarometerstand und lässt dann in die Eudiometerröhre ein dem zu untersuchenden Luftvolum gleiches Volum Sauerstoff zutreten. Nachdem dies geschehen, lässt man etwa vorhandene Kohlensäure, auf die früher beschriebene Weise durch eine Kalikugel absorbiren, entfernt dann die Kugel, stellt die Röhre senkrecht, presst sie fest gegen eine dicke Kautschukplatte, die sich am Boden der Wanne befindet, und lässt durch das Gasgemisch einen electrischen Funken durchschlagen, indem man je eine Electrode eines Inductionsapparates mit je einem aus dem Glase der Röhre hervorragenden Platindrahtende in Berührung bringt. Nach der Verpuffung legt man die Röhre wieder schief und führt eine um einen Draht geschmolzene Chlorcalciumkugel ein (auf dieselbe Weise — mit geschmolzenem Chlorcalcium — bereitet wie eine Kalikugel) um das durch Verbrennen des Sumpfgases (wobei Kohlensäure und Wasser entsteht) gebildete Wasser zu entfernen. Hierauf bestimmt man das Volum des Gases bei 0° C. und Normalbarometerstand (ohne die Tension des Wasserdampfes in Rechnung zu bringen) und führt eine Kalikugel zur Absorption der gebildeten Kohlensäure ein (s. bei der Bestimmung der Kohlensäure) [1]). Das restirende Gasvolum wird nun wieder auf die bekannte Weise (ohne Rücksicht auf Wasserdampf-Tension) reducirt. Die Differenz zwischen den zwei letzten Ablesungen der Gasvolumina, vor und nach der Absorption der Kohlensäure, giebt direct die Menge der aus dem Sumpfgas gebildeten Kohlensäure und da selbe mit dem Sumpfgas gleichen Raum erfüllt, auch direct das in der angewandten Luftprobe vorhanden gewesene Volum Sumpfgas.

Man hat nun bei der Berechnung, wie aus dem Vorhergegangenen ersichtlich, nur das Luftvolum und die Volumsabnahme des Gasgemisches vom Trocknen desselben mit Chlorcalcium angefangen, bis zur Absorption mit der Kalikugel zu bestimmen.

---

[1]) Um sich zu überzeugen, ob thatsächlich alles verbrannt wurde, kann man noch einmal Sauerstoff, eventuell auch noch etwas Knallgas zuführen und nochmals verpuffen.

Es sei das angewandte Luftvolum = V. Das Volum des Gasgemisches nach der Verpuffung und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium = 2 V.

Die Volumsabnahme des Gasgemisches nach Entfernung der Kohlensäure = x, so ist die Menge des Sumpfgases (y) =

$$= 2\ V - X.$$

auf Procente berechnet:

$$V : (2\ v - x) = 100 : y;\ y = \frac{(2\ v - x)\ .\ 100}{V}$$

Die Berechnung auf Gewichtsprocente geschieht, wie früher bei Kohlenoxyd etc., mit Hülfe folgender Daten:

1000 Ccm. Luft bei 0° u. 760 Mm. wiegen = 1.29366 Grm.
„ „ Sumpfgas „ „ „ „ „ „ = 0.71689 „

2. Nachweis und Bestimmung einzelner Luftbestandtheile.

1. Kohlensäure.

Methode von Pettenkofer. Eine 3—6 Lt. fassende, vollkommen trockene, bis an den Rand genau geaichte Flasche wird an Ort und Stelle mittelst eines Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, was, wenn man die Luft tief gelegener Stellen, z. B. von Brunnen untersucht, in der Weise geschieht, dass man die Einströmungsöffnung des Blasebalges mit einem entsprechend langen Kautschukschlauche verbindet. Nach dem Anfüllen mit Luft wird die Flasche mit einer gut schliessenden Kappe aus Kautschuk verschlossen. In die Flasche bringt man nun mit Hülfe einer Pipette, welche man bis an den Boden der Flasche bringt und dort ausfliessen lässt 100 Ccm. einer titrirten Barytlösung [1]), verschliesst wieder mit der Kautschukkappe, schwenkt einigemale um, giesst nach etwa 30 Minuten die Flüssigkeit durch einen Trichter rasch in ein kleines Kölbchen, verkorkt, lässt vollkommen absitzen (4—5 Stunden) nimmt dann mit einer Pipette von der überstehenden klaren Flüssigkeit Proben von 25 Ccm. und bestimmt den Barytgehalt mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure oder der früher (in der Anmerkung) erwähnten Oxalsäurelösung. Jeder Cubikcentimeter, den man von der Oxalsäure jetzt weniger braucht als bei der Stellung des Baryttiters, entspricht

[1]) Bereitung der Barytlösung. 6—7 Grm. kryst. Barythydrat werden in einem Liter Wasser gelöst, man fügt 0.2 Grm. Chlorbarium zu, versetzt mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung und titrirt mit einer Lösung von 2.8636 Grm. kryst. Oxalsäure in einem Liter dest. Wasser, bis zur Entfärbung. 1 Ccm. dieser Lösung entspricht 0.0013 Grm. Kohlensäure.

0.0013 Grm. Kohlensäure, welche von 25 Ccm. Barytlösung aufgenommen wurde[1]). Von dem durch den Rauminhalt der Flasche gegebenen Luftvolum hat man nach Pettenkofer bei der Berechnung des Resultates 100 Ccm. abzuziehen für diejenige Menge Luft, welche durch 100 Ccm. der eingeführten Barytlösung verdrängt wurde. War also das Luftvolum 3000 Ccm., so hat man das Resultat auf 2900 zu berechnen. (Man darf nicht vergessen, dass die beim Zurücktitriren gefundene Kohlensäuremenge mit 4 multiplicirt werden mus, da man der gesammten Barytmenge (100 Ccm.) nur 25 Ccm. entnommen hat.)

Ich will hier darauf aufmerksam machen, dass die eben beschriebene Methode ohne nennenswerthe Fehler nur dann verwendbar ist, wenn das Einfüllen der Barytlösung in die Flasche an jenem Ort vorgenommen wird, dessen Luft untersucht werden soll, da im entgegengesetzten Falle nicht nur die 100 Ccm. Luft, welche von der Barytlösung, sondern auch diejenigen Luftmengen in Rechnung gezogen werden müssten, welche von der vollen Pipette (Glas und Flüssigkeit) bei deren Einführung in die Flasche verdrängt werden. — Allerdings wurde dieser Umstand bisher nicht beachtet, doch glaube ich mit Unrecht, und wäre eine Correctur in der Weise anzubringen, dass man zuerst das Volum der vollen Pipette (so weit sie in die Flasche taucht) bestimmt, ein diesem gleiches Luftvolum von dem zu untersuchenden in Abzug bringt und schliesslich von der gefundenen Kohlensäure noch so viel in Abzug bringt, als die Kohlensäuremenge desjenigen Luftquantums beträgt, welches beim Herausnehmen der Pipette aus der Flasche von aussen eingetreten war.

Eine andere, gleichfalls von Pettenkofer herrührende Methode besteht in Folgendem: Eine etwa 100 Ccm. fassende, wie in Fig. 13 adjustirte und etwas schief gestellte Röhre wird mit 75 Ccm. der früher erwähnten Barytlösung gefüllt und durch diese mit Hülfe eines grossen geaichten Aspirators (s. Fig. 14) die zu untersuchende Luft durchgesaugt. Die Menge des abgeflossenen Wassers giebt das in Anwendung gekommene Luftvolum. Nach Beendigung des Durchsaugens wird die Röhre in ein etwa 100 Ccm. fassendes Kölbchen

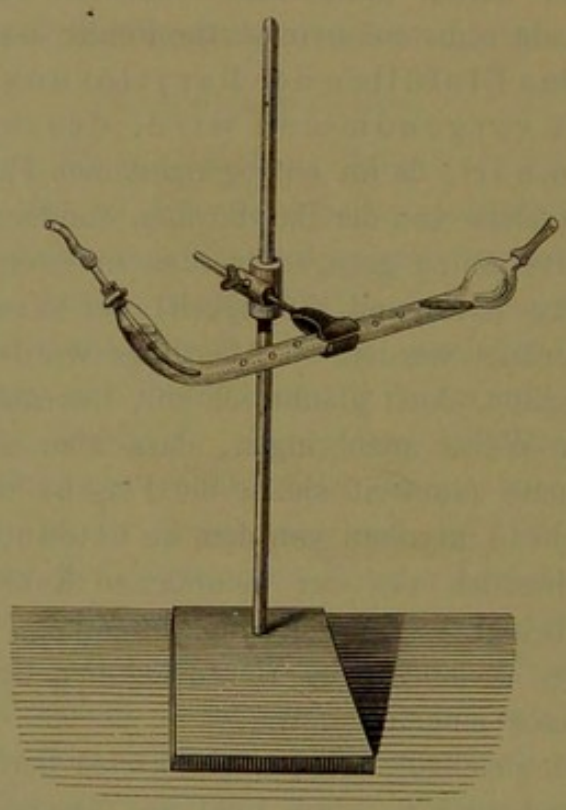
---

[1]) Titrirt man mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure (1 Ccm. = 0.0049 H_2SO_4) zurück, so entsprechen 0.6 Ccm. 1 Ccm. der oben erwähnten Oxalsäure.

entleert, indem man sie senkrecht stellt. Man verfährt dann weiter wie bei der ersten Methode.

Bei beiden Methoden erhält man das Resultat in Gewichtsmengen Kohlensäure ausgedrückt, welche man nun auf Volume umzurechnen hat. — Wie bei den früher beschriebenen gasanalytischen Methoden, so hat man auch hier Temperatur- und Barometerstand bei der Entnahme der Luftprobe zu notiren, das zur Untersuchung gelangende Luftvolum auf 0° C. und 760 Mm. Hg zu reduciren

Fig. 13.



und das gleichfalls auf 0° und Normalbarometerstand berechnete Kohlensäurevolum auf das reducirte Luftvolum zu beziehen. 1.97146 Grm. Kohlensäure haben bei 0° und 760 Mm. Hg ein Volum von 1000 Ccm.

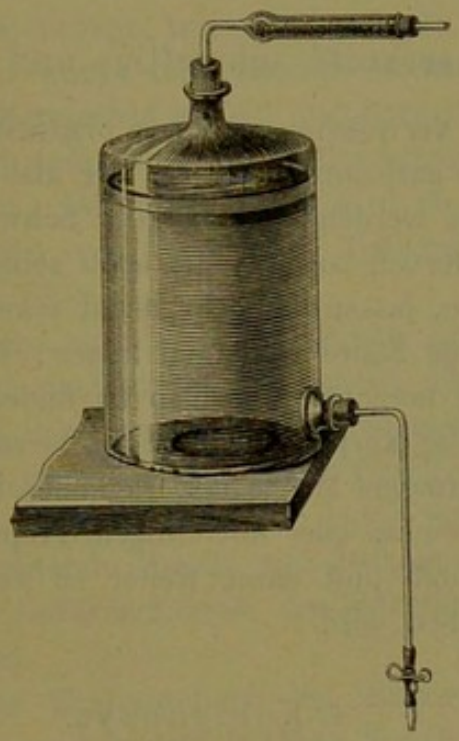
Es sei endlich noch bemerkt, dass eine Luft mit 1 pro Mille (0.1 Procent) Kohlensäure schon als irrespirabel zu betrachten ist.

2. Ammoniak.

Wie schon früher bemerkt, ist Ammoniak ein constanter Bestandtheil der Luft, dessen Menge jedoch ausserordentlich gering ist.

Tritt Ammoniak in grösserer Menge auf, so lässt es sich durch den charakteristischen Geruch, durch seine Eigenschaft, die Schleimhäute, namentlich die Bindehaut des Auges, zu reizen, leicht erkennen. Ist die Menge so gering, dass die genannten Eigenschaften nicht hervortreten, und will man trotzdem die Gegenwart von Ammoniak nachweisen, so verfährt man am einfachsten so, dass man eine grosse Menge Luft durch einen mit Salzsäure beschickten Apparat durchsaugt. Es bildet sich dann Chlorammonium (Salmiak), welches durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Platinchlorid und Alkohol

Fig. 14.



nachgewiesen wird. Die Salzsäure bringt man am zweckmässigsten in einen Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, den man dann mit einem Aspirator verbindet. Als Aspirator dient eine Flasche, die am Boden einen mit einem Hahn versehenen Abfluss besitzt (s. Fig. 14). Diese Flasche wird an ihrer oberen Mündung mit einem Kork, durch den ein rechtwinklig gebogenes, nur wenig über das untere Ende des Korkes ragendes Glasröhrchen geht, versehen und dieses Röhrchen mit einem Stückchen Kautschukschlauch mit dem Kugelapparat verbunden; die Flasche wird nun mit Wasser gefüllt, hierauf der Hahn am Abflussrohr geöffnet und die Luft langsam durch den

Apparat gesaugt. Die Geschwindigkeit des Durchströmens lässt sich durch den Hahn leicht reguliren. Durch den Apparat muss mindestens ein halber Kubikmeter Luft passiren. Man giesst hierauf die Flüssigkeit aus dem Kugelapparat in ein kleines Schälchen, verdampft sie bis fast zur Trockne am Wasserbade, fügt etwas Wasser hinzu und dann Platinchloridlösung und Alkohol. Entsteht ein gelber Niederschlag (Platinchlorid-Salmiak), so ist Ammoniak nachgewiesen.

Man kann auch, um Ammoniak nachzuweisen, die Luft in einer grossen, mehrere Liter fassenden Flasche mit 100—200 Ccm. destillirtem Wasser schütteln und mit Nesslerschem Reagens prüfen. (S. bei Wasser.)

3. Schwefelwasserstoff, schweflige und salpetrige Säure.

Ein bei der Verwesung mancher organischer Stoffe (Eiweissstoffe) auftretender gasförmiger Körper, der also ebenfalls eine Quelle der Luftverderbniss werden kann, ist der Schwefelwasserstoff. Der charakteristische Geruch sowohl, als auch seine prägnanten chemischen Eigenschaften, lassen ihn sehr leicht erkennen. Ebenso leicht wird sich schweflige Säure erkennen lassen, welche in der Nähe von Hochöfen und manchen Fabriken zu finden ist.

Man weist diese Körper sowie auch die salpetrige Säure nach, indem man eine grössere Menge der fraglichen Luft mit Hülfe eines Aspirators durch reines, oder mit einigen Tropfen Natronlauge versetztes Wasser saugt und dann weiter so verfährt, wie das bei »Wasser« angegeben wird.

4. Kohlenoxyd.

Um Kohlenoxyd nachzuweisen, bedient man sich nach H. W. Vogel 3 Ccm. einer wässrigen Blutlösung, welche 1 Tropfen Blut enthält, giebt diese in eine Flasche von etwa 100, besser noch von etwa 500 Ccm. Inhalt, welche die zu prüfende Luft enthält, schüttelt einigemale durch und prüft unter Zusatz von 2—3 Tropfen Schwefelammonium mit dem Spectralapparat (s. des Näheren Capitel »Blut«), 0.4—0.25 Vol. = Procent Kohlenoxyd in der Luft lassen sich so noch deutlich nachweisen. — Da aber nach Fodor's Untersuchungen ein Kohlenoxydgehalt, welcher 1.5 pro Mille überschreitet, schon schädlich ist, ja schon 0.5 pro Mille nicht unbedenklich erscheinen, wenn solche Luft durch längere Zeit eingeathmet wird, so genügt obige

Methode nicht immer, und man wendet dann nach Fodor[1]) zweckmässig folgendes Verfahren an.

Man bringt die mit der fraglichen Luft geschüttelte Blutlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert in einen kleinen Kolben, in welchem durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel zwei Röhren gehen. Die eine bis an den Boden gehende Röhre dient dazu, Luft eintreten zu lassen, deren eventueller Kohlenoxydgehalt durch vorgelegte Palladiumchlorürlösung unschädlich gemacht wird. Die andere, nur bis unter den Stöpsel reichende Röhre verbindet man mit einer Vorlage, welche Bleiacetat enthält und diese mit einer solchen, welche mit verdünnter Schwefelsäure beschickt wurde; endlich fügt man ein oder zwei U-förmige, mit je vier Kugeln versehene Röhren an, welche neutrale Lösung von Palladiumchlorür enthalten[2]). Der Kolben wird auf ein Wasserbad gestellt und etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang erwärmt, indem man mit Hilfe eines Aspirators einen langsamen Luftstrom durchsaugt. Das Kohlenoxyd wird so in die Palladiumchlorürlösung gelangen und dort eine Trübung (ausgeschiedenes Palladium) bewirken.

Man kann, wenn man das verwendete Luftvolum gemessen hat, das Kohlenoxyd nach diesem Verfahren auch quantitativ bestimmen, wenn man das ausgeschiedene und gewaschene Palladium in Königswasser löst und die Lösung mit titrirter Jodkaliumsolution (1.486 Grm. JK auf 1 Liter Wasser) so lange versetzt, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Zusatz von Jodkaliumlösung sich nicht mehr trübt. Jedem Cubikcentimeter der Jodkaliumlösung entspricht 0.1 Ccm. Kohlenoxyd.

Zu quantitativen Bestimmungen ist längeres (3—4stündiges) Erhitzen der Blutlösung erforderlich (Max Gruber[3]).

Was die Verlässlichkeit der Reaction mit Palladiumchlorür anbelangt, so sei folgendes bemerkt:

Das Palladiumchlorür wurde schon früher von Böttger und

---

[1]) Vierteljahresschr. f. öff. Gesundheitspflege 12. 377.

[2]) Die Palladiumlösung wird durch Auflösen des Metalls in Königswasser und wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Dämpfe von Untersalpetersäure dargestellt. Den trockenen Rückstand löst man in so viel Wasser, dass die Flüssigkeit die Farbe eines dunklen Madeiraweines habe.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. XX, 575.

Eulenburg als Reagens für Kohlenoxyd empfohlen. Der Umstand jedoch, dass es mit vielen andern Körpern, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Wasserstoff, ferner mit vielen Kohlenwasserstoffen, wie Sumpfgas und Acetylen, ähnliche Reaction giebt, erheischt bei dessen Anwendung zum mindesten grosse Vorsicht. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Ammoniak wären noch von geringerer Bedeutung, weil sie sich entfernen lassen, nicht so aber der Wasserstoff und die genannten Kohlenwasserstoffe. Hier hilft auch der von Fodor angegebene Weg nicht, nämlich das Kohlenoxyd zunächst an Hämoglobin zu binden, da wir z. B. vom Acetylen nach Liebreich's Untersuchungen wissen, dass es mit Hämoglobin eine ähnliche, wenn auch weniger feste Verbindung eingeht wie Kohlenoxyd. Durchaus zu verwerfen ist endlich das einfache Durchleiten der zu prüfenden Luft durch Palladiumlösung oder die Anwendung der mit dieser Lösung getränkten Reagenspapiere.

5. Bestimmung des Wasserdampfs (Hygrometrie).

1. Mit einem Aspirator wird ein vor dem Versuch gewogenes Chlorcalciumrohr verbunden (s. Fig. 14), zweckmässig in der Weise, dass man zwischen dieses und den Aspirator noch ein ungewogenes einschaltet. Man lässt durch Oeffnen des Hahnes am Ausfluss des Aspirators das Wasser ausfliessen; die Luft wird also durch das Rohr mit Chlorcalcium gesaugt und giebt an dieses ihr Wasser ab. Ist alles Wasser aus dem Aspirator abgeflossen, so wägt man das Chlorcalciumrohr abermals und die Zunahme an Gewicht giebt direct die in der durchgesaugten Menge Luft enthaltene Wassermenge. Das Volum der zur Anwendung gelangten Luft erfährt man, wenn man die Menge des abgeflossenen Wassers in graduirten Gefässen misst. Man hat auch Temperatur und Barometerstand zu beobachten und das Luftvolum nach den früher angegebenen Regeln auf 0° und 760 Mm. Hg zu reduciren.

Auf diese Weise erfährt man den absoluten Wassergehalt der Luft, doch ist vom hygienischen Standpunkte nicht so dieser, als vielmehr die relative Luftfeuchtigkeit von Interesse, d. i. die Frage, wie weit der Gehalt der Luft an Wasserdampf von der für die obwaltende Temperatur möglichen vollständigen Sättigung entfernt ist? Dieses Verhältniss

wird gewöhnlich in Procenten ausgedrückt und lässt sich leicht mit Hülfe nachstehender Tabelle aus der nach der soeben beschriebenen Methode erhaltenen Wassermenge berechnen.

Temperatur in Graden Celsius.	Maximalgehalt der Luft an Wasser in 1000 Ccm. in Grammen.	Temperatur in Graden Celsius.	Maximalgehalt der Luft an Wasser in 1000 Ccm. in Grammen.
— 20°	0.1064	+ 12°	1.0617
— 10°	0.2300	+ 13°	1.1284
— 9°	0.2488	+ 14°	1.2018
— 8°	0.2674	+ 15°	1.2763
— 7°	0.2883	+ 16°	1.3552
— 6°	0.3111	+ 17°	1.4391
— 5°	0.3360	+ 18°	1.5329
— 4°	0.3614	+ 19°	1.6203
— 3°	0.3902	+ 20°	1.7164
— 2°	0.4194	+ 21°	1.8204
— 1°	0.4522	+ 22°	1.9286
— 0°	0.4874	+ 23°	2.0450
+ 0°	0.4874	+ 24°	2.1604
+ 1°	0.5214	+ 25°	2.2867
+ 2°	0.5574	+ 26°	2.4190
+ 3°	0.5963	+ 27°	2.5582
+ 4°	0.6370	+ 28°	2.7004
+ 5°	0.6791	+ 29°	2.8529
+ 6°	0.7260	+ 30°	3.0139
+ 7°	0.7734	+ 31°	3.1807
+ 8°	0.8252	+ 32°	3.3558
+ 9°	0.8793	+ 33°	3.5352
+ 10°	0.9372	+ 34°	3.7275
+ 11°	0.9976		

Hätten wir also z. B. in 1000 Ccm. Luft bei 16° C. 0.752 Grm. Wasser gefunden, so wäre die relative Luftfeuchtigkeit = 55 Procent, da + 16 Graden ein Feuchtigkeitsmaximum von 1.3552 Grm. entspricht (s. Tabelle). $\frac{0.752 \times 100}{1.3552} = 55.$

Der relative Wassergehalt der Luft schwankt in gemässigten Klimaten zwischen 40 und 100, ist aber am angemessensten, wenn er 60—70 Procent beträgt.

Für die Bestimmung des absoluten Wassergehaltes möge folgendes Beispiel dienen:

War das Luftvolum = 6000 Ccm., das Gewicht des Chlorcalciumrohres vor dem Versuch = 18.4 Grm. und nach dem Versuch 18.9 Grm., so war die Menge des Wasserdampfs in 6000 Ccm. Luft = 18.9 — 18.4 = 0.5 Grm.

In 100 Ccm. also = 0.008 Grm. Wasser.

Die gefundene Menge Wasser kann leicht auf Gewichts- oder Volumprocente berechnet werden mit Hülfe folgender Daten:

1000 Ccm. Luft bei 0° und 760 Mm. Hg. wiegen = 1.29366.

1000 Ccm. Wasserdampf bei 0° und 760 Mm. Hg. wiegen = 0.80651.

2. Zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit werden in der Praxis gewöhnlich nicht chemische Methoden verwendet, sondern Instrumente, welche sich auf physikalische Erscheinungen gründen. Solche sehr gebräuchliche Instrumente sind die Haarhygrometer und gewiss auch die empfehlenswerthesten, wenn sie gut gearbeitet sind. Auch das August'sche Psychrometer ist sehr beliebt und besteht aus zwei neben einander angebrachten Thermometern. Die Kugel des einen ist mit einem Mousselinläppchen umwickelt, welches in eine kleine Schale taucht. Zur Anstellung des Versuches wird dieses Läppchen mit etwas Wasser befeuchtet und auch Wasser in die Schale gegeben, um es dauernd feucht zu erhalten. Je trockener die Luft ist, desto rascher wird das Wasser vom Mousselin verdunsten, desto mehr wird aber auch dem umwickelten Thermometer Wärme entzogen werden, und es ist begreiflich, dass dieses dann eine niedrigere Temperatur zeigen muss, als dasjenige Thermometer, dessen Kugel nicht benetzt war. Aus der so resultirenden Differenz wird der Feuchtigkeitsgrad der Luft aus eigenen Tabellen direct abgelesen.

6. Ozon.

Man hat versucht, das Ozon in der Luft quantitativ zu bestimmen, z. B. in der Weise, dass man die Menge arseniger Säure bestimmte, welche von einem bestimmten Volum Luft zu Arsensäure oxydirt wurde. Solche Bestimmungsmethoden haben sich jedoch, schon ihrer Umständlichkeit halber nur an wenigen meteorologischen Instituten Eingang verschafft. Für gewöhnlich begnügt man sich noch immer mit den Ozonometern, d. s. Reagenspapiere, welche durch das Ozon je nach der Menge desselben verschieden stark ge-

färbt werden. Die gebräuchlichsten sind die mit Jodkaliumlösung getränkten Papiere. Durch die Einwirkung des Ozons wird Jod in Freiheit gesetzt und Kali erzeugt. Die Papiere erscheinen demnach verschieden braun gefärbt. War der Jodlösung nebenbei noch etwas Stärkekleister zugesetzt, so bekommt man blauviolette Farben. Man hat zur Schätzung der Reactionsstärke Farbenskalen aufgestellt.

Bei der Prüfung mit solchen Papieren, die an schattigen Plätzen der Luft ausgesetzt werden, hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die Strahlen des Sonnenlichtes, ferner Wasserstoffsuperoxyd (welches übrigens in der Luft eine ähnliche Rolle wie das Ozon spielt) und salpetrige Säure auf das Jodkalium ebenso wirken wie Ozon.

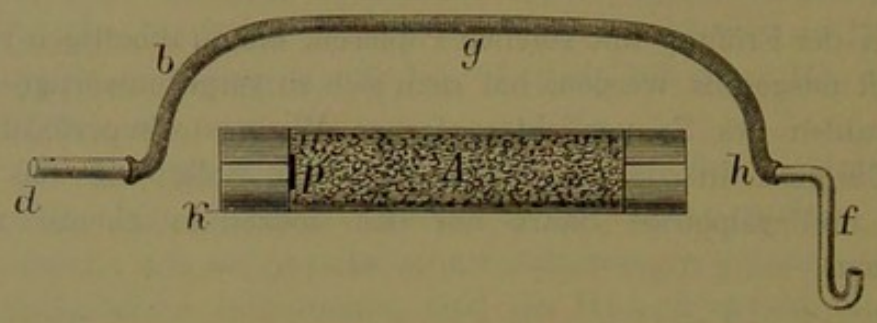
II. Boden.

Mechanische Analyse. Eine gewogene Menge (mehrere Kilo) lufttrockener Erde, aus der man die grösseren Stücke früher entfernt hat, wird nach einander durch 5 Blechsiebe mit Löchern von 3, 2, 1, 0.5 und 0.25 Mm. Durchmesser gesiebt. Die durchgesiebten Theile werden einzeln gewogen und auf 100 Theile Boden berechnet. Auf diese Weise bestimmt man die Korngrösse. Man bezeichnet dann mit den Ausdrücken feiner Sand und Staub die Körner bis zur Grösse von 0.25 Mm., mittlerer Sand die von 0.25– 0.5, grober Sand die von 0.5—1.0, sehr grober Sand die Körner von 1.0—3.0. Die noch grösseren nennt man Kies.

Bestimmung des Porenvolums. Unter Porenvolum versteht man das Volum der Summe jener Hohlräume, welche sich zwischen den einzelnen Körnern befinden und für Wasser oder Gas (Luft) zugänglich sind. — Besteht eine Bodenart aus annähernd gleich grossen Körnern, so kann das Porenvolum zu 35—36 Procenten angenommen werden, sind aber die Körner sehr verschieden, so muss man dasselbe direct bestimmen. — Am einfachsten geschieht diess nach Flügge, indem man aus einer gemessenen Menge des Bodens die Luft durch Kohlensäure austreibt und die ausgetriebene

Luft in einer Messröhre auffängt, welche mit Kalilauge gefüllt ist und in einer Wanne steht, welche gleichfalls Kalilauge enthält. Ich bediene mich zur Ausführung folgenden vereinfachten Apparates:

Fig. 15.



Das Glasrohr A (Durchmesser 3, Länge etwa 50—55 Cm.) wird mit einer gemessenen Menge der Erde in der Weise gefüllt, dass man das mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel versehene Ende auf die Tischplatte aufstellt. Die innere Oeffnung des Stöpsels wird mit einem Stückchen englischen Pflasters oder dergl. verklebt. Ist die Röhre voll und gut eingerüttelt, so setzt man den zweiten gleichfalls durchbohrten Kautschukstöpsel auf, dreht ihn so weit ein, bis er genau der Oberfläche der Bodenprobe anliegt, und legt die Röhre dann horizontal. Mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat ist das Glasröhrchen d, und dieses wieder durch Vermittlung des Schlauches g bei b mit dem Gasleitungsrohre f verbunden, welches in eine Wanne mit Kalilauge taucht. Auf diese Weise werden sämmtliche Röhren mit Kohlensäure gefüllt. Ist die Luft nun aus den Röhren verdrängt, so löst man den Schlauch g vom Gasleitungsrohre f, sowie auch von d ab, führt das Ende von f (h) rasch in die Oeffnung des zunächst liegenden Stöpsels und stellt die mit Kalilauge gefüllte, mindestens 100 Ccm. fassende Messröhre über f. Sofort schiebt man auch das Röhrchen d, durch welches fortwährend Kohlensäure strömt, in den Stöpsel k, und zwar so tief, dass das Pflaster, welches dessen innere Oeffnung verschliesst, abgelöst werde. — Ist alle Luft aus der Röhre A ausgetrieben und in der Messröhre angesammelt, so entfernt man den Kohlensäureapparat, wartet, bis die Kohlensäure absorbirt ist, was man durch sanftes Schütteln der Röhre beschleunigen kann, bestimmt dann das gefundene Luftvolum

nach den bei »Luft« angegebenen Regeln und berechnet es auf Procente des Bodenvolums [1]).

Das so gefundene absolute Porenvolum, ist jedoch in hygienischer Beziehung von nicht so grosser Bedeutung, wenn man über die Grösse der Poren keinen Aufschluss geben kann; es kann z. B. ein Boden mit grossem absolutem Porenvolum trotzdem für Wasser schwer durchlässig sein, weil die einzelnen Poren zu klein sind. Wiewohl nun einer genauen Bestimmung der Porengrösse grosse Schwierigkeiten im Wege stehen, so kann man sich über das Verhältniss der Volumina, der nur für Luft und der auch für Wasser zugänglichen Poren eine genügende Vorstellung machen, wenn man diejenige Menge Wassers bestimmt, welche von einem Volum Erde ohne beträchtliche Volumsvermehrung dieser letzteren eingesogen wird. Darum halte ich es für zweckmässig, wenn man die Flügge'sche Methode mit derjenigen von Renk verbindet, in der Weise, dass man dieselbe Bodenprobe, welche zur Bestimmung nach Flügge gedient hat, in einen graduirten Cylinder einrüttelt und dann aus einer Bürette so lange Wasser zufliessen lässt, bis sich das Volum zu ändern beginnt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Wasser geben dann das Volum derjenigen Poren, welche den Eintritt von Wasser gestatten. Zieht man dieses von dem früher gefundenen absoluten Volum ab, so erhält man das Volum der nur für Gase durchlässigen Poren.

Will man das Porenvolum des natürlichen Bodens (in natürlicher Schichtung) bestimmen, so entnimmt man die Proben nach Flügge zweckmässig mit Hülfe hohler, am unteren Rande zugeschärfter Metallcylinder, die mit hölzernen Hämmern in den Boden eingetrieben werden. Diese Cylinder haben auch passende, mit Ansatzröhren versehene Deckel, so dass dieselben unmittelbar zur Bestimmung des Porenvolums nach Flügge verwendet werden können. (S. das Nähere bei Flügge, Beiträge zur Hygiene 1879, und in dessen Lehrbuch der hygien. Unters. Methoden. 1881).

---

[1]) Um sich davon zu überzeugen, ob schon sämmtliche Luft ausgetrieben, schliesst man zeitweilig den Kohlensäureapparat und beobachtet, ob sich das Gasvolum in der Röhre beim Wiedereinleiten vermehrt. Das Ende des Versuchs erkennt man auch daran, dass bei Abschluss des Kohlensäureapparates die Kalilauge in der Gasleitungsröhre zu steigen beginnt.

Bestimmung der Wassercapacität. Man verwendet hierzu etwa 20 Cm. hohe, cylindrische Blechgefässe mit 9 □ Cm. Grundfläche. Der Boden der Gefässe ist mit zahlreichen kleinen Löchern versehen. Man breitet zunächst ein feuchtes Leinwandläppchen auf den Boden des Cylinders, wägt, füllt ihn dann mit Erde, wägt wieder und stellt ihn dann 5—10 Mm. tief in Wasser. Man wägt von Zeit zu Zeit und zwar so lange, bis das Gewicht annähernd constant bleibt. Die Gewichtszunahme giebt die Wassercapacität, die auf Procente des untersuchten Bodens berechnet wird. — Die Bestimmung der Wassercapacität ist identisch mit der Bestimmung des Volums der capillaren Poren, weil nur diese, nicht auch die grossen Hohlräume im Stande sind, Wasser anzusaugen und dasselbe längere Zeit zurückzuhalten. Jedes Gramm destillirten Wassers, welches vom Boden zurückgehalten wurde, entspricht 1 Ccm. capillar. Porenvolum.

Die chemische Untersuchung des Bodens beschränkt sich auf die Bestimmung des Wassers, der Menge der organischen (eventuell stickstoffhaltigen) Substanzen und Untersuchung der Bodenluft.

Den Wassergehalt bestimmt man durch Trocknen einer gewogenen Menge Erde bei 100° C., die organischen Substanzen durch Glühen und Bestimmung des Glühverlusts. (Entwicklung von Ammoniak oder Geruch nach verbrannten Federn beweisen die Gegenwart von Stickstoff).

Zur Untersuchung der Bodenluft verwendet man nach Fodor Gasröhren, welche unten mit einer Spitze, behufs leichtern Eindringens in den Boden versehen sind. Seitlich besitzen sie Oeffnungen, welche zur Vermeidung von Verstopfung mit feinen Drahtnetzen versehen sind. Die Bodenluft wird dann mit Hülfe von Aspiratoren heraufgeschafft. Zur Bestimmung der Kohlensäure lässt man sie durch eine Kalilösung, zur Bestimmung des Ammoniaks durch ammonfreie Salzsäure streichen. (S. auch bei Luft.)

III. Wasser.

Chemische Charakteristik.

Das chemisch reine Wasser ist eine Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff. Dasjenige, welches als Nahrungsmittel und zu mannigfachen gewerblichen und häuslichen Zwecken verwendet wird, stellt eine verdünnte Lösung der mannigfachsten anorganischen und organischen Verbindungen in Wasser dar. Das Wasser ist je nach seinem Ursprung und Fundort sehr verschieden. So steht das Wasser, welches sich aus atmosphärischen Niederschlägen bildet (Regenwasser), dem chemisch reinen (destillirten) Wasser am nächsten und enthält nur geringe Mengen Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure, Sauerstoff und Stickstoff. Reicher an festen Bestandtheilen ist das Quellwasser, welches seine festen Bestandtheile durch Auslaugen des Bodens sowie durch chemische Processe, die zum grossen Theil dem Einflusse der Kohlensäure zuzuschreiben sind, gewinnt. Da es aber, wenn es grössere Strecken Erde durchströmt, der Flächenanziehung des Bodens ausgesetzt ist, in Folge deren verschiedene Salze mit grosser Kraft zurückgehalten werden, so kommt es sehr häufig vor, dass es ärmer ist an festen Bestandtheilen, als das sich in den oberen Erdschichten gewöhnlich über einer undurchlässigen fetten Thonschicht ansammelnde Grundwasser. Das Grundwasser ist Regenwasser, welches, indem es die oberen Erdschichten auslaugt, sich mit deren löslichen Salzen beladet und ausserdem noch viel Kohlensäure aufnimmt, mit deren Hülfe es auch sonst unlösliche Körper (z. B. Carbonate der alkalischen Erden) in Lösung bringt. Es ist gewöhnlich reich an organischen Bestandtheilen. Das Flusswasser endlich ist ärmer an festen Bestandtheilen als das Grundwasser, es nähert sich mehr dem Quellwasser.

Die Zusammensetzung des Wassers hängt direct von derjenigen des durchströmten Bodens ab, es ist daher begreiflich, dass man nicht von einer allgemein gültigen normalen Zusammensetzung, wohl aber von den am häufigsten in den Wässern vorkommenden Substanzen reden kann; solche sind: Alkali- und Erdalkalimetalle (Kalk, Magnesia), Thonerde, Eisen, Mangan, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, manchmal auch Schwefelwasserstoff, ferner organische Substanzen

und Gase, wie Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefelwasserstoff.

Wassersorten, welche reich an Kalk- und Magnesiaverbindungen sind, nennt man harte, solche, welche nur einen geringen Gehalt an diesen Salzen aufweisen, weiche Wässer. Das Grundwasser ist gewöhnlich ein hartes, das Flusswasser ein weiches Wasser. Das Quellwasser kann hart oder weich sein, gewöhnlich nähert es sich jedoch dem Flusswasser. Harte Wässer sind zu manchen Zwecken ganz unbrauchbar, so zum Waschen, da sie die Seife zersetzen und unlösliche Kalkseife bilden, zum Kochen mancher eiweisshaltiger Körper, z. B. der Hülsenfrüchte, weil Kalk und Magnesia mit dem Legumin unlösliche Verbindungen geben und das Eindringen des Wassers in das Innere des Samens verhindern. Harte Wässer waren schon oft die Ursache von Dampfkesselexplosionen, da der Kesselstein hauptsächlich aus Kalk- und Magnesiasalzen besteht.

Man unterscheidet permanent und transitorisch harte Wässer. Permanent harte enthalten gewöhnlich schwefelsaure alkalische Erden, z. B. Gyps; transitorisch harte sind Wässer, in denen kohlensaure alkalische Erden durch Vermittlung von Kohlensäure, also als doppelt kohlensaure Salze gelöst sind; sie sind demnach nur vorübergehend hart, denn wird die Kohlensäure durch Kochen vertrieben oder verflüchtigt sie sich von selbst, so fallen die kohlensauren alkalischen Erden nieder und das Wasser wird weich. Der weisse Bodensatz, den manches Wasser bei Zimmertemperatur absetzt, verdankt diesem Vorgang seine Entstehung. Manche Wässer enthalten ausser den gelösten auch suspendirte Körper, die sich durch einfache Filtration entfernen lassen. Sand, Thon, oder organische Körper sind die häufigsten.

Mannigfach können die zufälligen Verunreinigungen des Wassers sein, nicht zu reden von den absichtlichen, die mit den Vergiftungen überhaupt zusammenfallen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen sind diejenigen löslichen Substanzen, die von thierischen Auswurfsstoffen abstammen. Ins Grundwasser gelangen sie, indem diese Auswurfsstoffe durch Regen etc. ausgelaugt werden. Senkgruben, Ställe und Friedhöfe, als Hauptdepôts verwesender thierischer Substanzen, sind es also zunächst, die das Grundwasser verderben und namentlich zum Genuss unbrauchbar machen. Liegen solche Sammelorte thierischer Abfälle ausserdem noch höher als die Brunnen und

Wohnorte, so sind alle Bedingungen zur Verderbniss des Trinkwassers gegeben, da das Wasser, welches die verwesenden Substanzen durchschwämmt hat, sich dann mit schädlichen Substanzen beladen in den tieferen Regionen ansammeln wird. Auch das Flusswasser wird verunreinigt, ja oft ganz ungeniessbar gemacht, wenn Kanäle mit thierischen Auswurfsstoffen oder Abfallsproducten von Fabriken gefüllt, in die Flüsse münden. Die in solchen verunreinigten Wässern in abnorm grosser Menge auftretenden Körper sind vorzugsweise: salpetersaure und salpetrigsaure Alkali- und Erdalkalimetalle und Ammoniumverbindungen, schwefelsaure und salzsaure Salze, Schwefelverbindungen und lösliche organische Substanzen.

Verunreinigungen anderer Art können von dem Materiale herrühren, welches zur Verfertigung von Wasserleitungsröhren verwendet wird. So werden z. B. manchmal Bleiröhren gebraucht. Das Blei kann nämlich in Berührung mit kohlensäurehaltigem Wasser in kohlensaures Blei verwandelt werden und mit Hülfe überschüssiger Kohlensäure als Bicarbonat in Lösung gehen.

Qualitative chemische Untersuchung.

Ein gutes Wasser muss klar, farblos und geruchlos sein.

Ist das Wasser gelblich, gelb, oder gar bräunlich gelb gefärbt, so sind wahrscheinlich grössere Mengen organischer Substanzen vorhanden. Ein Geruch nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, oder ein fauliger Geruch, gestattet gleichfalls den obigen Schluss. Man muss jedoch bedenken, dass gewisse Abfallsproducte von Fabriken dem Wasser gleichfalls Schwefelwasserstoff oder Ammoniak zuführen können, in diesem Falle deutet ein Geruch nach Schwefelwasserstoff oder Ammoniak noch nicht auf die Gegenwart organischer Substanzen.

Am schärfsten tritt der Geruch eines schlechten Wassers bei gelindem Erwärmen hervor. Man erwärmt zu diesem Zweck etwa 200 bis 300 Ccm. des zu prüfenden Wassers in einer weithalsigen Flasche auf 40—50° C. Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff und will man ermitteln, ob dasselbe auch einen fauligen Geruch besitzt, so setzt man eine Lösung von Kupfervitriol hinzu, wodurch der Geruch nach Schwefelwasserstoff beseitigt wird.

Durch den Geruch lassen sich auch Verunreinigungen mit

anderen gasförmigen Körpern, z. B. mit Leuchtgas (aus schlechten Röhren, die in der Nähe von Brunnen angebracht sind) ermitteln. Auch auf die Reaction des Wassers ist zu achten; man ermittelt dieselbe mit Lackmus- oder Curcuma- oder noch besser mit Phenolphtaleinpapier.

Nachweis der Kohlensäure.

Der Geschmack eines an Kohlensäure armen Wassers ist fade. Zum chemischen Nachweis der Kohlensäure wird zu dem in einem mit einem Korke verschliessbaren Glase befindlichen frisch geschöpften Wasser klares Kalkwasser im Ueberschuss gesetzt. Man schüttelt nun eine Zeit lang gut durch. Entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen löst, so ist Kohlensäure nachgewiesen.

Je mehr Kalkwasser man bis zum Entstehen eines Niederschlages zuzusetzen hat, desto mehr freie Kohlensäure enthält das Wasser.

Nachweis der Schwefelsäure.

Etwa 20 Ccm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium versetzt. Ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung zeigt Schwefelsäure an.

Nachweis des Chlor.

10 bis 20 Ccm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salpetersäure (chlorfrei) und dann mit salpetersaurem Silber versetzt. Ein weisser Niederschlag oder eine weisse Trübung zeigt Chlor an.

NB. Ist die Menge der Schwefelsäure oder des Chlors sehr gross, was man durch Vergleichen der Niederschläge mit denjenigen aus gutem Wasser feststellen kann, so kann dies den Verdacht auf Verunreinigung mit organischen Substanzen erwecken.

Nachweis des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelwasserstoff kommt im gebundenen Zustand (in Form von Sulfiden) zuweilen in Abflusswässern von Fabriken vor, entsteht jedoch auch durch Fäulniss organischer, schwefelhaltiger Substanzen,

und ist dann gewöhnlich frei, so dass das Wasser danach riecht. Zum chemischen Nachweis versetzt man in einer verschliessbaren Flasche etwa 300 Ccm. Wasser mit 2 Ccm. Soda und 1 Ccm. Natronlösung, lässt absetzen, giesst die klare Lösung in eine lange Röhre und giebt einige Cubikcentimeter einer alkalischen Bleilösung [1]) zu. Ein brauner oder schwarzer Niederschlag oder bräunliche Trübung (Schwefelblei) deutet auf Schwefelwasserstoff oder Schwefelverbindungen. Ist die Trübung oder Färbung nur schwach, so sieht man von oben her gegen ein Blatt weissen Papiers in die Flüssigkeit. Bei so dicken Schichten sind auch schon geringe Trübungen auffällig. Man unterlasse auch hier nicht, einen Vergleich mit gutem Wasser anzustellen.

Nachweis des Ammoniaks.

Rührt ein ammoniakhaltiges Wasser nicht vom Abflusswasser einer Fabrik her, in welchem dem Fabrikzweig zufolge Ammoniak enthalten sein kann, so ist es fast immer ein Zeichen verwesender, faulender organischer Materien. Zum Nachweis des Ammoniaks versetzt man etwa 100—150 Ccm. Wasser in einer reinen verschliessbaren Flasche mit etwa $^1/_2$ Ccm. Aetznatron und 1 Ccm. kohlensaurer Natronlösung. Nachdem der dadurch hervorgerufene Niederschlag sich abgesetzt hat, überträgt man die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase, in welchem sie mindestens eine 15 Cm. hohe Schicht einnehmen muss. Man setzt nun 1 Ccm. Nessler'sches Reagens [2]) zu und beobachtet nach dem Umrühren die Farbe der Flüssigkeitsschicht, indem man von oben durch dieselbe auf ein untergelegtes Stück weisses Papier sieht. Ist die Farbe gelbroth bis roth, oder entsteht gar ein rother Niederschlag (Quecksilberammoniumjodid), so ist die Anwesenheit von Ammoniak erwiesen. (Kubel-Tiemann.)

---

[1]) Die Bleilösung bereitet man, indem man essigsaures Blei mit Natronlauge fällt und dann noch so viel Natron zusetzt, bis der Niederschlag wieder gelöst ist.

[2]) Bereitung des Nessler'schen Reagens. Man löst 2 Grm. Jodkalium in 50 Ccm. Wasser, fügt Quecksilberjodid unter Erwärmen so lange hinzu bis etwas ungelöst bleibt, lässt erkalten, verdünnt mit 20 Ccm. Wasser und versetzt 2 Theile dieser Lösung mit 3 Theilen concentrirter Kalilauge; ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt.

Ein brauchbares Trinkwasser darf nur eine schwache Färbung zeigen. Die Trübung oder Färbung vergleicht man auch hier mit der einer gleich hohen Schicht ammoniakfreien destillirten Wassers, welches zuvor mit den gleichen Quantitäten derselben Reagentien versetzt wurde.

Nachweis der Salpetersäure.

1. In einem weissen Porcellanschälchen wird ein Körnchen Brucin mit einigen Tropfen des zu prüfenden Wassers und ebensoviel concentrirter Schwefelsäure versetzt. $^1/_{100}$ Mgrm. Salpetersäure im Liter Wasser erkennt man noch an der Rosafärbung des Brucinkörnchens, die aber bald verschwindet. Grössere Mengen färben die ganze Flüssigkeit. — (Es ist nothwendig, sich vor dem Anstellen der Reaction zu überzeugen, ob die Schwefelsäure frei von Salpetersäure ist, indem man den Versuch mit Brucin, destillirtem Wasser und Schwefelsäure macht. Gewöhnlich ist dies nicht der Fall, und man muss dann die Schwefelsäure durch 1—2stündiges Erhitzen reinigen.)

2. 100 Ccm. Wasser werden mit einigen Tropfen salpetersäurefreier Schwefelsäure angesäuert. In die Flüssigkeit giebt man ein Stückchen reines schwefelfreies Zink (zur Ueberführung der Salpetersäure in salpetrige Säure) und Jodkalium oder Jodzinkstärke-Lösung. Bläuung zeigt Salpetersäure an.

Diese Reaction ist viel weniger empfindlich als die erste und ist daher neben der anderen zu empfehlen, um sich zu überzeugen, ob das Wasser grössere Mengen Salpetersäure enthält.

Nachweis der salpetrigen Säure.

Zum Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man 100 Ccm. Wasser mit einigen Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure und fügt Jodkalium — oder Jodzink — und etwas Stärkelösung hinzu. Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

Nachweis des Eisens.

Einige hundert Cubikcentimeter Wasser versetzt man mit einigen Tropfen eisenfreier Salzsäure und prüft mit Rhodankalium oder Ferrocyankalium (s. allg. Theil).

Enthält das Wasser nur Eisenoxydulsalze, so kann diese Probe

ein negatives Resultat geben und man muss dann zum Wasser einige Tropfen Salzsäure und ein Körnchen chlorsaures Kali geben und einige Zeit erwärmen, um das Oxydul in Oxyd überzuführen. Hierauf verfährt man wie oben.

Nachweis der Phosphorsäure.

Etwa 500 Ccm. Wasser werden gekocht. Der sich absetzende Niederschlag wird in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, in einem Schälchen zur Trockne verdampft, dann in destillirtem Wasser gelöst und zu einer schwach erwärmten Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure gegossen. Gelbfärbung oder gelbe Trübung beweist die Gegenwart von Phosphorsäure.

Nachweis des Bleies.

In einem hohen Cylinder werden 3—500 Ccm. Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Eine bräunliche Färbung, die man vorzüglich dann deutlich bemerkt, wenn man von oben her gegen eine weisse Unterlage sieht, lässt Spuren von Blei erkennen (s. übrigens auch die Bleireactionen im allg. Theil).

Nachweis des Calciums und Magnesiums.

Etwa 50 Ccm. Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, darauf mit Ammoniak im Ueberschuss und mit oxalsaurem Ammon versetzt. Eine weisse Fällung (oxalsaurer Kalk) zeigt Calcium an. Von der Fällung wird abfiltrirt und das Filtrat mit phosphorsaurem Natron und nöthigenfalls noch mit etwas Ammoniak versetzt. Entsteht gleich oder nach einiger Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), so ist Magnesia nachgewiesen.

Nachweis der organischen Substanzen.

100—200 Ccm. Wasser werden in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand weiter erhitzt. Färbt er sich bräunlich, so sind organische Substanzen zugegen. Wird er schwarzbraun und schwarz, so ist die Menge derselben bedeutend.

Quantitative Bestimmungen.

Bestimmung des festen Rückstandes.

3—500 Ccm. Wasser werden in einer tarirten Platinschale, in die man das Wasser nach und nach eingiesst, über einer kleinen Flamme und an einem staubfreien Orte vorsichtig verdampft. Zwischen Platinschale und Flamme schiebt man zweckmässig ein Platinblech (A. Wagner) oder, was ich für noch besser halte, die jetzt so gebräuchlichen Asbestplatten, um das Berussen zu vermeiden. — Der Rückstand wird bis zum constanten Gewichte bei 150—180° C. getrocknet und gewogen. Durch Glühen des Rückstandes erfährt man aus dem Verluste annähernd die Menge der organischen Substanzen. — Das Resultat wird auf 100000 Theile Wasser berechnet. — Hat man z. B. aus 500 Ccm. Wasser 0.257 Grm. festen Rückstand erhalten, so macht man folgenden Ansatz:

$$500 : 0.257 = 100000 : x$$

$$x = 51.4$$

also in 100000 Theilen Wasser sind enthalten 51.4 Theile festen Rückstands.

Ein gutes Trinkwasser soll in 100000 Theilen nicht mehr als 50 Theile festen Rückstands enthalten.

Härtebestimmung.

Wie schon früher erwähnt, nennt man harte Wasser solche, welche Kalk oder Magnesia oder beide in grösserer Menge enthalten. Es folgt daraus, dass eine Härtebestimmung des Wassers nichts anderes ist, als die Bestimmung der darin enthaltenen Kalk- oder Magnesiamenge.

Das Princip der hier anzuführenden Methode (Clark-Wilson) ist folgendes:

Wird eine Lösung von Kaliseife (fettsaures Kali) mit einer Flüssigkeit zusammengebracht, die Kalk- oder Magnesiasalze enthält, so wird die Seife in der Weise zersetzt, dass sich eine Kalk- oder Magnesiaseife bildet. Das Kali, welches früher an die fette Säure gebunden war, tritt hingegen an diejenige Säure, welche früher mit dem Kalk oder der Magnesia ein Salz gebildet hatte. Würden wir z. B. zu einem gyps-(schwefelsaures Calcium)haltigen Wasser eine

Lösung von Kaliseife geben, so entstünde Kalkseife und schwefelsaures Kali. Die zugefügte Kaliseife wird so lange fort und fort zersetzt, so lange das Wasser noch Kalk oder Magnesiasalze enthält. Wie erkennt man nun den Punkt, bei dem diese Zersetzung aufhört? Auf folgende Weise: So oft man einige Tropfen der Seifelösung zugefügt hat, schüttelt man die Flüssigkeit tüchtig durch; wird die Seife noch zersetzt, so bildet sich nur ein schwacher, nicht bleibender Schaum, da eine Kalk- oder Magnesiaseife nur schwach schäumt, in dem Augenblicke jedoch, in welchem unzersetzte Kaliseife in der Flüssigkeit vorhanden ist, schäumt dieselbe beim Schütteln stark und giebt einen dichten, lange Zeit bleibenden Schaum. Es ist also klar, dass man sich nur eine titrirte Seifelösung, d. h. eine solche zu verschaffen hat, von der man weiss, dass x Ccm., y Mgrm. Kalk oder Magnesia entsprechen, um den Gehalt eines jeden Wassers an Kalk oder Magnesia, resp. um dessen Härte bestimmen zu können.

Aus dem Vorhergegangenen ist aber auch ersichtlich, dass diese Härtebestimmung nur die Gesammtmenge der alkalischen Erden, resp. des Kalks und der Magnesia erkennen lässt, dass wir aber nicht aussagen können, wie viel vom einen oder vom andern Körper vorhanden ist.

Was die zur Ausführung der Härtebestimmung nöthige Seifelösung betrifft, so wird sie so gestellt, dass 36 Ccm. derselben genau 12 Milligrammen Kalk entsprechen. Dies geschieht auf folgende Weise:

Zuerst bereitet man eine Lösung von bestimmtem Kalkgehalt. Man löst 0.215 Grm. reinen gepulverten Kalkspath in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade bis zur staubigen Trockne, nimmt den Rückstand in destillirtem Wasser auf und verdünnt die Lösung genau bis zum Liter. 100 Ccm. derselben enthalten genau die 12 Theilen Kalk entsprechende Menge neutrales Calciumchlorid.

Die Seifelösung wird auf folgende Weise bereitet:

150 Theile Bleipflaster werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Theilen reinem kohlensauren Kali verrieben, bis eine völlig gleichförmige Masse entstanden ist. Man zieht dieselbe mit starkem Alkohol aus, lässt absetzen, filtrirt die Flüssigkeit, wenn sie nicht vollständig klar ist, destillirt von dem Filtrat den Alkohol ab und trocknet die zurückbleibende Seife im Wasserbade. 20 Theile

dieser Kaliseife werden in 1000 Theilen verdünnten Alkohols gelöst. Nun bringt man 100 Ccm. der oben erwähnten Calciumchloridlösung in ein mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel versehenes, 200 Ccm. fassendes Glas, welches zweckmässig mit einer Marke versehen ist, bis zu welcher es 100 Ccm. fasst, fügt 4 Ccm. einer gesättigten Natriumcarbonatlösung hinzu (bereitet durch Uebergiessen der Sodakrystalle mit wenig destillirtem Wasser und Filtriren nach einiger Zeit) und lässt aus einer Bürette so lange von der obigen Seifelösung zufliessen, bis beim Schütteln der charakteristische, feinblasige, mindestens 5 Minuten bleibende Schaum entsteht. Gewöhnlich wird man hiezu weniger als 36 Ccm. der concentrirten Seifelösung brauchen. Man verdünnt sie in einem solchen Falle so, dass genau 36 Ccm. Seifelösung 100 Ccm. der obigen Calciumchloridlösung (= 12 Mgrm. Kalk) entsprechen.

Angenommen, es seien 25 Ccm. der zu concentrirenden Seifelösung zur Schaumbildung nöthig gewesen, so werden 25 Raumtheile derselben mit 11 Raumtheilen verdünnten Alkohols verdünnt. Selbstverständlich wird die verdünnte Seifelösung nochmals geprüft und je nach dem Ausfall dieser Prüfung mit noch etwas Alkohol oder concentrirter Seifelösung versetzt, bis 36 Ccm. derselben genau 100 Ccm. der Calciumchloridlösung = 12 Mgrm. Kalk entsprechen.

Bestimmung der transitorischen oder Gesammthärte.

100 Ccm. des zu prüfenden Wassers werden in das früher beschriebene Glas mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, 4 Ccm. der gesättigten Natroncarbonatlösung hinzugefügt und nun aus einer Bürette die titrirte Seifelösung zutröpfeln gelassen, indem man nach jedem Zutröpfeln das Glas verschliesst und schüttelt. Entsteht endlich der oben beschriebene dichte Schaum, der mindestens 5 Minuten bleibt, so ist die Prüfung beendigt. Man liest nun die verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung ab und erfährt durch einfache Rechnung den Gesammt-Härtegrad des Wassers. Einen Härtegrad nennt man nämlich die Gewichtseinheit Kalk oder Magnesia in 100000 Theilen Wasser[1]). So wäre ein Härtegrad = 1 Mgrm. Kalk oder Magnesia

[1]) Es sind das die deutschen Härtegrade. In Frankreich versteht man unter einem Härtegrad die Gewichtseinheit kohlensauren Kalks in 100000 Theilen Wasser. Durch Multiplication mit 0.56 werden sie auf deutsche umgerechnet.

in 100 Ccm. = 100000 Mgrm. Wasser, wenn man 1 Ccm. Wasser = 1 Grm. annimmt.

Angenommen, 100 Ccm. des fraglichen Wassers, mit 4 Ccm. Natriumcarbonatlösung versetzt, brauchten 18.6 Ccm. Seifelösung, so findet man die Härte des Wassers durch folgende Proportion:

$$36 : 12 = 18.6 : x; \; x = 6.2$$

d. h. wir fanden in 100 Ccm. Wasser 6.2 Mgrm. Kalk, also 6.2 Härtegrade. Dividirt man die Summe der verbrauchten Cubikcentimeter Seifelösung durch 3, so erfährt man noch schneller den Härtegrad, da 3 Ccm. Seifelösung einem Milligramm Kalk entsprechen.

Bestimmung der permanenten Härte.

Zu dieser Bestimmung werden 300 oder 500 Ccm. Wasser in einem etwa das doppelte Volum fassenden Kolben wenigstens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wobei man das verdampfte Wasser recht oft annähernd durch destillirtes ersetzt. Nach dem Erkalten überträgt man das gekochte Wasser in eine 300 Ccm. resp. 500 Ccm.-Flasche, je nachdem das ursprüngliche Volum des verwendeten Wassers 300 oder 500 Ccm. war und spült den Kolben mit destillirtem Wasser nach. Schliesslich füllt man die Maasflasche mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt durch ein unbefeuchtetes faltiges Filter in ein trockenes Glas.

In 100 Ccm. des filtrirten Wassers wird die Härte auf die früher angegebene Weise bestimmt.

Bei dieser Methode der Bestimmung der permanenten und transitorischen Härte soll darauf aufmerksam gemacht werden, dass ein Wasser, wenn es mehr als 12 Härtegrade besitzt, d. h. wenn in 100 Ccm. desselben mehr als 12 Mgrm. Kalk enthalten sind, entsprechend verdünnt werden muss, d. h. man nimmt 10, 20 oder 50 Ccm. und verdünnt sie mit destillirtem Wasser auf 100 Ccm. Hat man z. B. 20 Ccm. Wasser mit destillirtem Wasser auf 100 Ccm. verdünnt und in dieser Flüssigkeit 6 Mgrm. Kalk gefunden, so beträgt die Härte des Wassers $5 \times 6 = 30$ Härtegrade.

NB. Die im Vorhergegangenen skizzirte Methode der Härtebestimmung giebt bei Gegenwart grösserer Mengen von Magnesia etwas niedere Resultate, doch bietet sie durch ihre Einfachheit wieder andererseits so viel Vortheile, dass ich sie für die entsprechendste halte. Fasst man zudem die Härtebestimmung lediglich als Kalkbestimmung auf, so dürfte auch die Ungenauigkeit der Methode nur sehr gering sein.

Ein gutes Trinkwasser soll nicht mehr als 18—20 deutsche Härtegrade zeigen.

Bestimmung der halbgebundenen und freien Kohlensäure (Gesammtkohlensäure).

100 Ccm. Wasser werden nach Pettenkofer mit 3 Ccm. einer gesättigten Chlorbarium- und 2 Ccm. einer gleichfalls gesättigten Salmiaklösung, sowie mit 45 Ccm. einer titrirten Barytlösung versetzt. Diese 150 Ccm. Flüssigkeit werden (in einer gut verstopften Flasche) gut durchgeschüttelt und mehrere Stunden, bis zum völligen Absitzen des Niederschlags, stehen gelassen. Darauf hebt man mit einer Pipette 50 Ccm. der überstehenden, klaren Flüssigkeit ab und titrirt mit Normalschwefelsäure oder Oxalsäurelösung zurück. Die zu dem Versuch erforderlichen titrirten Lösungen (Baryt- und Oxalsäurelösung) werden genau so bereitet und gestellt, wie das bei »Luft« auf pag. 208 beschrieben ist. Die Berechnung geschieht folgendermaassen:

Angenommen 45 Ccm. der Oxalsäure entsprächen genau 45 Ccm. Barytlösung und wir hätten zur Neutralisation der herausgenommenen 50 Ccm. Flüssigkeit 6 Ccm. Oxalsäure verbraucht, so entspräche das für das Gesammtvolum der Flüssigkeit, nämlich 150 Ccm., welche 45 Ccm. Barytlösung enthalten, $3 \times 6 = 18$ Ccm. Oxalsäure. Demnach sind also von der Kohlensäure des Wassers $45 - 18 = 27$ Ccm. der Barytlösung neutralisirt worden oder anders: wir haben nun um 27 Ccm. weniger Oxalsäurelösung zuzusetzen. Da aber 1 Ccm. der Oxalsäurelösung gleichwerthig ist mit 1 Mgrm. Kohlensäure (s. pag. 208), so haben wir in den verwendeten 100 Ccm. Wasser 27 Mgrm. Kohlensäure gefunden, d. i. $^{27}/_{1000}$ %, oder in 100000 Theilen Wasser = 27 Theile Gesammtkohlensäure.

Um etwa vorhandene freie Kohlensäure zu bestimmen, titrirt man 100—200 Ccm. Wasser mit der oben erwähnten Oxalsäure (oder mit $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure), unter Anwendung von Lackmustinctur oder Lackmuspapier als Indicator bis zur stark sauern

Reaction. 1 Ccm. der Oxalsäurelösung (2.8636 Grm. $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ im Liter!) entspricht 1 Mgrm., 1 Ccm. der $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure 2.2 Mgrm. Kohlensäure. Die so gefundene Kohlensäuremenge wird mit 2 multiplicirt und von der nach der früher beschriebenen Methode gefundenen Gesammtkohlensäure abgezogen. Der Rest ist freie Kohlensäure. Auch aus der Gesammthärte des Wassers lässt sich die Menge der freien Kohlensäure annähernd berechnen. Gesetzt wir hätten in 100000 Theilen 37 Theile Gesammtkohlensäure und die Härte dieses Wassers zu 20 deutschen Graden gefunden, d. h. also in 100000 Theilen 20 Mgrm. CaO, so bedürfen diese zur Bildung von einfach kohlensaurem Kalk der Rechnung nach 15.7 Mgrm. Kohlensäure und die doppelte Menge, also 31.4 Mgrm. zur Bildung von doppelt kohlensaurem Kalk. Diese werden von der Gesammtkohlensäure abgezogen ($37 - 31.4 = 5.6$), um die Menge der freien Kohlensäure zu erhalten. Man erreicht dasselbe, wenn man die Härtegrade mit 1.572 multiplicirt und das Product von der Gesammtkohlensäuremenge abzieht.

Bestimmung der Salpetersäure.

Die beste Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser ist die Schulze-Tiemann'sche. Tiemann [1]) beschreibt sie wie folgt:

100—300 Ccm. des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale vorsichtig bis zu etwa 50 Ccm. eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalicarbonaten in ein circa 150 Ccm. fassendes Kölbchen A gebracht (Fig. 16).

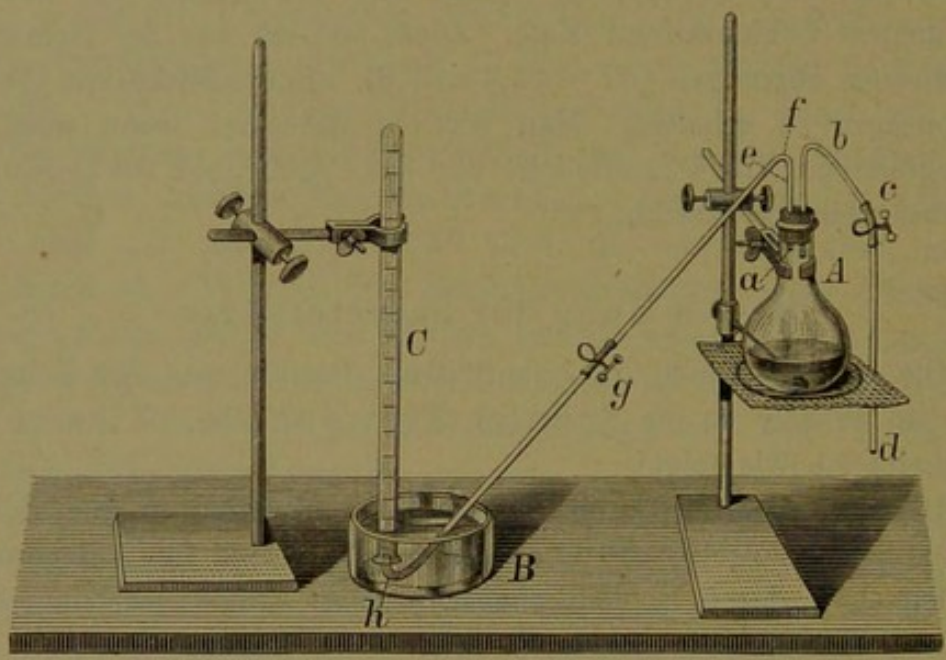
Wenn Theile des Niederschlags fest an den Wandungen des Abdampfungsgefässes haften, so werden sie einigemale mit wenig destillirtem Wasser gewaschen, es ist jedoch durchaus nicht nöthig, sie vollständig in den Zersetzungskolben A zu bringen. Dieser ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren a b c und e f g befinden. Die erste ist bei a zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 Cm. unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der untern Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei c und g durch enge Kautschuk-

[1]) Kubel-Tiemann, Anleit. z. Unters. von Wasser, Braunschweig 1874.

schläuche mit den Glasröhren c d und g h verbunden und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre g h ist ein Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. B ist eine mit 10procentiger Natronlauge gefüllte Glaswanne, C eine in $^1/_{10}$ Ccm. getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das zu prüfende Wasser in dem Kochfläschchen noch weiter ein und bringt gegen Ende der Operation das untere Ende des Entwickelungsrohres e f g h in die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe ent-

Fig. 16.



weichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei g mit den Fingern zusammen; wenn durch Kochen die Luft bereits vollständig entfernt worden war, so steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück und man fühlt einen sehr gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei g den Quetschhahn an und lässt die Wasserdämpfe durch a b c d entweichen, bis nur noch 10 Ccm. Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei c mittelst Quetschhahns und spritzt die Röhre c d mit Wasser voll. Es bleibt hierbei in dem Kautschukschlauche bei c leicht ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Man schiebt nun die Messröhre C über das untere

Ende der Entwickelungsröhre e f g h, so dass dieses 2—3 Cm. in jene hineinragt. Man wartet einige Minuten, bis sich im Inneren des Kolbens A ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei c und g zu erkennen giebt. Man giesst nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 Ccm. Flüssigkeit darin eingenommenen Raum begränzend; zwei andere Gläser stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man taucht darauf die Röhre c d in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschhahn bei c und lässt 15—20 Ccm. von der Lösung einfliessen. Die letztere entfernt man aus der Röhre, indem man noch zweimal geringe Mengen Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei b eine kleine Gasblase, welche von etwas, bei negativem Druck aus der starken Lösung entwickeltem Salzsäuregas herrührt; sie verschwindet fast vollständig, sobald der Druck im Innern der Flasche A steigt.

Man erwärmt mit Hülfe eines Bunsen'schen Gasbrenners oder einer Spiritusflamme zuerst sehr gelinde, bis die Kautschukschläuche bei c und g sich etwas aufblähen. Nun ersetzt man den Quetschhahn bei g durch die Finger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach C übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in C nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit Heftigkeit von der Natronlauge absorbirt und es entsteht ein eigenthümlich knatterndes Geräusch; man braucht jedoch durchaus kein Zerschlagen der Entwickelungsröhre zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuk zu umgeben.

Wenn alles Stickoxyd übergetrieben ist, bringt man die Messröhre in einen Cylinder mit Wasser und liest das Volum des Gases ab, indem man die Röhre so tief in das Wasser senkt, dass die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch stehe. Man reducirt nun auf 0° C. und Normalbarometerstand, wie auf pag. 201 ff. angegeben ist. Multiplicirt man das so gefundene, in Cubikcentimetern ausgedrückte Gasvolum mit 2.413, so erhält man die demselben entsprechenden Milligramme Salpetersäureanhydrid; diese mit 100 dividirt geben die Theile Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser.

Für quantitative Bestimmungen der Salpetersäure, bei denen

es nur auf annähernde Genauigkeit ankommt, giebt Wagner[1]) ein Verfahren an, welches sich darauf gründet, dass während 1 Ccm. einer Lösung, welche in 500000 Theilen Wasser 1 Theil Salpeter enthält, mit Brucin noch deutliche Reaction, nämlich einen allerdings bald verschwindenden rothen Schimmer giebt (s. oben), eine solche Reaction bei einer Verdünnung von 1:600000 nicht mehr zu bemerken ist. Es ist also klar, dass man durch Mischen gemessener Volumina Wasser mit dest. Wasser in verschiedenen Mengenverhältnissen, endlich auf eine Mischung resp. Verdünnung kommen wird, bei der der röthliche Schimmer mit 1 Ccm. eben noch sichtbar ist und kann dann schliessen, dass diese Mischung 1 Theil Salpeter (oder die äquivalente Salpetersäure) in 5—600000 Wasser enthält. Umgekehrt kann man auch durch allmähliges Zusetzen von gemessenen Mengen des zu prüfenden Wassers zu destillirtem, den Punkt finden, bei dem der rothe Schimmer erscheint. Hätten wir also beispielsweise zu 100 Ccm. destillirten Wassers bis zur Hervorbringung der Reaction 10 Ccm. Nitratlösung verbraucht, so enthielte dieses Gemenge (110 Ccm.) Salpeter und Wasser im Verhältniss von 1 : 500000, also 0.2 Mgrm. Salpeter. Da diese in 10 Ccm. des zu untersuchenden Wassers enthalten waren, so war der Salpetergehalt (salpetersaures Kali) des Wassers in 100 Ccm. 2.0 Mgrm. = 2 Theile in 100000 Theilen Wassers, oder ungefähr ebensoviel Salpetersäure (N_2O_5).

Gutes Trinkwasser soll nicht mehr als 0.5 Theile Salpetersäure (in 100000 Theilen) enthalten.

Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers, verursacht durch organische Substanzen.

Man bedient sich zur Bestimmung der Oxydirbarkeit des Wassers des übermangansauren Kalis (Chamäleon-Minerale) nach einem, ursprünglich von Schulze herrührenden und von Kubel zweckmässig modificirten Verfahren.

Man bereitet sich zunächst $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung, indem man 0.63 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure in 1 Lt. dest. Wassers löst. Andererseits löst man 0.32—0.34 Grm. käufliches, krystallisirtes

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 346. Ein Haupterforderniss zum Gelingen dieser Methode ist salpetersäurefreie Schwefelsäure. Wagner bereitet sie durch anhaltendes Kochen einer mindestens auf ein spec. Gew. von 1.5 verdünnten Schwefelsäure.

Chamäleon in 1 Lt. dest. Wassers. Zur Feststellung des Wirkungswerthes dieser Chamäleonlösung versetzt man 100 Ccm. reinen dest. Wassers in einem etwa 300 Ccm. fassenden weithalsigen Kölbchen mit 5 Ccm. verd. Schwefelsäure und erhitzt zum Sieden. Darauf lässt man aus einer Bürette 3—4 Ccm. der Chamäleonlösung zufliessen, kocht 5—10 Minuten, entfernt dann vom Feuer und versetzt mit 10 Ccm. der $^1/_{100}$ Normaloxalsäurelösung. Endlich wird die entfärbte Flüssigkeit mit der Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung versetzt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung entsprechen genau 6.3 Mgrm. Oxalsäure und enthalten genau 3.16 Mgrm. Chamäleon. Diese enthalten wieder genau 0.8 Mgrm. zu Oxydationen verwendbaren Sauerstoffs.

Zur Ausführung des Versuchs werden 100 Ccm. des zu prüfenden Wassers in einem 300 Ccm. fassenden Kölbchen mit 5 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. zu 3 Vol.) und mit der oben beschriebenen Chamäleonlösung in solcher Menge versetzt, dass die Flüssigkeit stark roth gefärbt erscheint und die Färbung auch bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem man nun die Flüssigkeit etwa 5 Minuten im Sieden erhalten hat, setzt man 10 Ccm. der oben erwähnten $^1/_{100}$ Normaloxalsäure zu und titrirt die dadurch farblos gewordene Flüssigkeit mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung.

Man zieht von der Gesammtmenge der bei dem Versuche hinzugesetzten Cubikcentimeter Chamäleonlösung diejenige Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung ab, die nach obiger Titerstellung von 10 Ccm. der zugesetzten Oxalsäurelösung in Anspruch genommen werden, und multiplicirt die Differenz in Cubikcentimetern mit $\frac{3.16}{x}$, wenn man die Theile übermangansauren Kalis, mit $\frac{0.8}{x}$, wenn man die Theile Sauerstoffs erfahren will, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser vorkommenden organischen Substanzen nothwendig sind, wobei x die Cubikcentimeter Chamäleonlösung bezeichnet, welche von 10 Ccm. $^1/_{100}$ Normaloxalsäure in Anspruch genommen werden. (Kubel.)

100000 Theile eines guten Trinkwassers sollen zur Oxydation nicht mehr als 0.6—1.0 Theile übermangansauren Kalis benöthigen.

Es soll noch bemerkt werden, dass obige Methode der Bestimmung organischen Substanzen durchaus nicht fehlerlos ist. Es

können im Wasser auch noch andere reducirende Substanzen (salpetrige Säure, Eisen, Schwefelwasserstoff etc.) vorkommen, die dann bei der Titrirung mit Chamäleonlösung in Bausch und Bogen als organische Substanzen in Rechnung kommen würden. Dies wird nur dadurch einigermassen verbessert, dass das mit Schwefelsäure angesäuerte Wasser vor der Titrirung einige Zeit erwärmt wird, wodurch manche reducirende, flüchtige Körper entfernt werden. Andererseits werden durch Chamäleon auch nicht alle organische Substanzen zerstört. (S. über org. Substanzen auch pag. 227.)

Mikroskopische Untersuchung.

Das zu prüfende Wasser wird in einer hohen und weiten, mit Glashahn und sehr kurzem Ausflussrohr versehenen Bürette, mit aufgesetztem Baumwollpfropf längere Zeit stehen gelassen. Hat sich ein Bodensatz gebildet, so lässt man denselben durch vorsichtiges Lüften des Glashahnes auf ein Uhrglas oder direct auf den Objectträger tropfen. — Man kann das Wasser auch durch ein sehr kleines Filter laufen lassen und mit den letzten, noch am Filter befindlichen Wassermengen die Prüfung vornehmen. — Man kann endlich eine geringe Menge Wassers auch über Schwefelsäure unter der Luftpumpe verdunsten lassen.

In allen Fällen prüft man dann bei 6—800facher Vergrösserung.

Ein Wasser, welches Pilzsporen, organisirte Schollen oder bewegliche Infusorien enthält, ist zu verwerfen.

Gerichtlich-chemische Untersuchungen.

I. Untersuchung auf Gifte.

Voruntersuchung.

Jeder gerichtlich chemischen Untersuchung wird zweckmässig eine Voruntersuchung vorausgeschickt. Sie besteht in der genauen Besichtigung oder Durchsuchung des Objectes, unter Umständen mit Zuhülfenahme der Lupe oder des Mikroskops. Man beachtet auch den Geruch und die Reaction und kann häufig auf diese Weise schon werthvolle Anhaltspunkte gewinnen. Man kann z. B. Blausäure, Alkohol, Chloroform, Phosphor etc. durch ihren Geruch erkennen, doch ist zu bemerken, dass aus dem Fehlen eines solchen Geruches nicht mit Bestimmtheit auf die Abwesenheit einer dieser Substanzen geschlossen werden darf, da derselbe z. B. durch Fäulnissgeruch vollkommen gedeckt werden kann.

Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, hat sich aber in Folge von Fäulniss Ammoniak gebildet, ist also der zu untersuchende Körper alkalisch geworden, so findet kein Leuchten statt, es tritt jedoch hervor, wenn mit Weinsäure angesäuert wird und keine anderen Substanzen vorhanden sind (von denen später die Rede sein soll), die das Leuchten verhindern können.

Stark alkalische oder stark sauere Reaction oder der Mangel einer solchen kann zur Entscheidung beitragen, ob eine Vergiftung mit einer Säure oder Lauge anzunehmen sei.

Auch auf die Farbe des Untersuchungsobjectes hat man zu achten. Die auffallend hellrothe Färbung des Blutes bei Blausäure-

vergiftung, die intensiven Farben gewisser anorganischer sowie organischer Gifte rechtfertigen diese Vorsichtsmaassregel.

Bei der Durchsuchung der Corpora delicti (die bei Speisen, Darmcontentis, Erbrochenem etc. so vorgenommen wird, dass man die Masse in einem Becherglase mit destillirtem Wasser zu einem Brei anrührt und dann beobachtet, was sich am Boden absetzt), kann man auf charakteristische Theile gewisser giftiger Pflanzen, auf weisse Körnchen ungelösten Arseniks, auf schwarze Körnchen oder Flitterchen von Fliegenstein (metall. Arsen.) etc. stossen. Alles Fremdartige wird, nachdem man das darüber Stehende vorsichtig abgegossen, mit einer kleinen Pincette herausgeholt, mit destillirtem Wasser abgeschlemmt und zur näheren Untersuchung aufbewahrt.

Man wägt die ganze Masse, verwendet die Hälfte derselben zu der nun folgenden chemischen Analyse, die andere bewahrt man in einem wohl verschlossenen Gefäss zu etwa nöthigen Controlanalysen auf.

Dass man sich vor Beginn der Untersuchung von der Reinheit der Reagentien überzeugen muss, was besonders bei der Untersuchung auf mineralische Gifte von Wichtigkeit ist, versteht sich von selbst; am besten geschieht das, indem man mit den gleichen Mengen der nämlichen Reagentien, die man zur eigentlichen Untersuchung verwenden will, zuvor einen blinden Versuch macht, d. h. ganz so manipulirt, als wäre das Corpus delicti in Arbeit. Findet man wirklich eine Verunreinigung mit demjenigen Gifte, nach welchem man fahndet, oder überhaupt mit einem Gifte, so wird man nach einiger Ueberlegung und durch systematisches Ausschliessen der Reagentien nach einander, aus wiederholten blinden Versuchen, bald erfahren, welches Reagens das unreine war.

Der nun folgende analytische Gang ist geeignet, alle Gifte nach einander aufzusuchen. Wird jedoch vom Richter nach einem bestimmten Gift gefragt, so ergiebt es sich von selbst, wo man anzufangen hat und wo man mit der Untersuchung aufhören kann.

1. Flüchtige Gifte, gewinnbar durch Destillation aus saurer Lösung.

Das nöthigenfalls zerkleinerte oder, wenn zu dickflüssig, mit Wasser verdünnte Untersuchungsobject wird mit Weinsäure oder

etwas Schwefelsäure [1]), unter Vermeidung eines bedeutenden Ueberschusses dieser Säure angesäuert und über freiem Feuer oder in einem Chlorcalciumbade der Destillation unterworfen.

I. Man destillirt eine kleine Menge, 10—50 Ccm. ab.

A. Die übergehenden Dämpfe sind farblos, das Destillat neutral oder doch nur schwach sauer und schon die ersten Tropfen von auffallendem Geruch.

1. Prüfung auf chlorhaltige, flüchtige Körper. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit in einem Kölbchen, in dessen Mündung mittelst eines Korkstöpsels eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre befestigt ist (s. Fig. 17). Der horizontale Schenkel der Röhre wird mit einer Lampe an einer Stelle zum Glühen erhitzt. An der glühenden Stelle wird der entweichende Dampf unter Freiwerden von Chlor zerlegt. Hält man an die Mündung des absteigenden Schenkels der Röhre einen, mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen Papierstreifen und beobachtet dabei Blaufärbung desselben, so ist ein chlorhaltiger Körper, von den hier in Betracht kommenden also: Chloroform, Elaylchlorür oder Aransäther, zugegen. (Die Flüssigkeit im Kölbchen darf nur schwach erwärmt werden!)

Fig. 17.

a) Prüfung auf Chloroform. Eigenthümlicher Geruch, süsslicher Nachgeschmack. Mit weingeistiger Kalilauge und Anilin erwärmt, intensiver Geruch nach Isonitril. Mit ein wenig Thymol und Kalilauge erwärmt, entsteht rothviolette Färbung. (Vitali.)

b) Prüfung auf Elaylchlorür (Liquor hollandicus und Aransäther). Diese Stoffe geben kein Isonitril.

2. Die Flüssigkeit wird unter Zusatz von gebrannter Magnesia destillirt, und das Destillat mit alkoholischer Kalilösung gekocht. Lässt sich in der mit Wasser verdünnten Lösung nun Chlor nachweisen, so war wahrscheinlich Elaylchlorür (Aethylenchlorid, Liquor hollandicus) oder Aransäther vorhanden.

3. Hat das Destillat den charakteristischen Geruch nach Alkohol,

---

[1]) Wenn sich eine Vergiftung mit einem Weinsäurepräparat ausschliessen lässt (Weinstein oder Brechweinstein), so ist es immer besser Weinsäure zu verwenden.

Aether, Essigäther, Methylalkohol, so prüft man zunächst mit Kali und Jod (Lieben's Jodoformreaction). Man giebt zum Destillat Kali und so viel Jod, dass die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt wird. Es entsteht nach einiger Zeit ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher unter dem Mikroskope hexagonale Tafeln erkennen lässt. Gegenwart von Alkohol oder von mit Alkohol verunreinigtem Aether, oder Methylalkohol.

Prüfung auf Alkohol. Man erhitzt das Destillat in einer kleinen Retorte, mit vorgelegtem Kühler mit Schwefelsäure und etwas saurem chromsaurem Kali. In der Vorlage sammelt sich eine aldehydhältige Flüssigkeit an, die mit Natronlauge erhitzt sich gelb oder bräunlich färbt, und dabei einen eigenthümlichen Zimmtgeruch entwickelt. In der Retorte selbst bildet sich grünes Chromoxyd.

Mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und etwas essigsaurem Natron erhitzt, entwickelt das alkoholhaltige Destillat den charakteristischen Geruch nach Essigäther.

Wird ein Theil des Destillats in einem Kölbchen mit Platinschwarz bei 40° C. digerirt, so entsteht Essigsäure. Diese giesst man ab, neutralisirt sie mit kohlensaurem Natron, verdampft und erhitzt den Rückstand mit etwas arseniger Säure. Es tritt der bekannte Kakodylgeruch auf.

Prüfung auf Methylalkohol (Holzgeist). Unter denselben Umständen und den nämlichen Erscheinungen wie Alkohol, Essigsäure liefert Methylalkohol bei der Destillation mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat Ameisensäure. Zum Nachweis derselben versetzt man mit einigen Tropfen sehr verdünnter Sublimatlösung, oder nach der Vorschrift von Dragendorff mit 8—9 Tropfen einer Mischung von 0.972 Grm. Quecksilberjodid, 1.62 Grm. Jodkali, 30 Grm. Kalilauge und 30 Grm. Wasser und dann mit Kalilauge im Ueberschuss. Es entsteht ein Niederschlag, welcher sich bei mässigem Erwärmen löst. Man theilt die Lösung in 2 Theile. Der eine liefert beim Erhitzen bis zum Sieden einen dickflockigen, gelbweissen Niederschlag, der andere liefert den Niederschlag schon in der Kälte bei Zusatz von Essigsäure.

4. Bei Gegenwart von Benzin oder anderen Petroleumbestandtheilen bemerkt man den charakteristischen Geruch dieser Körper, und manchmal auch auf dem Wasser schwimmende ölige Tropfen.

5. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff tritt der eigen-

thümliche rettigartige Geruch dieses Körpers auf. Das Destillat giebt, mit Ammoniak und Bleizucker erwärmt, schwarzes Schwefelblei. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht xanthogensaures Kali, welches nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure mit Kupfersulfat einen goldgelben Niederschlag giebt.

6. Schefelwasserstoff. Erkennung s. allg. Theil.

B. Das Destillat ist farblos und stark sauer.

1. Blausäure. Nachweis s. unten.

2. Flüchtige anorganische und organische Säuren. (Nachweis s. bei den einzelnen Körpern.)

C. Die überdestillirenden Dämpfe sind:
gelblich = Chlor, unterchlorige Säure
Violett = Jod
Bräunlich = Brom.

(Nachweis s. bei den einzelnen Körpern.)

D. Die überdestillirenden Dämpfe leuchten im Dunkeln, riechen nach Phosphor = Phosphor. Nachweis s. unten.

II. Man hat von den oben erwähnten Körpern keinen gefunden oder überhaupt nur wenig ins Destillat bekommen. Man destillirt alsdann eine grössere Menge (bis $^1/_3$) der Flüssigkeit ab, schüttelt das Destillat mit Aether, trennt mit dem Scheidetrichter, lässt den Aether vorsichtig verdunsten und prüft sofort nach Entfernung der letzten Aetherspuren.

1. Der Rückstand ist flüssig und riecht eigenthümlich.

a) Geruch nach bitteren Mandeln, Gegenwart von Nitrobenzol oder Bittermandelöl. Unterscheidung und Nachweis s. pag. 192.

b) Geruch nach Terpentinöl, Gegenwart von Terpintinöl. (Auch andere ätherische Oele können so nach ihrem Geruch erkannt werden. Das Senföl auch daran, dass es heftig hautröthend und blasenziehend wirkt.)

c) Geruch nach Kreosot, Gegenwart von Carbolsäure (Phenylsäure) oder Kreosot. Man unterscheidet beide durch die Eisenreaction. Carbolsäure giebt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine schön blauviolette, Kreosot eine grüne Färbung.

Mit einer hinreichenden Menge starken Bromwassers giebt Carbolsäure einen weissen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag von Tribromphenol, welcher sich auch zur quantitativen Bestimmung den Phenols eignet. Zu diesem Behufe filtrirt

man durch ein früher getrocknetes und gewogenes Filter und trocknet bis zum constanten Gewicht über Schwefelsäure. Die gefundene Zahl mit 0.2839 multiplicirt, giebt die dem Tribromphenol entsprechende Carbolsäuremenge. Bei quantitativen Bestimmungen ist es nach H. Fleck[1]) nothwendig, sofort das Destillat mit Brom zu fällen, da Aether die Carbolsäure aus wässriger Lösung nie vollständig aufnimmt.

Eine andere Reaction auf Carbolsäure ist die von E. Jacquemin mit Natriumhypochlorit und Anilin, blaue Färbung. Nach Aug. Almén ist die empfindlichste die mit Millon's Reagens (Quecksilber in rauchender Salpetersäure gelöst und mit 200 Vol. Wasser verdünnt). Es entsteht eine rothe Färbung.

d. Geruch nach Fuselöl, Gegenwart von Amylalkohol. Nachweis s. pag. 149.

e. Geruch nach anderen spirituösen Flüssigkeiten, Rum, Arac, Cognac etc. Gegenwart dieser Körper, oder der nachgemachten Essenzen derselben.

2. Der Rückstand ist fest und riecht nach: Campher, Gegenwart von Campher; Chloral, giebt mit Kalilauge erwärmt und destillirt Chloroform (Nachweis s. oben). Gegenwart von Chloralhydrat.

Specielle Untersuchung auf Phosphor und Blausäure[2]) (Cyankalium).

Phosphorhaltige Massen zeigen den widrigen Phosphorgeruch, wenn sie auch nur wenig Phosphor enthalten, dagegen tritt das charakteristische Leuchten im Dunkeln nur dann ein, wenn, wie schon früher bemerkt wurde, die Masse sauer reagirt. Die Blausäure giebt sich durch ihren Geruch nur dann zu erkennen, wenn nicht zu geringe Mengen derselben vorhanden und wenn nicht gleichzeitig andere stark riechende Substanzen zugegen sind.

Um die genannten Gifte nachzuweisen, verfährt man nach Mitscherlich folgendermassen: Man bringt die, wenn nöthig mit destillirtem Wasser verdünnte, jedenfalls aber mit Weinsäure angesäuerte Masse in den Kolben A des in nebenstehender Figur 18 abgebildeten Apparates. Mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt

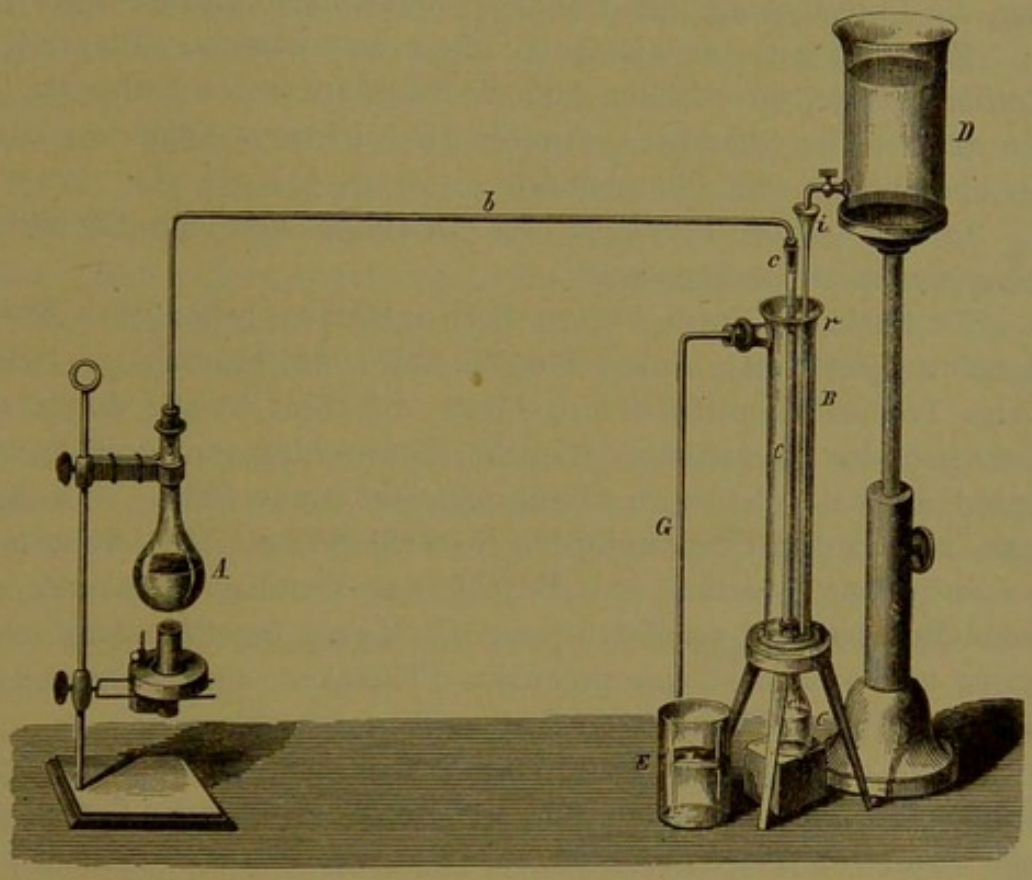
---

[1]) Zehnter u. elfter Jahresb. der chem. Centralstelle zu Dresden. Dresden 1882.

[2]) Hierher gehören die Vergiftungen mit bitteren Mandeln.

man in der Mündung des Kolbens das lange 2mal rechtwinklig gebogene Rohr b, dessen anderes Ende gleichfalls mittelst eines durchbohrten Korkes mit dem senkrechten Kühlrohr c c des gläsernen Kühlapparates B verbunden wird. Der Kühlapparat besteht aus einem Glascylinder r, mit einer Oeffnung im Boden, worin das gläserne, unten spitz zulaufende Kühlrohr mittelst eines Korkes befestigt wird. Der Cylinder steht auf einem hölzernen, in der Mitte

Fig. 18.



mit einem Loche versehenen Dreifuss. Aus dem Wasserbehälter D lässt man durch die lange, bis an den Boden des Cylinders reichende Trichterröhre i kaltes Wasser in den Cylinder fliessen. Das erwärmte Wasser wird von unten nach oben verdrängt und fliesst seitlich durch G in das Gefäss E ab. Unter das Kühlrohr wird das Kölbchen C gestellt und dient zur Aufnahme des Destillats.

Der beschriebene Apparat wird in einem vollkommen dunkeln Zimmer aufgestellt. Die Masse im Kölbchen darf nicht zu dickflüssig sein.

Nun beginnt man die Destillation, indem man das durch ein Drahtnetz geschützte Kölbchen mit einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt. Ist Phosphor vorhanden, so bemerkt man bald leuchtende Ringe, die sich im Verbindungsrohr gegen den Kühlapparat hin ziehen. Enthält die zu prüfende Masse Alkohol, Aether oder Chloroform, so tritt dieses Leuchten nicht früher ein bis diese Körper abdestillirt sind. Die Gegenwart mancher Körper, z. B. Terpentinöl, verhindert das Leuchten für die Dauer. Man ersieht daraus, dass man die Destillation in keinem Falle unterbrechen darf und dass nur die Untersuchung des Destillats vollkommen entscheidend ist.

Man thut gut, die Vorlage C öfters zu wechseln. Die ersten Portionen derselben enthalten dann die Blausäure (sowie Aether etc. [1]), die späteren den Phosphor, entweder als solchen in Kügelchen oder als phosphorige oder Phosphorsäure.

In den ersten Portionen des Destillats wird die Blausäure folgendermassen nachgewiesen:

Zu einem in einem kleinen Bechergläschen befindlichen Theil desselben giebt man einige Tropfen Kali- oder Natronlauge, setzt einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu und rührt tüchtig durch, so dass sich der entstandene grünliche Niederschlag von Eisenoxydulhydrat durch Oxydation zu Eisenoxydhydrat braun färbt. Nun fügt man, um aus dem Eisenoxydhydrat Eisenchlorid zu bilden, Salzsäure bis zur sauern Reaction zu. Enthält das Destillat Blausäure, so bleibt Berlinerblau ungelöst; wenn die Menge der Blausäure sehr gering ist, so entsteht eine grünblaue Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen Flocken von Berlinerblau sich ablagern.

Einen andern Theil des Destillats vermischt man mit einigen Tropfen Schwefelammonium und verdampft es in einem Porcellanschälchen am Wasserbade bis zur Trockne. Der Rückstand in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure schwach sauer gemacht, giebt, wenn Blausäure zugegen war, mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Die Reaction gründet sich darauf, dass Blausäure durch Schwefelammonium in Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium) überführt wird.

Eine sehr empfindliche Probe auf Blausäure ist die von Schön-

---

[1]) Es lassen sich alle leicht flüchtigen Gifte, von denen früher die Rede war, natürlich auch mit Hülfe dieses Apparates von Mitscherlich abdestilliren.

bein angegebene. Man bringt in eine Probe des Destillates einige Tropfen einer sehr verdünnten (1 : 1000) Kupfervitriollösung und dann frisch bereitete 3procentige Guajactinctur. Beim Umschütteln zeigt sich eine blaue Färbung. — Man kann auch ein Stückchen Filtrirpapier mit obiger Kupfer- und Guajaclösung tränken und damit, etwa beim Oeffnen des Gefässes, welches das Untersuchungsobject enthält, gasförmige Blausäure nachweisen. — Es ist jedoch zu bemerken, dass die Guajac-Kupferreaction für Blausäure nicht charakteristisch ist. Man kann also, wenn der Versuch negativ ausfällt, wohl sagen, dass keine Blausäure zugegen ist, bei positivem Ergebniss muss man jedoch weitere Reactionen vornehmen, um die Identität zu beweisen.

Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure wird das Destillat über gepulvertem Borax rectificirt, die Flüssigkeit mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber gefällt. Man filtrirt durch ein früher getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 110° C. und wägt. 100 Theile Niederschlag entsprechen 20.15 Th. Blausäure oder 48.66 Th. Cyankalium.

Dass man auch auf einen Geruch des Destillats nach bitteren Mandeln zu achten hat, versteht sich von selbst; doch wurde schon früher erwähnt, dass dieser Geruch bei geringen Mengen fehlt, oder durch andere riechende Substanzen verdeckt werden kann.

Was den Nachweis von Phosphor betrifft, so verfährt man dabei wie folgt:

Findet man am Boden des Fläschchens, in welchem sich das Destillat ansammelt, kleine Kügelchen (Phosphor), so giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht die Kügelchen mit Alkohol, bringt einen Theil derselben auf ein Filter und lässt an einem warmen Ort trocknen; der Phosphor wird dann schmelzen und sich entzünden. Der übrige Theil der Kügelchen wird in einem kleinen Fläschchen mit Wasser dem Gerichte übergeben.

Enthält das Destillat auch keine Kügelchen, so kann es doch phosphorige Säure oder Phosphorsäure enthalten.

Ist phosphorige Säure da, so wird das Destillat unter Zusatz von starkem Chlorwasser (zur Ueberführung in Phosphorsäure) am Wasserbade eingeengt (concentrirt) und diese Lösung nun auf Phosphorsäure geprüft.

Man reagirt im Destillat auf Phosphorsäure:

1. Mit Molybdänflüssigkeit. Zur Molybdänflüssigkeit[1]), welche sich in einer Eprouvette befindet und auf etwa 40° C. erwärmt wurde, giebt man etwas von der zu prüfenden Lösung. War Phosphorsäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und nach einiger Zeit scheidet sich der citronengelbe, pulvrige Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammon) aus.

2. Mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak. Es entsteht bei Gegenwart von Phosphorsäure ein weisser krystallinischer Niederschlag. (Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.)

Zum Nachweis von Phosphor in nicht weiter behandelten (ursprünglichen) Untersuchungsobjecten kann man sich auch der von Scherer angegebenen, neuerdings wieder von Hager empfohlenen Methode bedienen, welche darin besteht, dass man an der untern Fläche eines Stöpsels einen mit salpetersaurer Silberlösung befeuchteten Filtrir- oder Pergamentpapierstreifen befestigt und mit dem so vorgerichteten Stöpsel eine Flasche verschliesst, in welcher sich das Untersuchungsobject, das vorher mit etwas Aether geschüttelt wurde, befindet. Nach einigem Stehen an einem dunklen Ort färbt sich das Papier braun oder schwarzbraun. Die Reaction ist für Phosphor nicht charakteristisch und nur dann empfindlich, wenn das Untersuchungsobject nur wenig Wasser enthält.

Bemerkungen zur Blausäure- und Cyankalibestimmung.

Will man eine gegebene Masse nur auf Blausäure, nicht aber auch gleichzeitig auf Phosphor untersuchen, so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Weinsäure, aus einer Retorte oder einem Kolben, mit entsprechend grossem Liebigschen Kühler destilliren. Das Destillat wird, wie früher angegeben, auf Blausäure geprüft.

Es wäre der Fall denkbar, dass die zu untersuchende Masse eine nicht giftige Cyanverbindung, das Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) enthielte, in welchem Falle auch ein blausäurehaltiges Destillat resultiren könnte, oder es kann auch vorkommen, dass

---

[1]) 1 Theil Molybdänsäure in 4 Theilen Ammoniak gelöst, die Lösung in 15 Theilen Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht gegossen, nach längerem Stehen filtrirt.

neben diesem auch noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden ist, wie ein solcher Fall von Ludwig und Mauthner beschrieben wurde.

Von der Gegenwart von Ferrocyankalium überzeugt man sich leicht, wenn man die zu untersuchende Masse mit Wasser anrührt, eine kleine Portion abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure bis zur sauern Reaction mit Eisenchlorid versetzt. Entsteht kein blauer Niederschlag, auch nach längerer Zeit nicht, so ist kein Ferrocyankalium vorhanden. Entstünde ein solcher und wollte man untersuchen, ob nebenbei auch noch Cyankalium oder Blausäure vorhanden ist, so empfiehlt es sich, die eventuell früher mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Masse mit etwas Eisenchlorid zu versetzen (um Berlinerblau zu erzeugen), hierauf zu filtriren, das klare Filtrat (sammt Waschwasser) mit so viel weinsaurem Kali zu versetzen, dass sicher alle freie Schwefelsäure an Kali gebunden werde und dieses Filtrat nun auf die früher angegebene Weise zu destilliren.

Soll die Frage entschieden werden, ob Blausäure oder Cyankalium zur Vergiftung verwendet wurde, so kann hierüber die stark alkalische Reaction Aufschluss geben, welche bei Gegenwart von Cyankali zu beobachten ist, sowie auch der bedeutende Kaligehalt des Untersuchungsobjectes.

Andere Cyanverbindungen werden zu Vergiftungen nur selten verwendet. Zu erwähnen wäre jedoch das Cyanquecksilber darum, weil es bei der Destillation aus saurer Lösung schwieriger zersetzt wird, so dass man stark mit Schwefelsäure anzusäuern hat, was man jedoch nur dann thut, wenn man im Untersuchungsobject Quecksilber findet.

2. Gifte, welche durch Extraction (resp. Ausschütteln) mit geeigneten Lösungsmitteln gewonnen werden können.

1. Alkaloide und andere organische Gifte.

Ist das Gift Alkaloid etc. in Speisen, Contentis und dergleichen aufzusuchen, so vermischt man dieselben nach Stas-Otto's Verfahren mit dem doppelten Gewicht möglichst starken, fuselfreien Alkohols, setzt, falls das Object nicht schon für eine vorhergehende Untersuchung angesäuert wurde, bis zur deutlich sauern Reaction

Weinsäure zu und digerirt in einem Kolben bei gelinder Wärme. Waren die Substanzen früher auf Blausäure oder Phosphor geprüft worden, so dickt man die flüssige Masse am Wasserbade ein; ist die Flüssigkeit stark sauer, so setzt man so viel kohlensaures Natron hinzu, dass dieselbe nur noch schwach sauer ist. (Der Zusatz von kohlensaurem Natron hat den Zweck, dem möglichen Verflüchtigen von Chlorarsen aus saurer Lösung vorzubeugen.) Alkalisch darf die Flüssigkeit nicht werden, denn dann läuft man Gefahr, dass sich Coniin oder Nicotin verflüchtigt. — Wenn ganze Organe zur Untersuchung vorliegen, so werden dieselben zerschnitten und unter Zusatz von Weinsäure mit Alkohol wiederholt ausgezogen.

Das Ausziehen der zu untersuchenden Substanz mit starkem Alkohol hat den Zweck, die Alkaloide und deren Salze, die darin sämmtlich löslich sind, von vielen anderen Verunreinigungen, z. B. anorganischen Salzen, Eiweisskörpern etc. zu trennen.

Hat man die Masse nun längere Zeit bei mässiger Wärme mit Alkohol digerirt [1]), so lässt man erkalten, filtrirt den Auszug, wäscht den Rückstand einigemale mit starkem Alkohol und verdunstet den Alkohol des Filtrats am Wasserbade. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs scheiden sich fast immer fette und harzige Substanzen aus. Von diesen filtrirt man die nun wässrige Lösung durch ein mit Wasser benetztes Filter ab, wäscht mit Wasser nach und verdampft das Filtrat am Wasserbade.

Der beim Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit bleibende Rückstand wird nach und nach mit absolutem Alkohol verdünnt und dann noch so lange Alkohol zugegeben, so lange sich noch etwas abscheidet. Würde man gleich eine grosse Menge Alkohol zum Rückstand geben, so würde ein zäher Klumpen entstehen, bei dem kein vollständiges Ausziehen zu erreichen wäre.

Die beschriebene Manipulation mit dem alkoholischen Auszug bezweckt natürlich nichts anderes als eine Reinigung. Die nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs restirende wässrige Flüssigkeit enthält die Alkaloidsalze, die wir durch das Ansäuern der ursprünglichen Masse aus den reinen Alkaloiden erzeugen. Diese Alkaloidsalze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil schwer- oder unlöslich, sämmtlich leicht löslich aber in säurehaltigem (saurem) Wasser, in Form von sauren Salzen. Dies der Grund, warum man immer danach trachten muss, eine deutlich saure Reaction zu erhalten. Die

---

[1]) Sollte der alkoholische Auszug gelatiniren, so hat man auf Solanin und Solanidin zu achten.

reinen Alkaloide sind in Wasser zum grössten Theil schwer löslich, nur wenige werden schon von kaltem Wasser gelöst.

Der Alkoholauszug wird durch ein mit Alkohol benetztes Filter filtrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether geschüttelt [1]). (Sollte sie nicht genügend sauer sein, so muss sie mit etwas Weinsäure versetzt werden.)

Fig. 19.

Das Schütteln wird in einem Kolben oder Schütteltrichter (Fig. 19) vorgenommen. Hat sich die Aetherlösung von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, so giesst man sie in eine Flasche ab, oder hebt sie mit einer Pipette ab, oder trennt sie mit dem Scheidetrichter (s. Fig. 19). Dann versetzt man die wässrige Flüssigkeit abermals mit Aether, schüttelt wieder, hebt wieder ab und wiederholt diese Manipulation so oft, als der Aether noch färbende Substanzen aufnimmt. Die gesammelten Aetherauszüge werden bei Seite gestellt und signirt mit: »Ausschüttlung aus saurer Lösung.«

---

[1]) Zum Ausschütteln der Alkaloide verwendet man auch andere Körper, wie Chloroform, Benzin, leichtsiedenden Petroleumäther, welche manche Alkaloide leichter aufnehmen als Aether. Für einen ersten, ich möchte sagen Orientirungsversuch, scheint aber Aether doch die geeigneteste Ausschüttlungsflüssigkeit zu sein, weil dessen Lösungsvermögen, wie ich meine, das allgemeinste ist und die Trennung der Alkaloide in Gruppen mit Hülfe desselben am sichersten bewerkstelligt wird. Dem Aether am nächsten steht das Chloroform, zu dessen Vorzügen es gehört, dass es sich rasch absetzt und dass eine Trennung der Chloroformlösung von der wässrigen Flüssigkeit durch Abfliessenlassen geschehen kann, was bequemer ist als das Abgiessen einer specifisch leichteren Ausschüttlungsflüssigkeit. Als Nachtheil muss jedoch hervorgehoben werden, dass Chloroform die Trennung der Alkaloidgruppen weniger rein bewerkstelligt, d. h. dass bei Anwendung desselben die eine Alkaloidgruppe in grösserem Maasse mit Spuren der anderen verunreinigt ist als bei Anwendung von Aether. — Aus diesen Gründen habe ich für den oben skizzirten allgemeinen Gang den von Otto empfohlenen Aether beibehalten, erwähne aber bei jedem einzelnen Alkaloid etc. die für dasselbe geeigneteste Ausschüttlungsflüssigkeit, wenn diese nicht der Aether selbst ist. Bei einem eventuellen zweiten Versuch, oder wenn der Nachweis eines bestimmten Alkaloids gefordert wird, wird man dann diese anzuwenden haben.

Man thut gut, die erste Ausschüttlung, welche die meisten Verunreinigungen enthält, nicht mit den späteren, die das Alkaloid ziemlich rein liefern, zu vermischen.

Aus der sauern wässrigen Lösung nimmt der Aether auf: Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Meconin (s. bei Opium), Spuren von Santonin, Cantharidin, Pikrinsäure und Nitroglycerin.

Die durch Behandeln mit Aether gereinigte und von den vorher genannten Körpern befreite Lösung wird nun am Wasserbade erwärmt, bis der Aether verjagt ist, hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, eine Zeit lang (1/4 Stunde) stehen gelassen und dann wie früher einigemal mit neuen Portionen Aether geschüttelt. Die Aetherauszüge werden gesammelt, aufbewahrt und mit »Ausschüttlung aus alkalischer Lösung« signirt.

In dieser ätherischen Lösung befinden sich Anilin und alle Alkaloide mit Ausnahme des Morphins, Narceins und Curarins und der schon früher aus saurer Lösung ausgeschüttelten Körper.

Das Alkalischmachen der Alkaloidsalzlösung hat den Zweck, das Anilin und die Alkaloide aus ihren Verbindungen freizumachen, da nur die Körper selbst, nicht aber auch ihre Salze in Aether löslich sind. Hätten wir z. B. weinsaures Strychnin in wässriger Lösung, so könnten wir dasselbe nicht in den Aether überführen, geben wir aber Natronlauge hinzu, dann erhalten wir weinsaures Natron und freies Strychnin, welches nun vom Aether aufgenommen werden kann. Der Zusatz eines Ueberschusses von Alkali und das Stehenlassen der Flüssigkeit, nachdem sie alkalisch gemacht wurde, bezweckt: das etwa vorhandene Morphin im Ueberschuss von Alkali zu lösen, dann krystallinisch werden zu lassen, um es in Aether vollkommen unlöslich zu machen, und auf diese Weise eine Trennung von andern Körpern zu ermöglichen.

Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit enthält Morphin oder zwei andere Körper, welche sich in mancher Beziehung demselben ähnlich verhalten, nämlich Narcein und Curarin. Sie wird mit »Morphin« signirt zur Untersuchung aufbewahrt.

Nun wird zur Untersuchung der einzelnen signirten Flüssigkeiten geschritten.

1. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung.

Da eine nachträgliche Reinigung dieser Lösung nicht gut ausführbar ist, haben wir schon früher darauf aufmerksam gemacht,

dass man gut thut, die erste zur Ausschüttlung verwendete Portion Aether nicht mit den späteren Portionen zu vermischen, weil letztere reiner sind; doch werden auch die ersten Portionen für sich wie folgt geprüft:

Der ätherische Auszug wird nach und nach auf einem Uhrglase, welches auf einem warmen Ziegelstein oder lauem Wasserbade steht, verdunstet, indem man in dem Maasse frische Aetherlösung zugiesst, als die frühere verdunstet.

Der Rückstand ist fest. Colchicin, Pikrotoxin, Digitalin, Santonin, Cantharidin, Pikrinsäure.

Da Pikrotoxin sowohl, als auch Colchicin und Digitalin in heissem Wasser löslich sind, so erwärmt man den Rückstand mit Wasser und trennt die Lösung von dem, was etwa ungelöst bleiben sollte. Eine gelbe Farbe der Lösung deutet auf Colchicin oder Pikrinsäure [1]). — Sollte die Lösung auffallend sauer reagiren, so ist es rathsam, die Säure durch einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalks zu neutralisiren, die Lösung einzudampfen, den Rückstand öfters mit Aether auszuziehen, den Aetherauszug verdunsten zu lassen und den Rückstand in Wasser zu lösen. Sollte die wässrige Lösung sehr gefärbt sein, so kann man vorsichtig so lange essigsaures Blei tropfenweise hinzufügen, so lange noch Fällung entsteht. Hierauf filtrirt man ab, wäscht nach, entfernt aus dem Filtrate das Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether, lässt die ätherische Lösung verdunsten und nimmt den Rückstand mit Wasser auf, oder lässt das wässrige Filtrat geradezu verdunsten, ohne mit Aether auszuschütteln.

Um sehr reine Lösungen zu haben, namentlich aber um eine Krystallisation von Pikrotoxin zu ermöglichen, kann man den Rückstand von der Lösung, die mit essigsaurem Blei gereinigt wurde, in Alkohol lösen und den Alkohol dann verdunsten lassen. Das Uhrglas erscheint jetzt ausgekleidet mit den zarten Pikrotoxinkrystallen. — Mit den Krystallen oder dem Verdampfungsrückstande überhaupt werden nun die Versuche angestellt. Es ist vor Beginn derselben zweckmässig, die erhaltene Substanz auf einem tarirten Uhrglase zu wägen, um auch über die Quantität des Giftes etwas aussagen zu können.

---

[1]) Ueber Pikrinsäure s. pag. 171, ferner bei „Wein“ und „Bier“. Das Folgende bezieht sich nur auf den Nachweis der übrigen Körper.

Die Prüfung mit Reagentien, welche eine charakteristische Färbung hervorrufen, wird in kleinen Porcellanschälchen ausgeführt. Benutzt man kleine Uhrgläser, so werden diese auf weisses oder schwarzes Papier gestellt, je nachdem man gefärbte, ungefärbte oder nur wenig gefärbte Niederschläge erwartet. Man kann auch Glasplatten verwenden, die man mit einer weissen oder schwarzen Unterlage versieht. Mittelst eines Glasstabes, den man in die zu prüfende Alkaloidlösung taucht, bringt man nun mehrere kleine Tropfen in die Schälchen und Uhrgläser oder auf die Platte, und lässt auch die Reagentien auf dieselbe Weise (mit Glasstäbchen) zufliessen.

Reagirt man mit trockenen Rückständen, so werden von denselben mit einem Federmesser kleine Partikelchen losgelöst und in die Schälchen etc. vertheilt. Die Reagentien lässt man gleichfalls mittelst eingetauchter Glasstäbchen zufliessen. Um deutliche Reactionen zu erhalten, empfiehlt es sich oft, die Tropfen der zu prüfenden Lösung und des Reagens nicht augenblicklich zusammenzubringen, sondern langsam in einander fliessen zu lassen. Zuerst wird immer mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide überhaupt geprüft; diese allgemeinen Reagentien sind: Tanninlösung, Jodlösung (Jod in Jodkaliumlösung), Platinchloridlösung, Goldchloridlösung, Kaliumquecksilberjodid (eine Lösung von Quecksilberchlorid in Wasser, welcher so viel Jodkalium zugesetzt wurde, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder löst) und Phosphormolybdänsäure [1]).

Mit diesen Reagentien geben die wässrigen, eventuell durch eine Spur Säure (Salzsäure) bewerkstelligten Lösungen der Alkaloidsalze, ebenso die Lösungen der in Wasser ziemlich löslichen Alkaloide selbst, mit seltenen Ausnahmen folgende Reactionen:

Tanninlösung: weissen oder gelblichen flockigen Niederschlag. In Lösungen von Morphinsalzen entsteht keine Fällung.

Jodlösung: bewirkt eine braune, verschieden dunkle Fällung.

Platinchloridlösung: bewirkt einen gelben, oft körnig krystallinischen Niederschlag.

Goldchloridlösung: einen ähnlichen, oder flockigen, meist heller gelben Niederschlag.

Kaliumquecksilberjodid: weisse, später gelbliche und krystallinisch werdende Niederschläge.

Phosphormolybdänsäure: verschieden gelbe bis braune, amorphe Niederschläge. Einige werden später grünlich und bläulich. (Reduction der Molybdänsäure.)

Man erkennt, ob Colchicin, Digitalin oder Pikrotoxin vorhanden ist, wie folgt:

Colchicin: Bestes Ausschüttlungsmittel Chloroform oder Benzol. Die wässrige Lösung des Rückstands ist gelb, giebt mit

---

[1]) Darstellung der Phosphormolybdänsäure. Man sättigt nach Otto eine wässrige Lösung von kohlensaurem Natrium mit reiner Molybdänsäure, fügt der Flüssigkeit auf je 5 Theile der Säure 1 Theil kryst. phosphorsaures Natrium hinzu, verdunstet zur Trockne, schmilzt, löst in Wasser und setzt nach dem Filtriren so viel Salpetersäure hinzu, dass die Lösung gelb gefärbt erscheint.

Tanninlösung, Jodlösung, Goldchloridlösung deutliche Fällungen (mit Platinchlorid nur dann, wenn die Alkaloidlösung sehr concentrirt ist).

Charakteristische Reaction. Giesst man auf Colchicin (ein Körnchen des trockenen Rückstands) in einem Porcellanschälchen sehr concentrirte (rauchende) Salpetersäure (mindestens 1.4 bis 1.38 spec. Gew.), so zeigt sich eine eigenthümliche violettbraune Färbung, die beim Umrühren mit dem Glasstab braun wird. Wird diese Lösung mit Wasser verdünnt, so wird sie hellgelb, und macht man sie hierauf mit Kalilauge alkalisch, so stellt sich eine prächtig orangegelbe oder orangerothe Färbung ein.

Digitalin[1]): Die wässrige Lösung ist nicht gelb, sie schmeckt bitter, kratzend, ekelhaft; giebt in concentrirter Lösung nur mit Tannin einen Niederschlag.

Charakteristische Reactionen: Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es einen eigenthümlich süsslichen Geruch, den man mit dem Geruche von Digitalis-Infusum vergleicht.

Löst man in einem Schälchen oder Uhrglase ein Körnchen Digitalin mit Hülfe eines in concentrirte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchens und rührt dann mit einem sehr dünnen Glasstäbchen um, das in Bromwasser (das braune über Brom stehende Wasser) getaucht wurde, so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein, welche ganz an die Farbe der Blüthen der Digitalis purpurea erinnert; sie ist um so reiner, je weniger Digitalin, resp. je mehr Schwefelsäure genommen wurde. Mit dem Zusatz von Bromwasser muss man sehr vorsichtig sein, und wurde auch darum ein sehr dünner Glasstab empfohlen[2]).

Sehr wichtig ist bei der Prüfung auf Digitalin das physiologische Experiment.

Man findet bei der subcutanen Injection sehr kleiner Mengen Digitalinlösung an Fröschen eine exquisite Verlangsamung der Herzbewegung.

Pikrotoxin: Eine wässrige Pikrotoxinlösung wird weder von Jodlösung noch von Tannin gefällt; der Geschmack ist sehr bitter. — Es krystallisirt häufig sehr schön, aus wässriger und alkoholi-

---

[1]) Nach neueren Untersuchungen von E. Schmiedeberg kommt im Nerium Oleander ein dem Digitalin ähnlicher Körper vor.

[2]) Eine ähnliche Reaction giebt nach Dragendorff mitunter das käufliche Saponin. S. dessen Eigenschaften pag. 70.

scher Lösung, in zarten glänzenden Krystallen. Es sei jedoch an diesem Orte erwähnt, dass auch Spuren von Atropin (welches gleichfalls krystallisationsfähig ist) aus saurer Lösung in Aether übergehen können. Ist daher der Rückstand krystallinisch, so darf man nur dann die Gegenwart von Pikrotoxin für erwiesen halten, wenn auch alle übrigen Reactionen auf Pikrotoxin weisen.

Mit kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön goldgelber Farbe. Setzt man zu dieser Lösung eine Spur chromsauren Kalis, so wird sie violett, setzt man mehr zu, braun.

Löst man Pikrotoxin in Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, giebt zu dieser Flüssigkeit einige Tropfen Fehlingscher Lösung und erwärmt gelinde, so erfolgt Ausscheidung von rothgelbem Kupferoxydul. (Diese Reaction zeigen bekanntlich noch viele andere reducirende Substanzen, wie Zucker etc.)

Santonin: Krystalle, welche am Licht gelb werden. Concentrirte Schwefelsäure löst farblos. Die Lösung röthet sich beim Stehen; bei Zusatz von Wasser fallen bräunliche Flocken aus.

Cantharidin: War keines der oben genannten Alkaloide zugegen, so kann ein krystallinischer Rückstand aus Cantharidin bestehen. Will man in einem Object nur Cantharidin nachweisen, so verfährt man wie folgt: Die auf Cantharidin zu prüfende Masse wird, nachdem ein etwa vorhandener Ueberschuss an Wasser durch Verdunsten entfernt wurde, durch einige Stunden mit schwefelsäurehaltigem Weingeist ausgekocht. Die Lösung wird filtrirt, der Alkohol verjagt und die nun restirende saure wässrige Flüssigkeit mehrere Male mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird nun mit Wasser geschüttelt, um etwa anhängende Schwefelsäure zu entfernen, und dann verdunstet. Sie liefert das Cantharidin krystallinisch. Zur Reinigung, sowie zur Unterscheidung von anderen blasenziehenden Körpern, löst man es nochmals in Chloroform, schüttelt diese Lösung mit kalihaltigem Wasser (wodurch das Cantharidin als Kalisalz in wässrige Lösung geht), entfernt das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters (den Rest durch Erwärmen am Wasserbade), macht die kalische Flüssigkeit durch Schwefelsäure wieder sauer (um das Cantharidin frei zu machen), schüttelt die saure Lösung wieder mit Chloroform und gewinnt dann durch Verdunsten desselben das reine Cantharidin.

Das Cantharidin krystallisirt in vierseitigen Säulen. Es ist in kali- oder natronhaltigem Wasser als entsprechendes Salz leicht lös-

lich. Es wird aus einer solchen, nicht zu verdünnten Lösung, von Chlorbarium weiss, von Kupfervitriol grau gefällt.

Die wichtigste Reaction ist jene, welche sich auf die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins gründet.

Zu diesem Zwecke löst man etwas in Olivenöl auf, tränkt damit ein Leinwandläppchen und befestigt es mittelst Heftpflasters auf dem Arme oder der Brust.

Der Rückstand ist flüssig:

Man prüft auf Nitroglycerin. Ein Tropfen auf einer Eisenplatte mit dem Hammer geschlagen, oder in einem Platinlöffel erhitzt, explodirt heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird es in der Wärme zersetzt. Es bildet sich Glycerin. Nitroglycerin auf die Zungenspitze gebracht, schmeckt süsslich und erzeugt heftiges, tagelang andauerndes Kopfweh. Selbst bei Application eines Tropfens auf die unverletzte Epidermis wurde dies schon beobachtet.

2. Untersuchung des ätherischen Auszugs aus alkalischer Lösung enthaltend: Nicotin, Coniin, Anilin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Physostigmin, Codein, Hyoscyamin[1]).

Sollte dieser ätherische Auszug stark gefärbt sein, so unterwirft man ihn einem Reinigungsprocess, der in Folgendem besteht:

Man verdunstet einen Theil des Aethers und setzt zum Reste der ätherischen Alkaloidlösung mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachtes Wasser und schüttelt. Das saure Wasser entzieht dem Aether die Alkaloide und lässt in demselben nur die gefärbten Stoffe, eventuell noch Reste von Colchicin und Digitalin zurück. Die ätherische Lösung wird von der wässrigen auf eine der im Eingang des Kapitels besprochenen Arten getrennt. Die wässrige saure Lösung wird nun wieder mit Natronlauge oder kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und mit mehreren frischen Portionen Aether gut

---

[1]) Auch Chinin und Conchinin werden hier gefunden. Wässrige Chininlösung zeigt Fluorescenz in Blau. Bringt man zu einer solchen Chlorwasser in geringem Ueberschuss und dann Ammoniak, so entstehen grüne Flocken, welche sich im Ueberschuss von Ammoniak zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit lösen. Neutralisirt man genau mit einer Säure, so wird die Flüssigkeit himmelblau, mit mehr Säure violett, mit Ammoniak wieder grün.

ausgeschüttelt. Die nun resultirende rein ätherische Alkaloidlösung wird auf die schon früher bei der Untersuchung des ätherischen Auszugs aus saurer Lösung beschriebene Weise am Uhrglase nach und nach verdunstet. — Enthält der Rückstand etwas Wasser, so kann dasselbe durch Eintauchen eines ganz kleinen Stückchens Chlorcalcium entfernt werden.

Man erkennt, ob einer der im Titel genannten Körper vorhanden ist, wie folgt [1]:

Der Rückstand ist flüssig:

Nicotin, Coniin oder Anilin.

Ein kleiner Theil des Rückstandes wird mit Wasser und einer Spur verdünnter Salzsäure versetzt, um eine Salzlösung zu erzeugen. Die Lösung darf jedoch keine überschüssige Säure enthalten. Wäre letzteres der Fall, so müsste dieselbe am Wasserbade eingedampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst werden.

Man prüft nun diese Lösung zuerst mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide:

Nicotin und Coniin: Mit Tanninlösung weisslicher Niederschlag; mit Jodlösung entsteht eine kermesbraune Fällung; mit Platinchlorid gelber Niederschlag; mit Goldchlorid ein flockiger Niederschlag.

Eigenschaften und Reactionen des reinen Nicotins. Bestes Ausschüttlungsmittel Petroleumäther, Benzin oder Chloroform.

Das Nicotin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von eigenthümlichem schwachem Tabaksgeruch. Der Geschmack ist brennend scharf. Die weingeistige Lösung färbt gelbes Curcumapapier braun. Mit Chlorwasser versetzt giebt es keine Trübung (Unterschied von Coniin). Das Nicotin ist ziemlich löslich in Wasser; die wässrige Lösung trübt sich nicht beim Erwärmen.

Eigenschaften und Reactionen des reinen Coniins. Ausschüttlungsmittel wie bei Nicotin.

Das Coniin ist eine ölige, gelbliche Flüssigkeit von widrigem betäubendem Geruch; — der Geschmack scharf und widrig.

---

[1]) Was die Ausführung der Versuche betrifft, s. pag. 256.

Die weingeistige Lösung färbt gelbes Curcumapapier braun. Mit Chlorwasser versetzt giebt es eine deutliche Trübung (Unterschied von Nicotin). Das Coniin ist viel schwerer löslich in Wasser als Nicotin. Die wässrige Lösung trübt sich deutlich beim Erwärmen. Mit Jod-Jodkaliumlösung giebt eine wässrige Coniinlösung am Uhrglase anfangs neben braunen und gelben deutlich violette Streifen.

Nicotin und Coniin unterscheiden sich also nach dem früher Gesagten durch den Geruch, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser, durch die Trübung der wässrigen Lösung des Coniins beim Erwärmen und durch die Reaction mit Chlorwasser.

Hat man diese Prüfungen ausgeführt und auf die Gegenwart von Nicotin oder Coniin geschlossen, so unterlasse man es trotzdem nie zu constatiren, dass der gefundene Körper flüchtig sei, da die Flüchtigkeit das charakteristischeste Merkmal dieser beiden Alkaloide ist.

Verwendet man zu dem Versuch das reine Coniin oder Nicotin, so wird dasselbe mit Wasser in eine ganz kleine Retorte gebracht, diese mit einem kleinen Kühler verbunden und nun die Mischung destillirt. War wirklich eines der beiden flüchtigen Alkaloide vorhanden, so findet man es wieder in der Vorlage.

Verwendet man ein Nicotin- oder Coniinsalz, so muss die Lösung desselben mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann auf die früher beschriebene Weise destillirt werden.

Anilin.

Charakteristischer Geruch. Die wässrige Lösung von Anilin oder eines Anilinsalzes wird von einem Tropfen Chlorkalk- oder Natriumhypochloridlösung blau oder blauviolett.

Will man ein Object nur auf Anilin prüfen, so wird mit Kali alkalisch gemacht, destillirt, das Destillat mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand wie oben untersucht.

Der Rückstand ist fest: Veratrin, Narcotin und andere Opiumalkaloide, Brucin, Strychnin, Aconitin, Delphinin, Atropin, Physostigmin, Hyoscyamin.

Aus einem kleinen Theil des Rückstandes bereitet man sich ein neutrale Salzlösung, indem man denselben in 1—2 grossen Tropfen Wasser und einer mit einem dünnen Glasstabe zugefügten

Spur verdünnter Salzsäure löst. Sollte die Lösung sauer sein, so muss sie am Wasserbade eingedampft werden. Den Rückstand löst man in 1—2 grossen Tropfen Wasser, und prüft diese Lösung mit den allgemeinen Reagentien auf Alkaloide. Diese Reagentien geben mit allen den hier in Betracht kommenden Alkaloiden Reactionen, wie sie p. 256 angegeben sind.

Eine Ausnahme bildet das Aconitin, auf dessen Lösung Platinchlorid nicht einwirkt.

Die charakteristischen Eigenschaften und Reactionen der einzelnen genannten Alkaloide sind folgende:

Veratrin. Bestes Ausschüttlungsmittel Chloroform. Es tritt in der Regel als weisses Pulver auf, dessen Staub das heftigste Niesen erregt. Wird etwas vom reinen Alkaloid in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die sich in einem Schälchen befindet, so ballt es sich zusammen und färbt die Säure allmählich gelb; erwärmt man, so färbt sich die Säure sogleich prächtig kirschroth.

Mit der vierfachen Menge Rohrzucker und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure verrieben erst dunkelgrün, dann tief blau [1].

Brucin krystallisirt in Prismen oder sternförmig gruppirten Nadeln oder tritt als krystallinisches Pulver auf. Brucin und Brucinsalze färben concentrirte Salpetersäure roth, die Farbe wird bald gelbroth, beim Erwärmen gelb. Fügt man dann der Lösung Zinnchlorür oder Schwefelammonium zu, so geht die gelbe Farbe in eine höchst intensiv violette über. Brucin wird auch durch käufliche, Spuren von Salpetersäure haltender Schwefelsäure rosenroth gefärbt.

Strychnin krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen oder Octaëdern, oder tritt als weisses Pulver auf. Es ist sehr bitter. Benzin und Chloroform sind die besten Ausschüttlungsmittel, doch steht ihnen Aether wenig nach.

Löst man Strychnin in concentrirter Schwefelsäure, die sich in einem Schälchen befindet, fügt zu dieser Lösung ein Körnchen rothen chromsauren Kalis und neigt das Schälchen hin und her, so fliessen violette Streifen vom Salze ab. Schiebt man das Salz mit dem Glasstabe hin und her, so entstehen blaue und violette Streifen und Flecke. Die Färbung geht später in roth über. Eine ähnliche Reaction giebt Anilin, doch unterscheidet sich dasselbe ge-

---

[1]) Aehnlich wie Veratrin verhält sich Sabadillin, ist jedoch nicht giftig.

nügend vom Strychnin dadurch, dass es einen öligen Körper mit dem charakteristischen Anilingeruch darstellt. Ueber den Nachweis von Anilin s. p. 261. Auch das Curarin giebt eine ähnliche Reaction, doch wird dasselbe durch Schwefelsäure allein schon roth gefärbt und wird ausserdem nicht hier, sondern bei einer anderen Gruppe (s. unten) abgeschieden.

Aconitin bildet ein weisses Pulver oder einen weissen Anflug.

Delphinin ist ein weisses kreideartiges Pulver.

Beide (Aconitin und Delphinin) geben folgende Reaction:

Man übergiesst das Alkaloid in einem Schälchen mit 1 bis 2 Ccm. officineller Phosphorsäure und hält das Schälchen mit der linken Hand über eine sehr kleine Flamme. Durch fortwährendes Bewegen des Schälchens befördert man die Verdampfung. Sobald sich ein röthlicher oder bräunlicher Anflug im Schälchen zu zeigen beginnt, hält man dasselbe höher, so dass die Verdampfung langsam fortschreitet, und rührt nun mit einem Stäbchen fortwährend, bis sich eine violette Färbung zeigt.

Aconitin und Delphinin unterscheiden sich von einander durch folgende Reaction, die nur dem Delphinin zukommt[1]):

Löst man das Alkaloid in kalter concentrirter Schwefelsäure in einem Schälchen und rührt die Lösung mit einem in Bromwasser getauchten Stäbchen um, so kommt eine violett-röthliche Färbung zum Vorschein.

Atropin (Daturin) krystallisirt in seideglänzenden, flachen spiessförmigen Krystallen. Das Alkaloid und seine Salze erweitern die Pupille ausserordentlich beim Einträufeln der Lösung ins Auge[2]). (Dies die wichtigste Reaction.)

Löst man in einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure einige Körnchen molybdänsaures Ammon (oder rothes chromsaures Kali), erhitzt ziemlich stark, rührt Atropin ein und spritzt, unter Umrühren, einige Tropfen destillirten Wassers zu, so tritt ein feiner Blumenduft auf, der anfangs an die Blüthen von Spiraea ulmaria (Spierstaude), später auch an Bittermandelöl erinnert.

Physostigmin (Eserin) bildet entweder eine geschmacklose, farblose, firnissartige Masse, oder rhombische Blättchen. Die ur-

---

[1]) Auch Digitalin giebt die Reaction, doch muss dasselbe in der ätherischen Ausschüttlung aus saurer Lösung gefunden werden.

[2]) Man verwendet zu diesem Versuche am besten eine Katze.

sprüngliche farblose Lösung des Physostigmins wird bei Einwirkung von Licht und Wärme und bei Gegenwart von Säure durch Zersetzung bald roth.

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die jedoch bald in Olivengrün übergeht.

Charakteristisch für Physostigmin ist die physiologische Wirkung. Bei Application seiner Lösung auf die Conjunctiva des Auges wird die Pupille bedeutend verengt. (Physostigmin oder das Extract der Calabarbohne werden behufs Verkleinerung der Pupille bekanntlich in der Oculistik angewendet.)

Hyoscyamin krystallisirt in seideglänzenden, meist sternförmig gruppirten Nadeln. Es erweitert die Pupille.

Specifische Reactionen sind nicht bekannt.

Narcotin und andere Opiumalkaloide s. bei Opium.

3. Untersuchung der alkalischen wässrigen Lösung auf Morphin und Curarin.

Man giebt zu der durch Erwärmen von Aether befreiten alkalischen Lösung, wenn sie trübe sein sollte, noch etwas Natronlauge, um sicher alles Morphin zu lösen. Hierauf versetzt man sie mit Salmiak-(Chlorammonium-)Lösung und lässt längere Zeit stehen. Durch diese Manipulation kommt an die Stelle des Natrons Ammon, indem sich Chlornatrium bildet. Das freie Ammon verdunstet und in dem Maasse, als dies geschieht, scheidet sich auch das Morphin krystallinisch ab. Man giesst die Flüssigkeit von den Krystallen ab und reinigt diese durch Abspülen mit destillirtem Wasser. In der abgegossenen Flüssigkeit können noch Spuren von Morphin enthalten sein; um diese zu gewinnen, schüttelt man sie mit reinem Amylalkohol. Man trennt ihn von der wässrigen Flüssigkeit, lässt ihn verdunsten und erhält so den etwa gelöst gebliebenen Rest von Morphin.

Man kann die mit Salmiak versetzte alkalische Flüssigkeit auch gleich mit Amylalkohol schütteln. Dieser nimmt dann alles Morphin auf und hinterlässt es beim Verdunsten in Krystallen.

Wäre die Amylalkohollösung stark gefärbt, so kann man sie reinigen, indem man sie mit heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser schüttelt. Das saure Wasser (welches nun das Morphin enthält) wird vom gefärbten Amylalkohol getrennt, mit Ammoniak alkalisch

gemacht und mit frischen Portionen Amylalkohol geschüttelt. Dieser, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und verdunstet, hinterlässt das Morphin genügend rein.

Es kann bei einer Vergiftung mit Opium vorkommen, dass in der alkalischen Flüssigkeit gleichzeitig Morphin und Narcein zugegen sind. Beim Ausschütteln mit Amylalkohol würde mit dem Morphin gleichzeitig ein wenn auch kleiner Theil Narcein in Amylalkohol übergehen. Man trennt die zwei Alkaloide nach dem Verdunsten des Amylalkohols mittelst lauwarmen Wassers, welches das Narcein löst und beim Verdunsten krystallinisch hinterlässt, das Morphin aber nicht zu lösen vermag.

Das Curarin wird auf folgende Weise isolirt: Die alkalische Flüssigkeit wird unter Zusatz von etwas Glaspulver am Wasserbade völlig eingetrocknet und der gepulverte Rückstand einen Tag lang mit absolutem Alkohol bei gelinder Wärme digerirt, in die Lösung dann Kohlensäure eingeleitet, um das freie Alkali, welches das Narcein gelöst hält, in kohlensaures überzuführen, die Lösung filtrirt und das klare Filtrat am Wasserbade verdunstet. Der Rückstand wird zur Entfernung des Fettes wieder in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, eingedampft und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst. Wiederholt man diese Operation einige Male, so gelingt es, das Narcein aus der alkoholischen Lösung genügend rein zu erhalten.

Eigenschaften und Reactionen des Morphins und Curarins.

Das Morphin tritt in kleinen farblosen Prismen oder als krystallinisches Pulver auf.

Bringt man in eine Eprouvette Wasser, mehrere Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, dann ein wenig Jodsäure und schüttelt, so muss die Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformperle ungefärbt bleiben. Bringt man zu dieser Mischung Morphin oder ein Salz des Morphins und schüttelt wieder, so findet Reduction der Jodsäure statt, Jod wird frei und färbt den Schwefelkohlenstoff oder das Chloroform, welches sich ablagert, roth oder röthlich. Eine möglichst neutrale Lösung eines Morphinsalzes (die man bereitet, indem man Morphin in Wasser und einer Spur Salzsäure löst, eindampft und den Rückstand wieder in Wasser löst) wird bei vorsichtigem Zusatz einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung blau bis blaugrün gefärbt.

Trägt man Morphin in concentrirte Salpetersäure ein, so färbt sich diese blutroth; die Farbe geht später in gelb über [1]).

Trägt man etwas Morphin in Fröhde'sches Reagens ein (concentrirte Schwefelsäure, welche in jedem Cubikcentimeter 1 Cgrm. molybdänsaures Natron enthält), so erhält man sofort prächtig violette Färbung, die dann in grün, braun-grün und gelb übergeht und nach 24 Stunden wieder violett wird.

Curarin amorph oder krystallinisch. Concentrirte Salzsäure färbt es purpurroth; salpetersäurehaltige Schwefelsäure anfangs violettbräunlich, später rein violett.

Mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali giebt es eine ähnliche Reaction wie Strychnin.

Wichtig ist das physiologische Experiment. Schon sehr kleine Mengen einer Curarinlösung, einem Frosche subcutan injicirt, lassen alle willkürlichen Muskelbewegungen aufhören, während die unwillkürlichen, die Herz- und peristaltischen Darmbewegungen ungestört bleiben.

Nachweis einer Vergiftung mit Opium.

(Nachweis von Meconin, Meconsäure, Codein, Narcotin, Thebain, Narcein, Morphin.)

Zum Nachweis der einzelnen Opiumalkaloide verfährt man nach Dragendorff wie folgt:

Die mit Schwefelsäure oder Weinsäure angesäuerte wässrige Alkaloidlösung (s. pag. 251 ff.) wird mit Petroleumäther (behufs Reinigung) ausgeschüttelt. Derselbe nimmt höchstens Spuren von Meconin auf. Hierauf schüttelt man die vom Petroleumäther wieder getrennte wässrige Lösung zweimal mit Benzin. Die Benzinlösung hinterlässt beim Verdunsten das Meconin.

Reactionen des Meconin. Farblose Krystalle lösen sich in kalter conc. Schwefelsäure grünlich. Die Färbung geht in 1—2 Tagen in roth über. Erwärmt man die grünliche oder später roth gewordene Lösung vorsichtig, so wird sie schön smaragdgrün, dann blau, violett und endlich roth.

---

[1]) Die beschriebenen Reactionen des Morphins können durch die Gegenwart von arseniger Säure undeutlich gemacht werden. Zur Abscheidung der letzteren leitet man in die mit etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, erwärmt zur Verjagung des letzteren, filtrirt ab, macht das Filtrat alkalisch und entzieht demselben das Morphin durch Schütteln mit Amylalkohol.

Die vom Benzin getrennte wässrige Lösung wird einmal mit Amylalkohol geschüttelt, der Amylalkoholauszug mit etwas Wasser gewaschen, verdunstet und der Rückstand auf Meconsäure geprüft.

Prüfung auf Meconsäure. Der Rückstand wird in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Magnesia neutralisirt, kochend heiss filtrirt und das Filtrat auf ein kleines Volum verdunstet. Nach dem Erkalten muss die Lösung durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt werden. Die Färbung darf weder auf Zusatz von Salzsäure, noch Goldchlorid, noch beim Erhitzen schwinden.

Die vom Amylalkohol getrennte wässrige Lösung wird mit Petroleumäther geschüttelt, dieser abgegossen, die wässrige Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann 2—3mal mit Benzin geschüttelt. Dieser nimmt Codein, Narcotin und Thebain auf.

Prüfung auf Codein, Narcotin und Thebain. Die Benzinlösung wird verdunstet, der Rückstand mit saurem Wasser aufgenommen, diese Lösung mit Ammoniak gefällt und filtrirt. Am Filter bleiben Narcotin und Thebain, im Filtrat befindet sich das Codein. Erwärmt man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so erkennt man das Narcotin an der schön violettrothen Färbung, falls nicht zu viel Thebain zugegen ist. — Ist Thebain in grösserer, Narcotin nur in geringer Menge vorhanden, so tritt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure die Thebainreaction stärker hervor, die Flüssigkeit wird gelb, braunviolett, grünschwarz.

Im Filtrat weist man Codein durch Ausschütteln mit Benzin nach. Der Verdunstungsrückstand giebt mit Fröhde'schem Reagens (s. oben) anfangs schmutziggrüne Lösung, die später indigoblau wird. Löst man in conc. Schwefelsäure und erhitzt über einer kleinen Flamme, so entsteht schwach violette Färbung. Fügt man nach dem Erkalten einen Tropfen verdünnter Salpetersäure zu, so färbt sie sich tief blutroth.

(Auch Papaverin wird unter denselben Umständen wie Codein nachgewiesen. Auch die Reactionen sind ähnlich, nur wird es der ammoniakalischen Lösung durch Benzin viel schwieriger entzogen. Es wird am besten mit Chloroform ausgeschüttelt.)

Die vom Benzin getrennte wässrige Lösung schüttelt man mit Chloroform oder Amylalkohol. Der Rückstand hinterlässt beim Verdunsten Morphin und Narcein. Ueber deren Trennung und über Morphinreactionen siehe oben pag. 264—65.

Reactionen des Narcein. Der trockene Rückstand wird durch Jod blau gefärbt. Mit Fröhde'schem Reagens anfangs grünbraun, dann grün, endlich blutroth. Mit conc. Schwefelsäure anfangs graubraun, nach 24 Stunden blutroth.

Allgemeine Bemerkungen über Untersuchungen auf Alkaloide. Leichenalkaloide (Ptomaine).

Man findet bei gerichtlichen Untersuchungen gewöhnlich nur sehr geringe Mengen der in Rede stehenden Gifte, was leicht be-

greiflich ist, da dieselben schon in kleinen Dosen die heftigsten Wirkungen äussern. Es ist demnach von höchster Wichtigkeit, sehr genau zu arbeiten, namentlich aber das Maass des Verlustes der Flüssigkeiten bei Filtrationen durch tüchtiges Auswaschen, bei Trennungen der Ausschüttlungsflüssigkeiten durch möglichst genaue Ausführung dieser Operationen auf ein Minimum zu reduciren. Man verwende zur Ausschüttlung keine grossen Mengen der Lösungsmittel (Aether oder dergl.), sondern wiederhole das Ausschütteln eher öfters mit kleinen Portionen. Das Absetzen der Flüssigkeiten erleichtert man häufig durch eine rotirende Bewegung, die man dem Schütteltrichter ertheilt. — Man sehe genau auf die charakteristischen Reactionen der Alkaloide. Auch geringe Abweichungen von diesen müssen beachtet werden und sind im Stande, das Resultat zweifelhaft zu machen. In den meisten Fällen ist es nothwendig, vergleichende Reactionen mit reinen Präparaten anzustellen, die man, falls man sie nicht selbst darstellen will, aus renommirten chemischen Fabriken beziehen muss.

Von grosser Wichtigkeit ist auch das physiologische Experiment, das nie unterlassen werden soll, falls irgend ausreichende Mengen zur Verfügung stehen.

Selbst bei grösster Genauigkeit kann es aber vorkommen, dass man über das Resultat einer derartigen Untersuchung in Zweifel bleibt. Der Mensch führt mit seinen Nahrungsmitteln zahlreiche Stoffe ein, die sich theils manchen Alkaloiden ähnlich verhalten, theils wirklich solche sind; in Leichen bilden sich Alkaloide oder alkaloidähnliche Körper, von denen manche unschädlich, manche sehr giftig sind (Leichenalkaloide, Ptomaine), welche schon zu zahlreichen Irrthümern Veranlassung gegeben haben und für deren Unterscheidung uns bis jetzt leider keine für alle Fälle ausreichenden Unterscheidungsmerkmale zu Gebote stehen. Man sieht daher, dass die Fehlerquellen sehr mannigfaltige sein können und dass hier pedantische Gewissenhaftigkeit unerlässlich ist.

Als empfindlichste Objecte zur physiologischen Giftprüfung empfiehlt Rossbach[1]) die Infusorien. Die charakteristischsten Erscheinungen bei Vergiftung von Infusorien durch verhältnissmässig starke Gaben von Alkaloiden sind sofortige Aufhebung des molecularen Zusammenhanges und vollständiges Zerfliessen in einen form-

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie XXI, 482.

losen Detritus; in verhältnissmässig mittleren und kleinen Gaben Drehbewegungen, starke Aufquellung des ganzen Körpers, sehr starke Dilatation und Lähmung ihrer contractilen Blase, schliesslich ebenfalls Zerfliessen des ganzen Körpers. Diese Reactionen treten bei Strychnin noch in Verdünnung 1 : 15000, bei Veratrin 1 : 8000, Chinin 1 : 5000, Atropin 1 : 1000 ein. Jedoch wirken auch Alkalien, Säuren (letztere in Verdünnung von 1 : 400—600), Salze (1 : 200 bis 300) etc. ähnlich auf Infusorien. Das Infusorienwasser stellt man sich durch mehrtägige Maceration von Brot oder etwas Fleisch mit Wasser im warmen Zimmer her.

Sehr beachtenswerth ist eine Idee von J. Belky [1]), die Rossbach'sche Methode eventuell zur Unterscheidung der Pflanzenalkaloide von Leichenalkaloiden zu benützen, da es doch a priori nicht unwahrscheinlich ist, dass sich Infusorien, welche sich gerade in faulenden organischen Materien am besten entwickeln, gegen Ptomaine widerstandsfähiger erweisen dürften. Eine eingehende Untersuchung dieses Gegenstandes ist jedoch erst abzuwarten.

3. Untersuchung auf anorganische Gifte und Oxalsäure.

Es wurde schon im Eingange dieses Abschnittes erwähnt, dass der eigentlichen chemischen Untersuchung immer eine genaue Durchsuchung der zu prüfenden Masse vorangehen muss. Hat man hiebei weisse Körnchen (Arsenik) oder schwarze Körnchen oder Flitterchen (Fliegenstein, metallisches Arsen) gefunden, so prüft man dieselben, nachdem man sie mit Alkohol abgespült hat, wie folgt:

Man bringt ein Körnchen in den unteren, engerenTheil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 20 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es in die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt, gleichfalls in diesen engeren Theil, dicht über das Körnchen einen dünnen länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle.

Hierauf erhitzt man mit einer sehr kleinen Flamme zuerst den Kohlensplitter zum Glühen und nähert sich dann allmählich vorsichtig dem weissen Körnchen, indem man die früher horizontal in die Flamme gehaltene Röhre allmählich in vertikale Lage bringt. Der Arsenik (arsenige Säure) verflüchtigt sich, passirt die glühende Kohle,

---

[1]) Orvosi hetilap 1881 (Separatabdruck).

wird dort reducirt und lagert sich im kälteren Theil der Röhre als metallisch glänzender Arsenspiegel ab.

Fig. 20.

Hat man mehrere Körnchen, so macht man vor allem noch einen solchen Reductionsversuch, um die Glasröhre mit dem Arsenspiegel den Acten beilegen zu können.

Zur Ueberzeugung, dass der Körper wirklich Arsen sei, macht man noch folgende Versuche:

An der Stelle, wo sich der Spiegel befindet, theilt man die Röhre durch eine feine Feile in zwei Theile. Den einen Theil bringt man in eine Lösung von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natron), worin sich der Arsenspiegel augenblicklich lösen muss, den andern Theil vorsichtig in eine sehr kleine Flamme, indem man das Ende mit dem Spiegel etwas höher hält. Man beobachtet eine bläulich-weisse Färbung der Flamme und nimmt auch den charakteristischen Knoblauchgeruch wahr, wenn man die Röhre schnell unter die Nase hält.

Hat man mehrere Körnchen, so kann man noch folgende Versuche machen:

Man bringt ein Körnchen in eine kleine Eprouvette, schüttet ein wenig trockenes essigsaures Natron oder Kali dazu und erhitzt. Es tritt ein eigenthümlicher Geruch von gebildetem Kakodyloxyd auf.

Man giebt zu einer heiss bereiteten wässrigen Lösung eines Arsenkörnchens einige Tropfen salpetersaures Silber und dann sehr vorsichtig mit einem dünnen Glasstab verdünnte Ammonlösung. Es entsteht der charakteristische gelbe Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Man giebt zu der mit salzsäurehaltigem Wasser bereiteten Lösung eines Körnchens frisch bereitetes, starkes Schwefelwasserstoffwasser, um den gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervorzubringen.

Man oxydirt ein Körnchen zu Arsensäure, indem man es in einer Eprouvette mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, verjagt dann den Ueberschuss von Salpetersäure, und setzt einige Tropfen Silberlösung und sehr vorsichtig Ammoniak hinzu, um den rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber zu erzeugen.

Sind dunkle Flitter oder Körnchen gefunden worden, so erweisen sie sich als Arsen (Fliegenstein) durch folgendes Verhalten:

Sie geben im Glasröhrchen Fig. 20 für sich (ohne Kohle) erhitzt einen Arsenspiegel. Sie verbreiten auf glühender Kohle den charakteristischen Knoblauchgeruch. Sie geben mit concentrirter Salpetersäure erhitzt arsenige Säure, wenn sie unvollständig, Arsensäure, wenn sie vollständig aufgelöst wurden. — Man prüft die Lösung auf arsenige oder auf Arsensäure, wie oben angegeben.

Ueber die Abscheidung metallischer Gifte aus organischen Gemengen wurde im allgemeinen Theil (pag. 40) schon das Nöthige gesagt. Hier sollen noch einige Bemerkungen über Vergiftung mit Mineralsäuren, Laugen und Salzen Platz finden.

Es wird wohl nur selten vorkommen, dass der Chemiker in die Lage kommt, in Leichentheilen freie Säuren oder Laugen constatiren zu können, eher wird das noch in erbrochenen Massen möglich sein. Zum Nachweis der Mineralsäuren wird man die Methylanilinviolett- oder die Tropäolin-ΘΘ-Reaction benutzen können. Beide Farbstoffe werden wohl durch starke Mineralsäuren, nicht aber durch schwache Pflanzensäuren verändert. Durch Ausziehen mit starkem Alkohol wird man ferner sowohl freie Säuren als Laugen möglichst zu isoliren trachten. Quantitativ wird man sie durch Titriren mit Normallauge resp. Normalsäure bestimmen.

Zum Nachweis der Oxalsäure oder des sauren Kaliumoxalates, mit welchem schon häufig Vergiftungen vorgekommen sind, wird die zu untersuchende Masse eingetrocknet, mit salzsäurehaltigem, kochendem Alkohol ausgezogen, filtrirt und im Filtrate mit Ammon und Chlorcalcium auf Oxalsäure reagirt (p. 24).

Bei Vergiftungen mit chlorsaurem Kali wird man die Chlorsäure nachweisen, indem man einen wässrigen Auszug des Untersuchungsobjectes mit einigen Tropfen Indigolösung (bis eben blau), dann mit Schwefelsäure und einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt. Entfärbung deutet auf Chlorsäure (s. auch pag. 25).

Bei Vergiftung mit Kalisalzen wird man auch eine Vermehrung des Kalis zu constatiren suchen.

II. Untersuchung auf Blut, Samen und Kindspech.

1. Blut.

1. Nachweis in verdächtigen Flecken etc.

Es giebt nur eine einzige Frage, welche der Chemiker unter Umständen mit Sicherheit beantworten kann und zwar die: ob das gegebene Untersuchungsobject Blut sei oder nicht? Alle anderen Fragen, z. B. wie alt etwa der Blutfleck sein kann? ob das Blut Menschen- oder Thierblut, ferner ob es Menstrualblut sei? sind solche, die entweder gar nicht, oder nur mit äusserster Vorsicht beantwortet werden können.

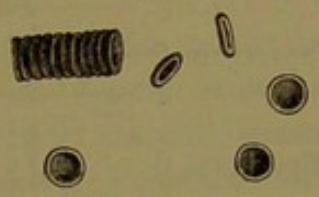
Bevor wir auf die eigentliche Untersuchung eingehen, sei bemerkt, dass verdächtige Flecke, wenn sie sich auf Holz, Eisen etc. befinden, so gut als möglich abgeschabt werden. Aus Leinenzeug, Tuch u. s. w. empfiehlt es sich am besten, die Stellen an denen sich die Flecken befinden, wenn irgend thunlich, auszuschneiden. Wenn die Menge des Untersuchungsobjectes nicht gar zu gering ist, soll immer nur die Hälfte desselben in Arbeit genommen werden. Zur mikroskopischen Untersuchung genügen die minimalsten Mengen.

Da kein einziges Reagens im Stande ist, die Gegenwart von Blut mit solcher Sicherheit zu beweisen wie das Mikroskop, so hat man vor allem zu versuchen, ob man noch im Stande ist, unter dem Mikroskope die Blutkörperchen zu erkennen. Ist das Blut noch frisch und flüssig, so gelingt dies nicht nur mit der grössten Leichtigkeit, sondern man kann auch noch entscheiden, ob

es von einem Säugethier, oder aber von einem Vogel, Fisch oder Amphibium herrührt, vorausgesetzt, dass es durch Zusatz gewisser Mittel, z. B. Wasser, noch keine Veränderung erlitten hat. Unter derselben Voraussetzung ist es aber auch noch möglich, die Blutkörperchen in älteren, eingetrockneten Blutflecken zu erkennen, wenn man sich zum Aufweichen solcher Flecke eigener Flüssigkeiten bedient, welche die Blutkörperchen nicht zerstören, die Form derselben nicht verändern. Zur Feststellung einer solchen geeigneten Flüssigkeit ist eine eigene Commission zusammengetreten, und empfiehlt eine Lösung bestehend aus 270 Grm. Wasser, 40 Grm. Chlornatrium und 30 Grm. Eiweiss. Auch reines, mit etwas Wasser verdünntes Glycerin oder eine Lösung von schwefelsaurem Natron werden empfohlen.

Statt eingehender Beschreibung der Blutkörperchen sei das Vergleichen des erhaltenen mikroskopischen Präparates [1]) mit Menschenblut und den übrigen früher genannten Blutarten, die man sich überall leicht verschaffen kann, empfohlen, und nur darauf wollen wir aufmerksam machen, dass die menschlichen Blutkörperchen und diejenigen der meisten Säugethiere (mit Ausnahme des Kameels und des Lama's, deren Blutkörperchen oval sind) runde, kernlose, in der Mitte mit einer Delle versehene Scheiben, Fig. 21, diejenigen der übrigen Thierklassen ovale kernhaltige Gebilde sind.

Fig. 21.



Blutkörperchen vom Menschen.

Geschrumpfte, mehr weniger veränderte Blutkörperchen sind stern- oder stechapfelförmig. Blutkörperchen aus entzündeten Provinzen legen sich oft geldrollenförmig an einander s. Fig. 21.

Konnten bei der mikroskopischen Untersuchung keine Blutkörperchen entdeckt werden, oder will man sich, trotzdem dass solche nachgewiesen wurden, auch noch durch andere Reactionen von der Gegenwart von Blut überzeugen, so verfährt man auf folgende Weise:

Ist die Grösse und Menge der Blutflecken eine ziemlich ansehn-

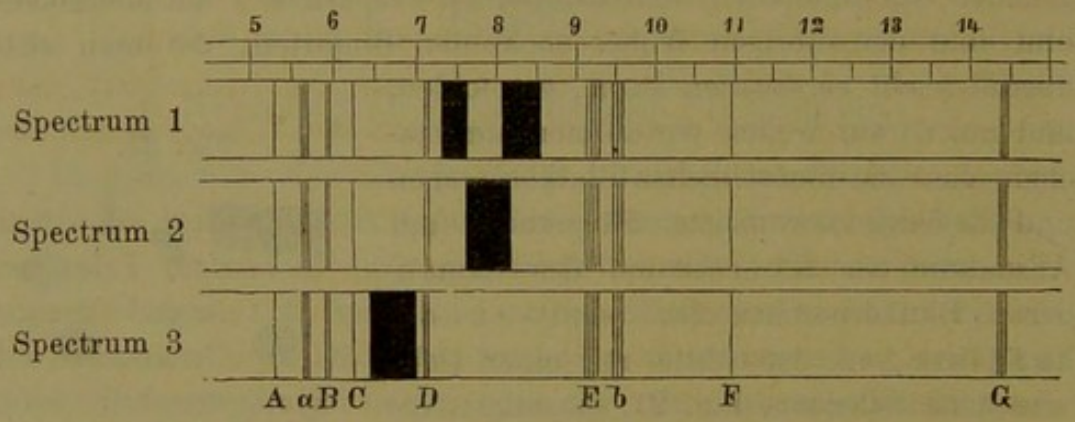
---

[1]) Ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit wird auf einen Objectträger gebracht, mit einem Deckgläschen versehen und bei starker Vergrösserung beobachtet.

liche, oder hat man flüssiges Blut zu untersuchen, so prüft man zunächst mit dem Spectralapparat. Vgl. pag. 55.

Zu diesem Zweck wird ein Theil der Flecken mit etwas kaltem Wasser aufgeweicht, resp. ein Theil des flüssigen Blutes mit etwas Wasser verdünnt, die rothe oder röthliche Lösung in ein kleines Fläschchen mit plan-parallelen Wänden oder in eine sehr kleine und dünne Eprouvette gebracht und an den mittelst der vorhandenen Schraube ziemlich eng gestellten Spalt des Spectralapparates gestellt [1]). Als Lichtquelle benützt man entweder direktes Sonnenlicht oder eine Gas- oder Petroleumflamme. Man sieht nun, wenn die Blutlösung nicht zu concentrirt ist, in welchem Falle sie vorsichtig mit Wasser verdünnt werden muss, eines der in Fig. 22

Fig. 22.



angegebenen Spectren. Spectrum 1 zeigt die zwei charakteristischen, dunkeln Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins, zwischen den Frauenhoferischen Linien D und E. Es ist dies das Spectrum des sauerstoffhaltigen, noch unzersetzten Blutfarbstoffes. Bei grosser Verdünnung sieht man häufig nur einen Streifen. Man hilft sich in einem solchen Falle so, dass man dem Spalte des Spectralapparates die schmale und nicht die breite Seite des Fläschchens zukehrt, um die Flüssigkeitsschichte dicker zu machen. Versetzt man die Blutlösung, welche im Spectrum die genannten zwei Streifen zeigt, mit einigen Tropfen Schwefelammonium, so ver-

[1]) Man thut gut daran, die Blutlösung im Fläschchen vorher zu schütteln, damit dieselbe in der Luft Sauerstoff aufnehme, weil das Sauerstoff- (Oxy-) Hämoglobin das am meisten charakteristische Spectrum liefert.

schwinden sie nach einigen Minuten und man erblickt Spectrum 2, es ist dasjenige von reducirtem Hämoglobin; ein breiter, dunkler, nicht scharf begrenzter Streifen zwischen D und E. Schüttelt man eine Lösung, welche reducirtes Hämoglobin enthält, in dem Fläschchen einige Zeit mit Luft (Absorption von Sauerstoff!), so erblickt man wieder die zwei Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins.

Zur Extraction von Blutflecken kann man sich auch einer frisch bereiteten Jodkaliumlösung (Falk) oder sehr verdünnten Ammoniaks oder sehr verdünnter Natronlauge bedienen. Unter den genannten Extractionsmitteln gebe ich dem verdünnten Ammoniak den Vorzug, weil die Extraction mit diesem ebenso rasch von Statten geht wie mit Jodkalium- oder Natronlösung und weil ein weiteres Manipuliren mit der ammoniakalischen Blutlösung — Darstellung der Häminkrystalle, ohne weiters, im Verdunstungsrückstande — gar keine Schwierigkeiten bietet, was bei den andern Extractionsmitteln wegen der grossen Salzmenge, die zurückbleibt, nicht der Fall ist. Jodkalium- und Natronlösung sind daher nur dann angezeigt, wenn man den Blutfarbstoff aus der Lösung auszufällen gedenkt. (S. weiter unten.)

Es kann vorkommen, dass ein Blutfleck bei Digestion mit kaltem Wasser etc. keinen Farbstoff mehr abgiebt. In diesem Falle versucht man etwas stärkere Natronlauge zuzusetzen, um das Hämatin in Lösung zu bringen und beobachtet dann, ob der Absorptionsstreif Figur 22, Spectr. 3 auftritt.

Spectrum 3 zeigt zwischen C und D den Absorptionsstreifen des Hämatins in alkalischer Lösung. Er wird also nur dann zur Beobachtung kommen, wenn die zu untersuchende Blutprobe schon zersetzt ist, also kein Hämoglobin, sondern nur mehr Hämatin enthält. Da die Lage dieses Absorptionsstreifens verschieden ist, je nachdem das Hämatin sich in saurer oder alkalischer Lösung befindet, so hat man auf die Reaction der Vergleichs-Flüssigkeit zu achten und kann sie nöthigenfalls mit etwas verdünnter Natronlauge alkalisch machen.

Es ist nämlich dringend zu empfehlen, die Lage der beobachteten Absorptionsstreifen, welche man mit Hülfe einer, in jedem besseren Spectroskope vorhandenen Scala leicht bestimmen und fixiren kann, mit der Lage derjenigen Streifen zu vergleichen, die man bei der Untersuchung selbst bereiteter Blutfarbstofflösungen erhält. Diese Controle ist darum nothwendig, weil es gewisse Farbstoffe (carmin-

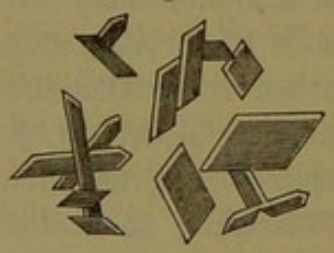
saures Ammon, Purpurinschwefelsäure [ein Indigofarbstoff]) giebt, deren Absorptionsstreifen sich nur durch ihre verschiedene Lage im Spectrum von Oxyhämoglobin- resp. Hämatinstreifen unterscheiden.

Nach beendigter spectroskopischer Untersuchung geht man zu folgendem Verfahren über, welches bei geringer Menge des Untersuchungsobjectes, nach der mikroskopischen Untersuchung, gleich von vorneherein anzuwenden ist[1]).

Ein Theil der ausgeschnittenen Blutflecke, der abgeschabten Späne etc. wird in einem Uhrglase mit einigen Tropfen kalten Wassers digerirt; glaubt man nun überzeugt sein zu können, allen Farbstoff in Lösung gebracht zu haben, so entfernt man die Verunreinigungen, Späne, Zeugfasern etc., indem man sie mit einem dünnen Glasstab gegen den Rand des Uhrglases hinaufschiebt und lässt dann die Lösung an einem staubfreien Orte, am besten unter der Luftpumpe, über Schwefelsäure eintrocknen. Nimmt das Wasser keinen Farbstoff auf, so ist entweder kein Blut oder nur mehr zersetztes (Hämatin) vorhanden. Ueber das Verfahren in diesem Falle s. weiter unten. Das Uhrglas mit dem eingetrockneten Blutfarbstoff bringt man, wenn man nicht schon früher spectroskopisch untersucht hat (s. oben), vor den Spalt des Spectralapparates und beobachtet die etwa auftretenden, schon früher p. 274 beschriebenen Absorptionsstreifen.

Nach der Untersuchung im Spectrum, die auch bei Gegenwart von Blut ein negatives Resultat geben kann (wenn selbes schon zersetzt ist), versucht man die Häminkrystalle (salzsaures Hämatin) darzustellen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den eingetrockneten Fleck im Uhrglase ein möglichst kleines Körnchen Kochsalz, giesst dann 8—20 Tropfen Eisessig darauf, reibt mit einem dünnen Glasstabe etwas zusammen, erwärmt nach eingetretener Lösung einmal vorsichtig über einer ganz kleinen Gas- oder Spiritusflamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmählich verdunsten. Hiebei bilden sich die gleich zu beschreibenden Krystalle. (Hoppe-Seyler.)

Fig. 23.



Häminkrystalle.

---

[1]) Bei äusserst geringen Mengen ist auch dieses noch zu umständlich. Man siehe in diesem Fall weiter unten.

Man kann die ganze Operation auch auf einem Objectträger ausführen, auf welchem sich ein eingetrockneter Blutfleck befindet und kann die Gruppirung der Krystalle in einem bestimmten Punkt dadurch fördern, dass man zwischen Objectträger und Deckglas einen ganz dünnen, feinen Zwirnfaden legt, an den sich dann die Krystalle ansetzen. Erscheinen die Krystalle auch nicht augenblicklich, so lasse man sich nicht abschrecken, sondern erwärme wieder und lasse wieder verdunsten u. s. w. (Erdmann.)

Bei äusserst geringer Menge des Untersuchungsobjectes kann man entweder das soeben geschilderte Erdmann-sche Verfahren anwenden oder aber folgendes, das ich anzuwenden pflege und darum für besser, resp. sicherer halte, weil man es bei Befolgung desselben in der Gewalt hat, das Hämin an einer bestimmten Stelle zur Krystallisation zu bringen und dort zu finden, was wie jeder, der sich mit derlei Untersuchungen befasst hat bestätigen wird, bei dem Erdmann'schen Verfahren nicht der Fall ist. Man hat bei diesem sehr oft seine liebe Noth einige Krystalle am Rand des Deckglases, oder sehr oft auch ausserhalb desselben zu entdecken.

Man bringt also die befleckte Faser, das abgeschabte Pulver u. dgl. auf ein sehr kleines Uhrglas, fügt ein winziges Körnchen Kochsalz und etwa 10 Tropfen Eisessig zu und erhitzt über der Flamme einer Löthrohrspitze. Wäre noch nicht aller Farbstoff extrahirt, so versetzt man neuerdings mit einigen Tropfen Eisessig, erhitzt wieder, entfernt die Faser etc. mit einem Glasstabe und lässt dann entweder an freier Luft oder auf einem lauen Wasserbade zur Trockne verdunsten. Den eingetrockneten Fleck kann man noch am Uhrglase unter das Mikroskop bringen oder man versetzt mit einem kleinen Tropfen Wasser, reibt mit einem Glasstabe zusammen und bringt ein Tröpfchen auf einen Objectträger, versieht es mit einem Deckglas und untersucht so mit dem Mikroskop.

Den eingetrockneten Fleck am Uhrglase kann man wiederholt aus Eisessig umkrystallisiren (lösen und wieder verdunsten lassen) und bewirkt so, dass man besser entwickelte Krystalle zu Gesicht bekommt.

Auch andere, meiner Ansicht nach jedoch entbehrliche und bei sehr geringer Menge des Untersuchungsmaterials nicht zu empfehlende Vorbereitungsmethoden zur Darstellung der Häminkrystalle sind empfohlen worden. Sie bezwecken sämmtlich das Hämoglobin aus den Auszügen erst zu fällen und diese Fällungen zur Darstellung des Hämins

zu benützen. Als Fällungsmittel empfiehlt Struve das Tannin, Gunning eine essigsaure Zinklösung und Sonnenschein eine gesättigte, mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von wolframsaurem Natron. Alle mit diesen Mitteln erzeugten Fällungen wäscht man durch Decantation, bringt sie auf ein Filter, lässt abtropfen und streicht sie dann auf Glastäfelchen, auf welchen sie eintrocknen. Man verfährt mit diesen Trockenrückständen zur Darstellung der Krystalle wie früher angegeben. — (In sehr verdünnten Lösungen entstehen die erwähnten Niederschläge nicht so leicht; auch läuft man Gefahr, diese minimalen Mengen auf dem Filter zu verschmieren.)

Die Häminkrystalle (Fig. 23) sind kleine, braune rhombische Blättchen, die erst bei ziemlich starker (etwa 300facher) Vergrösserung sichtbar werden. Nicht immer sind jedoch die Krystalle so wohl ausgebildete Rhomben wie in Fig. 23. Man sieht sie sehr häufig nur in Form kleiner, brauner, einzeln oder kreuzweise liegender Stäbchen. Manchmal findet man mehr weniger braune wetzsteinförmige oder eigenthümlich nach Art der Paragraphenzeichen, wie sich R. Otto ausdrückt, geschwungene Gebilde. Die Häminkrystalle sind für Blut charakteristisch.

Hiemit wären aber auch die charakteristischen, die Gegenwart von Blut unzweifelhaft beweisenden Reactionen erschöpft. Die nun folgenden haben wohl im Zusammenhange mit den früheren einen gewissen Werth, doch können sie für sich allein die Gegenwart von Blut nicht unzweifelhaft erweisen, sondern höchstens wahrscheinlich machen.

Den trockenen Fleck am Uhrglas, gleichviel ob Krystalle gefunden worden oder nicht, oder das Untersuchungsobject, welches an Wasser gleich von vorne herein keinen Farbstoff abgegeben hatte), übergiesst man mit etwas Wasser, 1—2 Tropfen Natronlauge und filtrirt durch ein ganz kleines Filterchen. Bei Gegenwart von Hämatin erhält man eine in dünnen Schichten grünliche, in dickeren Schichten rothe Flüssigkeit, die spectroskopisch untersucht, den Streifen zwischen C und D aufweist. Fig. 22, Spectr. 3.

Diese Flüssigkeit bringt man hernach in einen kleinen Porcellantiegel, verdunstet sie am Wasserbade bis zur Trockne, glüht den Rückstand und löst ihn in einigen Tropfen reiner (eisenfreier) Salzsäure. Der Ueberschuss an Säure wird am Wasserbade vertrieben, der Rückstand in ein paar Tropfen Wasser gelöst und mit Ferrocyankalium auf Eisen geprüft. Der Nachweis von Eisen hat natürlich nur dann einen Werth, wenn das zu untersuchende Object

nicht auf einem eisenhaltigen, oder gar eisernen Körper eingetrocknet war.

Die sogenannte Guajacprobe von van Deen besteht darin, dass man in einer Eprouvette 1 Ccm. an der Luft gestandenes (ozonisirtes) Terpentinöl mit ebensoviel Guajactinctur versetzt, die auf Blut zu prüfende Substanz hinzufügt und schüttelt. Die Tinktur färbt sich bei Gegenwart von Blut tief blau. Die Reaction ist nicht charakteristisch. Auch Eisenvitriol, Eisenchlorid, Speichel etc. geben sie. Zur Darstellung der Guajactinctur schneidet man ein Stückchen aus dem Innern des Harzes, löst in Alkohol und verdünnt bis zur bräunlichgelben Färbung.

2. Menstrualblut.

Man ist nur dann im Stande, Menstrualblut von einem anderen zu unterscheiden, wenn sich unter dem Mikroskope Epithelien aus den Geschlechtstheilen vorfinden. Man hat also gegebenen Falls auf diese Gebilde zu achten.

3. Blut bei Kohlenoxyd- oder Leuchtgasvergiftung.

Da die Giftigkeit des Leuchtgases vorzüglich auf dem Gehalte an Kohlenoxyd beruht, so werden die Erscheinungen, welche im Blute bei Vergiftungen mit diesen Gasen auftreten, unter Einem abgehandelt.

Das Blut mit Kohlenoxyd oder Leuchtgas Vergifteter ist hellroth[1]) und dünnflüssig; beim Durchleiten von Kohlensäure verschwindet die hellrothe Farbe nicht; im Spectralapparat zeigt es Streifen, welche fast genau den Oxyhämoglobinstreifen entsprechen (Figur 22, Spectr. 1). Diese Streifen verschwinden jedoch nicht so schnell bei Zusatz von Schwefelammonium, wie diejenigen des Oxyhämoglobins, um das Reductionsspectrum (Fig. 22, Spectr. 2) erscheinen zu lassen, sondern erst nach einigen Tagen.

Mit dem doppelten Volum Natronlauge von 1.3 spec. Gew. versetzt giebt kohlenoxydhaltiges Blut eine festgeronnene Masse, welche, in dünner Schichte auf eine Porcellanplatte gestrichen, zinnoberroth erscheint und auf Zusatz von Chlorcalciumlösung carminroth wird; auf Zusatz von Sublimat wird sie pfirsichroth. Gewöhnliches Blut liefert mit Natronlauge eine schwarze, schleimige, in dünnen Schichten grün-braun gefärbte Masse. Bei Zusatz von Chlorcalcium wird ge-

[1]) Auch blausäurehaltiges Blut ist hellroth.

wöhnliches oder blausäurehaltiges Blut schmutzigbraun, gewöhnliches auf Zusatz von Sublimat schmutzigroth.

Eine andere Reaction, welche sich auf das Verhalten des Kohlenoxydblutes zu Schwefelwasserstoff gründet, beschreibt E. Salkowski[1]) wie folgt:

Verdünnt man sauerstoffhaltiges Blut so weit, dass eben die Trennung des breiten Absorptionsbandes in zwei Streifen (in 1 Cm. dicker Schicht) sichtbar wird — etwa 20—24 Tropfen oder 0,9 bis 1 Ccm. Blut auf 50 Ccm. Wasser — versetzt die Lösung im Reagensglas mit $^1/_2$—$^3/_4$ Vol. gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und schüttelt einige Male durch, so verfärbt sich die Lösung in wenigen Augenblicken und wird endlich in einigen Minuten schmutziggrün unter Bildung von Schwefelmethämoglobin.

Führt man denselben Versuch mit Kohlenoxydblut aus, so verändert sich die rothe Farbe der Lösung nicht merklich. In beiden Fällen entsteht allmälich ein flockiger Niederschlag, der sich langsam absetzt, der Farbenunterschied ist jedoch trotz der Trübung sehr deutlich. Schmilzt man die Röhren, in denen die Lösungen enthalten sind, zu, so hält sich der charakteristische Unterschied monatelang — so lange reicht bis jetzt die Beobachtung — vielleicht unbegrenzt lange. Ganz besonders deutlich ist die Differenz der Färbung, wenn man die Röhren stark schüttelt, am Schaum zu sehen, der in dem einen Falle schmutziggrün, im andern roth erscheint. Für forensische Zwecke könnte die lange Haltbarkeit der Reaction einen gewissen Werth haben. — Bei Mischungen von Kohlenoxydblut und genuinem Blut verliert die Erscheinung natürlich an Deutlichkeit, doch verhalten sich Mischungen gleicher Theile Kohlenoxydblut und normales Blut noch dem Kohlenoxydblut sehr ähnlich. Der Grad der Verdünnung, welcher dem Blut zur Anstellung der Reaction zu geben ist, braucht nicht spektroskopisch controlirt zu werden, es genügt, wenn man sich an die oben angegebene Verdünnung nach Tropfenzahl hält. — Auch eine noch etwas einfachere Form des Versuches führt zum Ziel: man füllt ein Reagensglas gewöhnlicher Weite etwa zu $^1/_3$ mit Schwefelwasserstoffwasser, tropft 2—3 Tropfen Blut ein und schüttelt um. Zu langes Durchschütteln mit Luft beeinträchtigt die Reaction, da das Kohlenoxydhämoglobin dabei allmälich zersetzt wird.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. VII, 114.

2. Samen.

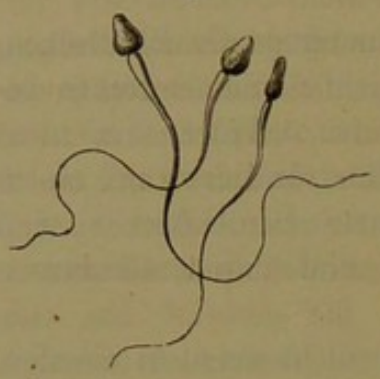
Es empfiehlt sich, wie bei der Untersuchung der Blutflecken, am besten, die Stellen, an denen sich angeblich Samenflecken befinden, wenn irgend möglich, auszuschneiden. Wäre dies nicht ausführbar, so muss der Fleck etwas befeuchtet und dann mit einem Scalpell abgeschabt werden. Eingetrocknete Samenflecken sind graulich- bis gelblich-weiss, zeigen scharfe und dunkle Contouren und fühlen sich steif an.

Sind die Flecken nicht gar zu alt, war nicht versucht worden, sie auszureiben oder auszuwaschen, so können sie unter dem Mikroskope an ihren charakteristischen Formelementen — den Samenfäden — als Samenflecken erkannt werden, um so mehr, da jene der Fäulniss sehr lange widerstehen; gelingt es nicht, Samenfäden zu Gesichte zu bekommen, so kann man zwar angeben, dass die Flecken von einer thierischen Substanz herrühren, es ist aber nicht gestattet, sie für Samenflecken zu erklären.

Um die Samenfäden nachzuweisen, zieht man die Flecken in einem Uhrglase oder Porcellanschälchen mit möglichst wenig Wasser aus (am besten ist es, man lässt das Zeug sich durch Capillarität imbibiren, indem man den Fleck nur ganz wenig, mit dem Rande in Wasser taucht und ihn dann mit einem Glasstabe auf einem Uhrglase ausdrückt) und bringt einen Tropfen auf den Objectträger unter das Mikroskop. Hat man Ursache anzunehmen, dass nur wenig Samenfäden vorhanden sein dürften, so giebt man die Flüssigkeit in ein kleines, unten spitz zulaufendes (Champagner-)Gläschen, oder in ein Glasröhrchen, welches an einem Ende zu einer Capillare ausgezogen und zugeschmolzen wurde, und wartet 24 Stunden, bis sich die Samenfäden gesetzt haben. Zur mikroskopischen Untersuchung verwendet man nach dem Abgiessen natürlich den in der Spitze zurückbleibenden Tropfen. Sieht man hiebei die in Fig. 24 dargestellten Gebilde, die Samenfäden, mit dem ovalen oder auch birnen- oder herzförmigen, vorne etwas abgestumpften Kopfe und dem gewundenen, in eine Spitze auslaufenden Schweife, der vom Kopfe durch eine Einschnürung scharf abgesetzt ist, so ist Samen nachgewiesen. Der Nachweis kann aber auch noch dann erbracht werden, wenn die Samenfäden nicht ganz erhalten, sondern nur Stücke von ihnen vorhanden sind.

Die eigenthümliche Bewegung der Samenfäden wird bei gerichtlichen Untersuchungen nur mehr selten beobachtet werden können, es wäre denn, dass der Same noch frisch ist, oder den weiblichen Genitalien entnommen wurde, in denen sich die Samenfäden länger unverändert erhalten sollen.

Fig. 24.



Samenfäden.

Die übrigen Formelemente des Samens, Körnchenzellen, Molecularkörner, Krystalle, Epithelialzellen haben keine diagnostische Bedeutung.

Von vielen Seiten wird angegeben, dass eingetrocknete Samenflecken bei Behandlung mit warmem Wasser noch den eigenthümlichen Samengeruch erkennen lassen. Es wird daher auch empfohlen, die Samenflecken geradezu in einer kleinen Retorte mit sehr wenig Wasser zu destilliren; das Destillat soll dann deutlich nach Samen riechen. Andererseits empfiehlt man, die Samenflecken in einem Uhrglase mit etwas Wasser mehrere Stunden zu digeriren und die Flüssigkeit in einer Eprouvette zum Kochen zu erhitzen. Unmittelbar nach dem Aufhören des Kochens soll der Geruch am stärksten hervortreten.

Dass man sich bei der Untersuchung der Samenflecken auf den Geruch allein nicht verlassen darf, versteht sich von selbst.

3. Kindspech (Meconium).

Was die Vorbereitungen zur Untersuchung der Flecken anbelangt, so verweisen wir auf das bei Blut und Samen Gesagte.

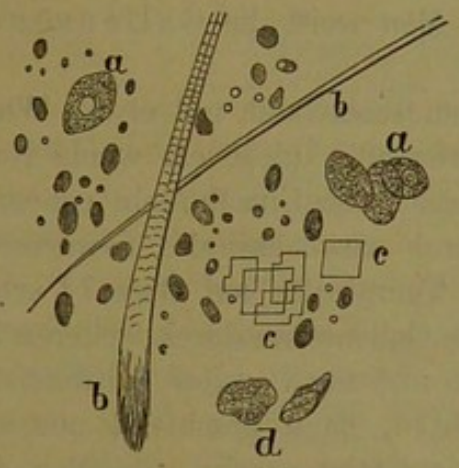
Das Kindspech bildet eine braun-grüne, harzähnliche, zähe Substanz (nur in den ersten Monaten des Fötallebens, vor Beginn der Gallensecretion ist es graulich), die auf Leinenzeug etc. eingetrocknet brüchig ist und da sie das Gewebe nicht durchdringt, sondern sich nur auf einer Seite befindet, von demselben durch Biegen und Falten leicht entfernt werden kann.

Die Untersuchung ist der Hauptsache nach auch hier eine mikroskopische. Ein Partikelchen von der zu untersuchenden Substanz wird auf einem Objectträger unter Zusatz von etwas Wasser mit einem Glasstabe zerrieben, dann mit einem Deckglase versehen unters Mikroskop gebracht.

Fig. 25 stellt ein solches Präparat vor. aa sind zellige Gebilde (vielleicht Schleimkörperchen). bb sind Wollhaare — Lanugo — von der Wurzel und von der Spitze. Bei Zusatz von etwas verdünnter Natronlauge treten die in der Zeichnung ersichtlichen dachziegelförmigen Deckschuppen deutlich hervor. cc sind Cholesterinkrystalle, dd sind die kernlosen Epidermisschuppen. b, c und d sind Gebilde, welche als charakteristisch für Meconium zu betrachten sind.

Die Wollhaare und Epidermiszellen stammen von der Hautschmiere (vernix caseosa) des Embryo, die derselbe mit dem Fruchtwasser verschluckt.

Fig. 25.



Die rein chemische Untersuchung des Meconiums, welche neben der mikroskopischen nur eine untergeordnete Bedeutung hat, gründet sich auf die Gegenwart von Gallenbestandtheilen und Cholesterin.

Die Gallenfarbstoffe kann man in dem wässrigen Auszug des Meconiums nachweisen, indem man denselben mit etwas concentrirter Salpetersäure und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es entsteht zuerst eine grüne Färbung, welche dann durch violett und roth in gelb übergeht. Gewöhnlich sind diese Farben bei der Untersuchung des Meconiums wegen verschiedener Verunreinigungen nicht schön.

Cholesterin und Gallensäuren werden auf folgende Art nachgewiesen:

Das Meconium wird zuerst mit Alkohol ausgezogen und dieser Auszug mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet. Der Rückstand, mit Aether ausgezogen, hinterlässt beim Verdunsten des-

selben die durch ihre Krystallform (rhombische Tafeln), durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Chloroform und gegen verdünnte Schwefelsäure hinlänglich charakterisirten Cholesterinkrystalle. Mit concentrirter Schwefelsäure verrieben und dann mit Chloroform versetzt geben sie eine tiefblutroth bis violett gefärbte Lösung, die durch Violett, Blau und Grün an der Luft farblos wird.

Werden sie mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 5 Vol. Schwefelsäure gelinde erwärmt, so nehmen sie (unter dem Mikroskope) an den Rändern eine carminrothe Färbung an, die nach einiger Zeit in Violett übergeht.

Den mit Aether ausgezogenen Rückstand vom ersten Alkoholextrakt zieht man nun wieder mit Alkohol aus; derselbe nimmt die Gallensäuren auf. Man weist die Gallensäuren durch folgende Reaction nach:

Man nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, bringt die Lösung in eine Eprouvette, giebt ein wenig Rohrzucker und dann allmälich tropfenweise unter Umschütteln concentrirte Schwefelsäure zu, indem man durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in kaltem Wasser die Temperatur auf etwa 7° erhält. Es tritt, wenn die zunächst gefällte Gallensäure durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure wieder gelöst und noch weiter Schwefelsäure zugesetzt wird, eine zuerst kirschrothe, dann prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit auf. Die Färbung wird allmälich dunkler und im Verlaufe mehrerer Tage blauroth.

4. Speichelflecke.

Cervera[1]) benutzt die Gegenwart von Rhodanalkali im Speichel zum Nachweis des letzteren, indem er den betreffenden Stoff sich durch Capillarität mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid tränken lässt, wobei sofort die bekannte rothe Färbung zu beobachten ist. Diese Reaction geben andere Stoffe, welche ähnliche Flecke hervorrufen, wie Eiter, Nasen-, Vaginal-, Trippersecret, Sperma nicht. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass ein negatives Resultat hier nichts beweist, da der Speichel bekanntlich zu Zeiten auch frei von Rhodanalkali angetroffen wird.

[1]) Pharm. Centralhalle 1882, 230.

Register.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.