

unter dem Namen „Eau de Javelle“ im Handel zu haben ist, dürfte sich seiner Billigkeit halber und wegen der äußerst schnellen Einwirkung in erster Linie als Absorptionsmittel empfehlen.

Zur qualitativen Prüfung eines Gases auf Arsenwasserstoff scheint uns eine ziemlich konz. ammoniakalische Silberlösung am geeignetsten zu sein, welche bei den geringsten Spuren von Arsenwasserstoff sogleich dunkel getrübt wird. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen, daß z. B. Antimon-, Schwefel-, Phosphorwasserstoff ebenfalls Schwärzungen bzw. dunkle Fällungen hervorrufen. Tritt aber diese Reaktion nicht ein, so ist auch sicher kein Arsenwasserstoff zugegen.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt. Auch haben wir seit längerer Zeit über die Wirkung von Radiumstrahlen auf Arsenwasserstoff Beobachtungen angestellt, deren Ergebnisse wir später mitzuteilen gedenken.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen.

Von G. LUNGE.

(Eingeg. d. 18./1. 1906.)

Im Jahre 1894 hatte ich mit L w o f f eine Arbeit veröffentlicht (siehe diese Z. 1894, 348), in der u. a. auch die Bestimmung der salpetrigen Säure auf kolorimetrischem Wege behandelt war. Wir benutzten dabei die schon früher von mir modifizierte Reaktion von G r i e ß. Diese Abänderung beruht darauf, daß nicht nur, was schon I l o s v a y vorgeschlagen hatte, in essigsaurer Lösung gearbeitet wird, sondern daß beide Komponenten, die essigsaurer Lösung des α -Naphthylamins und die wässrige Lösung der Sulfanilsäure, schon vorher zusammengeworfen und in diesem Zustande aufbewahrt werden, wobei eine etwa auftretende Verunreinigung durch salpetrige Säure sich durch Rotwerden des „Reagens“ von selbst verrät. Die Ausarbeitung und Kontrolle der Benutzung dieses Reagens wurde von uns damals in erster Linie für die Bestimmung sehr kleiner, durch die Permanganatmethode nicht mehr sicher bestimmbarer Mengen von salpetriger Säure (Nitrosylschwefelsäure) in S c h w e f e l s ä u r e durchgeführt, doch wurde allerdings auch die Anwendung zur Wasseranalyse mit angeführt.

Beide Anwendungen finden sich in den „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“, 5. Aufl., Band I, beschrieben. Auf S. 380 ff. ist die Beschreibung der Bestimmung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, auf S. 795 auch für Wasser ausführlich gegeben. Es scheint, daß diese Methode sich in ziemlich weiten Kreisen, namentlich eben auch für Wasseranalyse, eingeführt hat, so daß man häufig der Kürze wegen obige Mischung als das „Reagens von L u n g e“ bezeichnet, was mir selbst gar nicht bekannt war. Ich wurde nun soeben durch eine freundliche Mitteilung des Herrn Apotheker O. H a a s t r u p in Ahrensboeck darauf aufmerksam gemacht, daß die erwähnte Methode in der neuesten Auflage von H a g e r s Handbuch der pharmaz. Praxis (1905) 334 abgedruckt und daraus

auch in den A h r e n s s c h e n pharmazeutischen Kalender für 1905, 245 übergegangen ist, daß sie aber bei Befolgung der dort gegebenen Vorschriften öfters versagt, wenn man nicht dem zu prüfenden Wasser etwas Schwefelsäure zusetzt.

Diese Beobachtung ist ganz richtig, aber der Fehler liegt nicht an mir, sondern daran, daß in den eben angeführten Quellen die Vorschrift zur Prüfung von Schwefelsäure mit derjenigen zur Prüfung von W a s s e r verwechselt worden ist. Bei der ersteren, sowie auch bei der Verwendung der behufs der Haltbarkeit ebenfalls mit Schwefelsäure hergestellten Normallösung wird vorgeschrieben, eine große Menge (5 g) Natriumacetat zuzusetzen. Dies geschieht, um die freie Schwefelsäure zu entfernen, deren großer Überschuß die Reaktion verhindert. Wenn man aber W a s s e r prüfen will, so muß man das „Reagens“ diesem direkt zusetzen, ohne Zusatz von Natriumacetat, was ja auch auf S. 795 der „Untersuchungsmethoden“ richtigerweise gar nicht erwähnt ist. Natürlich muß auch bei der Wasseranalyse die stark schwefelsaure N o r m a l l ö s u n g diesen Zusatz von Natriumacetat erhalten, nicht aber das zu prüfende Wasser selbst.

Wenn man nun, in mißverständlicher Ausführung der Reaktion in der für Prüfung von S c h w e f e l s ä u r e gegebenen Form, auch dem W a s s e r ganz große Menge von Natriumacetat zufügt, so wird die durch das Reagens hinzukommende geringe Menge von freier Essigsäure durch das Natriumacetat in ihrer Ionisation so stark zurückgedrängt, daß nur ganz wenig Wasserstoffionen zurückbleiben, nicht genug um die „Kuppelung“ und Bildung des roten Azofarbstoffes herbeizuführen. Dies änderte sich natürlich, als Herr H a a s t r u p etwas Schwefelsäure zufügte, denen es wird nun so viel Essigsäure frei, daß die Kuppelung erfolgen kann.

Das einfachste ist natürlich, die bei H a g e r usw. gegebene Anweisung zur Prüfung des Wassers dadurch zu berichtigen, daß man der Worte: „fügt 5 g kristall. reines Natriumacetat“ da wegläßt, wo von dem zu prüfenden W a s s e r (40 ccm auf 1 ccm des Reagens) die Rede ist. Dann braucht man nicht nur keine Schwefelsäure hinzuzusetzen, sondern soll dies gar nicht tun. Dagegen bleibt der Zusatz von Natriumacetat für die mit bekannten Mengen von (schwefelsaurer!) Normallösung zu beschickenden Kontrollzylinder bestehen.

Ich möchte diejenigen, welche sich meines Reagens auf salpetrige Säure bedienen wollen, ersuchen, diese Anweisung zu beachten; dann werden sich keine Schwierigkeiten dabei einstellen.

Aus dem Dresdener Säuglingsheim.

Über die Baudouinsche Reaktion im Milchfett des Menschen.

Von Dr. med. ENGEL,

Assistenzarzt am Säuglingsheim zu Dresden
(Prof. Schloßmann).

(Eingeg. 9./12. 1905.)

Durch Reichsgesetz wurde im Jahre 1894 bestimmt, daß die Margarine einen Zusatz von 10% Sesamöl erhalten müsse, um eine leichte und sichere

Unterscheidung von der Naturbutter zu ermöglichen. Während nämlich die meisten Fette zu ihrer Identifizierung eines langwierigen chemischen Verfahrens bedürfen, ist das genannte Öl mit Hilfe einer Reagensglasprobe zu erkennen, die sich in wenigen Minuten anstellen läßt. Hiermit schien also für Butter und Margarine ein Unterscheidungsmerkmal von praktischem Wert gesichert. Für die Interessenten, Produzenten und Händler, erwuchs jedoch mit dem Inkrafttreten des genannten Gesetzes die Aufgabe, nachzuforschen, ob das charakteristische Kennzeichen des Sesamöles, die Baudouinsche Reaktion, nicht auch mit der Naturbutter gelegentlich zu erhalten sei. Fiele die Probe positiv aus, hätte also Naturbutter gelegentlich das besondere Erkennungsmerkmal der Margarine, würde nicht nur das wertvollere Produkt diskreditiert, sondern der Produzent noch dazu der Gefahr ausgesetzt werden, wegen Nahrungsmittelfälschung zur Verantwortung gezogen zu werden.

Der Verdacht, daß Naturbutter die Baudouinsche Reaktion geben könne, liegt deshalb gar nicht so fern, weil die gepreßten Rückstände der zur Ölgewinnung benutzten Sesamkörner als „Kuchen“ bei der Viehfütterung Verwendung finden. Andererseits ist es ja hinlänglich bekannt, daß Stoffe der verschiedensten Art, namentlich fettige, aus der Nahrung in die Milch übergehen können.

Angesichts der weitgehenden Konsequenzen dieser Möglichkeit für die praktische Landwirtschaft wurde die experimentelle Untersuchung der Frage von verschiedenen Seiten mit aller Energie in Angriff genommen.

Es wurden Sesamkuchen oder auch gar das reine Öl selbst an Kühe verfüttert und dann mit dem MilCHFett die Baudouinsche Reaktion¹⁾ angestellt. Diese besteht darin, daß das zu prüfende Fett mit einer 2%igen alkoholischen Lösung von Furfurol und mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 gut durchgeschüttelt wird. Bei Gegenwart selbst von weniger als 1% Sesamöl färbt sich der wässrige Teil der sich am Boden absetzt, lebhaft rot. Lauterwald²⁾ hat nachgewiesen, daß in ungefärbter Butter sich noch ein Gehalt von 0,3% Sesamöl nachweisen läßt. Das Ergebnis all dieser Untersuchungen war durchaus nicht einheitlich. Die einen konnten einen positiven Ausfall der Baudouinschen Reaktion beobachten, die anderen einen negativen. Manche Autoren hatten wechselnde Erfolge, ohne ein System in die schwankende Reihe bringen zu können. Gleichgültig war hierbei, ob Sesamkuchen oder gar reines Öl verfüttert wurde. Ja gerade bei den Autoren, die das letztere taten, z. B. Ramm und Mintrop³⁾ und Sohn⁴⁾

verhielt sich das Butterfett der Furfurolprobe gegenüber gänzlich refraktär.

Ich hatte Gelegenheit, Experimente ganz analoger Natur, wie sie einst an Kuh und Ziege gemacht waren, am Menschen anzustellen, als ich versuchte, den Übergang des Nahrungsfettes in die Milch eingehender zu studieren. Im Verfolg dieses Gedankens mußte mir natürlich daran gelegen sein, ein Fett zu verfüttern, das sich leicht in der Milch wieder nachweisen ließ. Hierzu wurden sonst jodierte Öle verwandt (Winternitz⁵⁾, Bendix⁶⁾) oder solche Fette, deren Jodbindungsvermögen von dem des MilCHFettes stark differiert. (Caspari⁷⁾, Gogitidse⁸⁾ u. a.). Mir erschien als Versuchsobjekt das Sesamöl besonders geeignet, weil ich hoffen durfte, den Übergang in die Milch einmal durch die Baudouinsche Reaktion und ferner auch durch das veränderte Jodbindungsvermögen des MilCHFettes⁹⁾ verfolgen zu können. Winternitz und Bendix haben ebenfalls Sesamöl aber jodiertes, verwendet. Sie haben jedoch die Baudouinsche Reaktion nicht verfolgt, sondern nur das Auftreten von Jod in der Milch registriert.

Die Versuche wurden von mir an drei Ammen vorgenommen, die im Hause ständig unter ärztlicher Aufsicht waren, ebenso wie die von ihnen versorgten Kinder. Sie erhielten zunächst nur einmal am Tage je 100 g Sesamöl, das zu einem Salat oder zu Mayonnaise verarbeitet war. Die Milch wurde dann durch Abmelken mit der Hand entnommen jeweils vor dem Stillen, und zwar 6 mal am Tage um 6, 9, 12, 3, 6, 10 Uhr. Die Sesammahlzeit fand zwischen 10 und 11 Uhr am Vormittag statt. Die Milch wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedampft und das Fett im Trockenschrank nachbehandelt. Die Baudouinsche Reaktion wurde nach Vorschrift mit 2%iger alkoholischer Furfurollösung und Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 angestellt. Hierbei ergab sich übereinstimmend folgendes Resultat:

Schon um 12 Uhr, also kaum 1—1½ Stunden nach der Sesammahlzeit, war eine deutliche Rotfärbung des wässrigen Bodensatzes zu bemerken. In gleicher Weise war sie auch um 3 Uhr noch vorhanden, bei der Amme G. auch noch um 6 Uhr. Als dann trat ein Intervall ein, das bei den Ammen M. und G. sich über 2, bei der Amme Z. über 3 Entnahmezeiten, also 6—10 St., erstreckte. In dieser Zeit war nur eine schmutzig-braune Verfärbung des wässrigen Anteils der Probe festzustellen. Nun aber trat wieder eine deutliche Rötung auf, die bei den Ammen M. und Z. während

⁵⁾ Winternitz, Findet ein unmittelbarer Übergang von Nahrungsfetten in die Milch statt? Deutsch. Med. Wochenschr. 1897.

⁶⁾ Bendix, Über den Übergang von Nahrungsfetten in die Frauenmilch. Deutsch. med. Wochenschr. 1898.

⁷⁾ Caspari, Ein Beitrag z. Frage n. d. Quelle des MilCHFettes. Arch. f. Anat. u. Physiol. Suppl. 1899.

⁸⁾ Gogitidse, Vom Übergang des Nahrungsfettes i. d. Milch. Z. f. Biolog. N. F. XXVII, 4. Heft. Derselb. Ibid. Bd. XXVIII, 3. Heft.

⁹⁾ Das Jodbindungsvermögen des menschlichen MilCHFettes, ausgedrückt durch die Hüblsche Jodzahl, liegt um 42, das des Sesamöls um 105.

¹⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1903.

²⁾ Lauterwald, Über die Sesamölreaktion in gefärbter Butter. Milch-Ztg. Bd. 31.

³⁾ Ramm und Mintrop, Die Wirkung von Sesamkuchen und Sesamöltränke auf die Milchsekretion und Butterqualität sowie die Reaktion des dabei gewonnenen Butterfettes. Milch-Ztg. Bd. 27.

⁴⁾ Sohn, Die Sesamölreaktion und die Sesambutter. Milch-Ztg. Bd. 27.

Kontrollbestimmungen wurden mit dem MilCHFett solcher Frauen angestellt, die kein Sesamöl erhalten hatten. Hier blieb der wässrige Teil stets farblos oder matt gelblich. Zuweilen zeigte er allerdings rötlichen Schimmer, der aber in keinem Vergleich zu dem „lebhaften Rosa“ meiner positiven Reaktionen stand.

Ich fasse nun meine Befunde zusammen. Sichergestellt ist, daß — wenigstens bei meiner Versuchsanordnung — das MilCHFett der mit Sesamöl gefütterten Ammen stets die Baudouinsche Reaktion gibt und zwar immer schon kurze Zeit — 1—1½ Stunden — nach der Sesammahlzeit. Ferner bleibt immer gleich, daß bei einmaliger Fütterung nach einer längeren oder kürzeren Periode der positiven Baudouinschen Reaktion eine solche der negativen folgt, worauf wieder Rotfärbung eintritt.

Auch bei täglichem Genuß von Sesamöl ist die Furfurolprobe nicht andauernd positiv. Gesetzmäßig positiv fällt sie jedoch in der ersten Stillperiode nach der Ölmahlzeit aus. Dieser Zustand hält dann längere oder kürzere Zeit an. Das nun folgende freie Intervall wird nach einigen Tagen immer kleiner, um schließlich vom siebenten zum achten Tage ganz zu verschwinden. In der 1., 2., 3., 5. Sesamperiode kann man auch bei der Amme G wieder sehen, daß, wie bei den erst geschilderten Einzelmahlzeiten, nach den negativen Baudouinschen Milchproben wieder am Ende der Periode eine positive Baudouinsche kommt. Schließlich möchte ich auch noch darauf hinweisen, daß die erste positive Baudouinsche Periode jeweils beginnt, noch ehe sich das Erscheinen des Sesamöles in der Milch durch Erhöhung der Jodzahl kundgibt und sich wenigstens in den ersten fünf Tagen höchstens bis 6 Uhr abends erstreckt, wie innerlich jenem Zeitpunkte, wo auch die Jodzahl ihren Höhepunkt erreicht hat.

Das erste und wichtigste, was aus diesen Befunden hervorgeht, ist, daß beim Menschen wenigstens, diejenige Substanz des Sesamöles, welche die Baudouinsche Reaktion gibt, in die Milch übergeht. Ob bei den Pflanzenfressern und unter diesen beim Wiederkäuer andere Verhältnisse vorliegen, oder ob es eine andere Versuchsanordnung war, welche so viele der an der Kuh angestellten Versuche mißlingen, oder, um mich neutral auszudrücken, negativ ausfallen ließ, möchte ich an dieser Stelle nicht entscheiden. Zweierlei nur möchte ich zu bedenken geben. Zum ersten, ob wohl auch immer genügende Mengen verfüttert worden sind. Schließlich enthalten doch die Sesamkuchen nur noch relativ geringe Ölmengen (nach meinen Untersuchungen bei Alkohol-Chloroformextraktion etwa 12% ätherlösliche Substanz), so daß, wenn sie auch in großen Massen gereicht werden, doch nur wenig Öl zugeführt wird. Hiergegen spräche allerdings, daß auch bei Verabfolgung größerer Mengen Öl an mehreren Tagen hintereinander — wie es z. B. Ramm und Mintrop¹²⁾ getan haben — kein positives Resultat erzielt wurde. Ferner kann es wohl vorkommen, da ja nach den gemachten Erfahrungen bei der Frau nicht alle Milchproben gleich viel der rotfärbenden Substanz enthalten werden, daß man eine Milchmenge prüft, die gerade wenig

davon aufweist. Untersucht man aber gar ein Gemenge, wie es gewöhnlich getan wurde, so kann leicht die Verdünnung zu groß werden. Will man also sicher gehen, so muß man Milchproben in Abständen von wenigen Stunden entnehmen und zwar etwa in den ersten 7—8 Stunden nach der Sesammahlzeit. Ich wies schon oben darauf hin, daß die erste positive Baudouinsche Periode innerhalb eines Sesamtages nie die 6 Uhrprobe überschreitet; vorausgesetzt, daß die Sesammahlzeit zwischen 10 und 11 Uhr stattfand. Ganz sicher geht man — immer die Analogie mit dem Menschen vorausgesetzt —, wenn man Milch 1—2 Stunden nach der Fütterung entnimmt, zu einer Zeit, wo ich stets positive Resultate erzielt habe.

Besonders interessant ist, daß zu eben dieser Zeit das Sesamöl selbst noch nicht in die Milch übergegangen zu sein scheint, da die Jodzahl des MilCHFettes noch keine Erhöhung aufweist. Man muß also schließen, daß jene Substanz, welche die Baudouinsche Reaktion gibt¹³⁾, jenes Öl schneller resorbiert oder ausgeschieden wird, wie die matrix in der es enthalten ist.

Die Bedeutung des negativen Baudouinschen Intervalles, seines Verschwindens am Ende der siebentägigen Sesamperiode, die Bedeutung ferner des Umstandes, daß die erste positive Baudouinsche Periode den Zeitpunkt der höchsten Jodzahl nicht überschreitet, will ich hier nicht näher beleuchten. Über die noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen, in welche Beziehung man die soeben erwähnten Tatsachen zur Fettresorption bringen kann, berichte ich demnächst an anderer Stelle.

Ich fasse noch einmal kurz zusammen:

1. Nach der Verfütterung von Sesamöl gibt das MilCHFett der Menschen stets die Baudouinsche Reaktion.

2. Sie tritt schon 1—1½ Stunden nach der Mahlzeit auf, ehe noch die Jodzahl ansteigt.

3. Auf eine erste positive Baudouinsche Periode die bei einer einzigen oder nur an wenigen Tagen wiederholten Mahlzeit den Zeitpunkt der höchsten Jodzahl nicht überschreitet, folgt eine negative Baudouinsche und dann wieder eine positive Periode im Laufe desselben Tages.

4. Bei länger fortgesetzter Sesamölfütterung verwischt sich diese Dreiteilung.

5. Die Versuche der Landwirtschaft sind zu wiederholen, unter Benützung der von mir gewonnenen Resultate.

Über die Stabilität des Zelluloids.¹⁾

Entgegnung auf die Ausführungen des Herrn Dr. A. Voigt-Schönebeck, d. Z. 19, 237.

Von Dr. K. Voigt-Erfurt.

(Eingeg. d. 30./I. 1906.)

Jedem aufmerksamen Leser meines Artikels in der Chem.-Ztg. 29, 188 (1905) wird es nicht entgangen sein, daß ich mich als früher in der Zellschicht

¹²⁾ S. Benedikt-Ulzer, S. 644.

¹⁾ Da nunmehr beide Parteien mehrfach zu diesem Thema das Wort erhalten haben, schließen wir die Diskussion hierüber bis zur Beibringung neuen experimentellen Materials. Die Redaktion.

¹³⁾ A. a. O.