

Dieselben Reagentien lösen auch einige Glykoside mit charakteristischer Färbung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst (nach Dragendorff) Phloridzin, Populin und Salicin allmählich mit roter Farbe, Hesperin, Limonin, Senegin, Smilacin mit gelbroter Farbe.

Das Fröhdesche Reagens löst Salicin violett, später andauernd kirschrot, Colocynthin langsam kirschrot, später nussfarben, Phloridzin auf mehrere Minuten königsblau, Ononin rot, Elaterin gelb, Populin violett, Syringin blutrot, später violettrot.

L. Konzentrierte Salpetersäure, von 1,4 spezifischem Gewicht, auf Alkaloide getropft, färbt in den meisten Fällen gelb oder rötlich gelb, jedoch werden nicht gefärbt: Caffeïn, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Coniin (oft gelblich), Solanin (später am Rande blau), Theobromin. Anfangs braun gefärbt, aber dann farblos gelöst, Atropin, braun Bebeerin und Berberin, blutrot Brucin, violettbraun Colchicin, purpurfarben Curarin.

**Untersuchungsgang zum Nachweis und zur Bestimmung giftiger Alkaloide.** Es giebt verschiedene Methoden zu diesem Zweck, jedoch keine genügt gleich gut für alle Fälle. Eine viel befolgte Methode ist die von Stas angegebene, welche daher zuerst erwähnt werden soll.

I. Methode von Stas. Sie stützt sich auf die leichte Löslichkeit der Alkaloide in angesäuertem Weingeist und auf die Aufnahme der aus wässriger Lösung durch Alkali freigemachten Alkaloide durch Äther, welcher mit diesen Lösungen geschüttelt wird. Morphin wird nun aber vom Äther wenig gelöst, es muss daher bei Gegenwart dieses Alkaloids, nach der Ausschüttelung mit Äther, noch ein Ausschütteln mit Amylalkohol stattfinden. Nach Stas verfährt man ungefähr wie folgt:

Von dem zur Untersuchung vorliegenden Material nimmt man etwa den dritten Teil in Arbeit und dampft es, falls es eine Flüssigkeit ist, auf ein geringes Volumen ein; feste Substanzen werden möglichst zerkleinert. Bei einer allgemeinen forensichen Analyse wird der bei der Destillation behufs Prüfung auf Phosphor und Blausäure hinterbleibende, schwach weinsaure Rückstand direkt verwendet. In dem einen oder andern Fall extrahiert man 2—3 mal mit dem doppelten Gewicht 90 proz. Weingeist bei einer Temperatur von 60—70° und sorgt durch kleine Zusätze von Weinsäure oder Oxalsäure dafür, dass die Masse stets sauer reagiert. — Die vereinigten und filtrierten Auszüge werden bei einer möglichst niedrigen Temperatur — womöglich im luftverdünnten Raume oder indem man die Verdampfung durch einen Luftstrom begünstigt — auf ein geringes Volumen abgedampft und nach dem völligen Erkalten von den etwa ausgeschiedenen Fettsubstanzen durch Filtration durch ein angefeuchtetes Filter befreit. Das so erhaltene

Filtrat lässt man über Schwefelsäure bis nahe zur Trockene verdunsten, nimmt den Rückstand durch eintägige Maceration in absolutem Alkohol auf, filtriert und lässt das Filtrat abermals bei circa 40° eintrocknen. Nun löst man in Wasser, fügt zerriebenes Kalium- oder Natriumbicarbonat bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt die alkalische Flüssigkeit mit dem 3—4fachen Volumen Äther aus. (Flüssigkeit A.) Hat sich die Flüssigkeit durch Absetzen geklärt, so nimmt man mittelst einer Pipette etwa 30 Tropfen der ätherischen Schicht hinweg und lässt diese Menge auf einem Uhrglas verdunsten. (Probe I.) Bleibt hierbei ein Tröpfchen eines ölartigen flüssigen Rückstandes, so beweist dies die Gegenwart eines der flüssigen Alkaloide. (Anilin, Coniin, Nikotin). Ist dies der Fall, so wird die Flüssigkeit A mit 1—3 *ccm* Kalilauge versetzt und wieder kräftig durchgeschüttelt, die ätherische Schicht nach dem Absitzen abgegossen und die Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die so erhaltenen Ätherauszüge werden vereinigt (Flüssigkeit B), mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und in gut geschlossenem Glase kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen hebt man die Ätherschicht ab und wäscht die wässrige, saure Flüssigkeit (C) einigemal mit Äther aus. Durch den Äther werden etwa noch anhängende Spuren von Fett und bei Vorhandensein von Coniin auch Spuren von diesem aufgenommen, während die saure wässrige Flüssigkeit neben überschüssiger Schwefelsäure die früher aus der alkalischen Flüssigkeit mittelst Äther ausgeschüttelten Alkaloide in Form von Sulfaten enthält. Sie (C) wird mit einem geringen Überschuss von Kalilauge versetzt und sofort (ehe das abgeschiedene Alkaloid krystallinisch wird) mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung hinterlässt beim Verdunsten (was schliesslich über Schwefelsäure zu Ende geführt werden muss) die freien Alkaloide in so reinem Zustande, dass damit die Reaktionen ausgeführt werden können.

Hatte man bei der Probe I einen mehr festen Verdunstungsrückstand erhalten, so versetzt man die Flüssigkeit (A), aus Äther, wässriger Flüssigkeit und Alkalikarbonat bestehend, ebenfalls mit Ätzkalilauge und schüttelt sie mit Äther sofort aus.\*) Der Äther wird in gelinder Wärme verdunstet, und der Rückstand, welcher oft ein milchiges Aussehen hat, reagiert stark alkalisch. Man versetzt diesen Rückstand mit einigen Tropfen absolutem Weingeist und lässt wieder abdunsten, um zu sehen, ob eine Krystallbildung des Alkaloids stattfindet. Tritt letzterer Umstand nicht ein, so nimmt man ihn mit stark verdünnter Schwefelsäure auf, befreit die Lösung von etwa noch anhängendem Fett durch Filtration oder Dekantation, neutralisiert die klare Flüssigkeit (D) mit Kaliumkarbonat, verdampft bei gelinder Wärme oder

\*) Das frisch abgeschiedene und daher noch amorphe Morphin wird vom Äther aufgenommen. Nichtsdestoweniger ist nach dem Ausschütteln mit Äther noch ein Ausschütteln mit Amylalkohol vorzunehmen. Etwa gegenwärtiger Harnstoff wird zugleich vom Amylalkohol aufgenommen.

im Vacuum und extrahiert das Alkaloid aus dem nun erhaltenen Salzurückstande mit absolutem Weingeist. Dieser weingeistige Auszug enthält das Alkaloid in ziemlicher Reinheit. Man lässt ihn bei sehr gelinder Wärme, auf 3—4 Glasgefässe verteilt, abdunsten und verwendet die Rückstände zu den Reaktionen.

Diese Methode hat ihre Mängel, insofern die Löslichkeit der Alkaloide in Äther und Weingeist sehr verschieden ist, wobei hervor gehoben werden muss, dass die Löslichkeit des amorphen Alkaloids stets eine grössere ist als diejenige des in den krystallinischen Zustand übergegangenen. Morphin, Sabadillin, Curarin sind z. B. in Äther, Strychnin in absolutem Weingeist überaus schwer löslich. Andererseits können manche Tartrate und Oxalate der Alkaloide in Weingeist wenig löslich sein (z. B. das Brucinoxalat). Endlich ist die Extraktion des Untersuchungsobjekts mit einem 90proz. Weingeist in den meisten Fällen nicht angezeigt, indem dadurch z. B. aus Leichenresten eine Menge Substanzen gelöst werden, welche der Reindarstellung der Alkaloide hindernd entgegenstehen. Man kann zwar die saure wässrige Giftbrühe mit Äther ausschütteln, um auf diese Weise Fett und ähnliche Unreinigkeiten wegzuschaffen, man verhindert dadurch aber nicht, dass auch manche Giftstoffe (wie Digitalin, Colchicin, Pikrotoxin) in den Äther gleichzeitig übergehen. Eine andere Methode der Absonderung der Alkaloide aus Untersuchungsobjekten ist:

II. Die Methode von Erdmann und Uslar, welche ebenfalls nicht ohne Mängel ist. Nach dieser Methode wird das Untersuchungsobjekt zerkleinert, zerschnitten, gepulvert mit Wasser zu einem dünnen Breie\*) gemischt, mit einer kleinen Menge Salzsäure sauer gemacht und 1—2 Stunden bei einer Temperatur von 60—80° C digeriert, dann unter Pressen koliert und der Rückstand nochmals in derselben Weise mit angesäuertem Wasser extrahiert. Die Kolaturen werden mit Ammoniak bis zum geringen Vorwalten\*\*) versetzt, anfangs über freiem Feuer, später im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Den Rückstand extrahiert man einige Male mit heissem Amylalkohol und giesst die Auszüge

\*) Ist die Substanz schleimreich, so ist es zweckmässig, statt des Wassers ein Gemisch aus 1 Vol. Wasser mit 2 Vol. Weingeist zu verwenden.

\*\*) Besser ist jedenfalls eine Neutralisation durch Ammoniak oder doch nur ein äusserst unbedeutender Überschuss und zwar in Rücksicht auf die flüchtigen Alkaloide und auch manche als nicht flüchtig angesehene Alkaloide, welche im freien Zustande in den Wasserdämpfen dennoch verdampfen (z. B. Atropin). Befürchtet man eine Veränderung des Alkaloids durch einen geringen Säureüberschuss, so ersetze man jene durch Phosphorsäure, versetze die Auszüge mit nur so viel Ammoniak, dass eine geringe saure Reaktion verbleibt, bringe sie durch Abdampfen bei sehr gelinder Wärme bis fast zur Trockne und durchmische den noch etwas feuchten Rückstand mit einem Gemisch aus mit Salzsäure und Wasser gereinigtem und gut ausgetrocknetem feinem Sande und gebrannter Magnesia. Auf diese Weise erhält man alsbald einen trockenen und alkalischen Rückstand, welcher sich mit Amylalkohol leicht extrahieren lässt.

alsbald durch ein Filter, welches mit Amylalkohol befeuchtet ist. Das Filtrat enthält neben Alkaloid vielleicht Fett und Farbstoffe, von welchen man es dadurch befreit, dass man es in einem cylindrischen Gefässe mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser kräftig durchschüttelt. Das Alkaloid soll dadurch dem Amylalkohol entzogen und vom sauren Wasser aufgenommen werden, während Fett- und Farbstoffe beim Amylalkohol verbleiben. Durch wiederholtes Schütteln mit neuen Portionen Amylalkohol entzieht man der sauren Lösung die letzten Spuren der Fett- und Farbstoffe, so dass diese Lösung, welche das Alkaloidhydrochlorid enthält, völlig farblos erscheint. Diese saure Flüssigkeit wird durch Abdampfen konzentriert, mit Ammoniak im geringen Überschuss versetzt und nun wiederum einige Male mit Amylalkohol ausgeschüttelt, welcher das Alkaloid aufnimmt und, im Wasserbade abgedampft, es in einem so reinen Zustande zurücklässt, dass damit die Reaktionen vorgenommen werden können. Ist es etwa nicht genügend rein, so ist die vorhin erwähnte Prozedur zu wiederholen.

Die Methode empfiehlt sich mehr für den speziellen Nachweis eines bestimmten Alkaloids, als für einen allgemeinen forensischen Gang, denn die Löslichkeit der Alkaloide in Amylalkohol ist eine sehr verschiedene; es kann dieselbe aber in der Wärme ausgeführt werden, wodurch dieser geringe Mangel der Methode gehoben wird. Auf der anderen Seite ist jedoch die Methode der Abscheidung von Fett- und Farbstoff eine mangelhafte, weil Amylalkohol auch Alkaloidsalze löst und ihm durch saures Wasser in einigen Fällen nur ein Teil des Alkaloids entzogen wird. Die Amylalkoholdämpfe sind ferner der Gesundheit des Arbeiters nichts weniger denn zuträglich. Bei Harnuntersuchungen macht Dragendorff darauf aufmerksam, dass Harnstoff aus alkalischer Lösung in den Amylalkohol überwandert.

Aus saurer wässriger Lösung gehen beim Ausschütteln mit Amylalkohol in diesen über oder es bleiben beim Ausschütteln der amyalkoholischen Lösung mit angesäuertem Wasser im Amylalkohol mehr oder weniger zurück, besonders bei erwärmtem Amylalkohol:

Berberin (grösstenteils).	(Cubebin).	(Pikrotoxin).
Brucin (Spuren).	Delphinin.	(Salicin).
Caffein.	(Digitalin).	(Santonin).
(Cantharidin).	Narkotin.	Theobromin.
Colchicin.	Piperin.	Veratrin.

Curarin geht weder aus der alkalischen, noch sauren Lösung in den Amylalkohol (auch nicht in Benzol, Chloroform) über. Vergl. auch unter Trennung der Alkaloide etc. S. 299.

III. Die Methode der Alkaloidabscheidung von Dragendorff verdient neben den beiden vorher angegebenen den Vorzug und ist auch von den bisher bekannt gewordenen die sicherste und beste. Sie beruht in der Auflöslichkeit der Alkaloide in Benzol (Steinkohlenbenzin), welches bei einer Temperatur von 60—80° vollständig ver-

dampft, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Das hierzu zu verwendende Benzol ist vor dem Gebrauch aus dem Wasserbade zu rektifizieren.

Dragendorff verfährt in folgender Weise\*): Das Untersuchungsobjekt wird zerkleinert und einige Male mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, bei einer Temperatur von 40—50° einige Stunden digeriert. Bei vermutlicher Gegenwart von Solanin, Colchicin und Digitalin, welche durch die Wärme eine Zersetzung erleiden könnten, bewirkt man die Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur. Die vereinigten Kolaturen\*\*) werden nun mit soviel gebrannter Magnesia abgestumpft, dass sie eine noch deutliche saure Reaktion zeigen, und im Wasserbade nicht weiter als bis zur Sirupdicke eingeeengt, dann in eine Flasche gebracht, mit einer 3—4fachen Menge 70—80proz. Weingeist, dem man eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure zugesetzt hat, unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei circa 30° C digeriert. Die völlig erkaltete Flüssigkeit wird nun filtriert, der Rückstand im Filter mit Weingeist nachgewaschen. (A.) Das Filtrat giebt man, nachdem man den Weingeist durch Destillation oder Verdampfen in offener Schale beseitigt und den Rückstand nötigenfalls mit Wasser verdünnt und filtriert hat, in eine Flasche, übergiesst es mit Petroläther und lässt unter bisweiligem heftigem Schütteln bei circa 35° stehen. Der Petroläther entzieht dem Filtrat Fettstoffe, Farbstoffe etc. und, war Piperin zugegen, auch dieses. Nachdem noch, wenn nötig, eine zwei- oder mehrmalige Ausschüttelung mit Petroläther stattgefunden hat, schreitet man (B.) zu den Ausschüttelungen mit Benzol bei einer Temperatur von circa 45°. Ergab sich beim Verdunsten einer kleinen Menge des abgehobenen Benzols ein Rückstand, so neutralisiert man die wässrige Flüssigkeit soweit mit Ammoniak oder Magnesia, dass immer noch eine deutlich saure Reaktion übrig bleibt, und wiederholt die Ausschüttelungen mit Benzol, so lange dieses etwas aufnimmt. Diese Benzolauzüge werden vereinigt, durch Schütteln mit kaltem Wasser gewaschen, dann durch ein vorher mit Benzol benetztes Filter gegossen, das Filtrat, nachdem ein Teil des Benzols abdestilliert ist, auf Glasschälchen (Dragendorff sagt Uhrgläser) verteilt und abgedunstet.

Der vorstehend gesammelte Verdunstungsrückstand kann bestehen aus Caffeïn, Colchicin, Delphinin (auch Digitalin, Cubebin), sowie Spuren von Berberin, Physostigmin und Veratrin. (Vergl. auch unter Trennung der Alkaloide). Das Caffeïn lässt sich leicht an seinem Verhalten zu Chlor und Ammoniak erkennen, es wird

\* „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften“ von Dragendorff. St. Petersburg 1868.

\*\*\*) Im Rückstande kann sich noch das schwerlösliche Piperin vorfinden, und wäre daraus besonders zu sammeln.

anch (so wie das Cubebin) krystallinische Struktur aufweisen. Ein gelbfarbiger Rückstand deutet auf Colchicin oder Berberin.\*) Delphinin giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine dauernd hellbraune Lösung, welche sich durch etwas Bromwasser rötlichviolett färbt. Veratrin giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe, innerhalb 30 Minuten karminrot werdende Lösung.

C. Die unter B. gebliebene saure wässrige Lösung wird nun in derselben Weise mit Amylalkohol ausgeschüttelt, wenn man die Gegenwart von Theobromin annehmen kann. Ausser Theobromin gehen auch Veratrin, Physostigmin und Berberin in den Amylalkohol über, so wie neben Spuren von Akonitin und Atropin die übrigen unter B. bemerkten Stoffe, wenn sie nicht genügend durch Benzin ausgeschüttelt waren.

D. Die saure, nach dem Ausschütteln mit Amylalkohol verbleibende wässrige Lösung wird, wenn man Opiumalkaloide als gegenwärtig annehmen kann, mit Chloroform ausgeschüttelt, welches Papaverin und Thebain und, war die Ausschüttelung mit Amylalkohol unterlassen, auch Narkotin, sowie noch allenfalls neben diesen vorhandenes Veratrin aufnimmt.

E. Jetzt wird die bisher im sauren Zustande befindliche und mit Petroläther, Benzol etc. ausgeschüttelte Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und, bis auf circa 35° erwärmt, sofort mit Petroläther ausgeschüttelt, welcher Brucin, Chinin, Coniin, Emetin, Nikotin, Papaverin, Strychnin und etwa noch übrig gebliebenes Veratrin aufnimmt. Wäre der infolge der Verdunstung einer kleinen Menge Petrolätherlösung erhaltene Rückstand gefärbt, so nimmt man die Alkaloide wieder in angesäuertem Wasser auf, übersättigt wieder mit Ammoniak und wiederholt das Ausschütteln mit Petroläther. Coniin und Nikotin machen sich durch den Geruch erkennbar. Chinin, Strychnin, Papaverin scheiden aus der erkaltenden Petrolätherlösung allmählich krystallinisch aus oder bleiben beim Verdunsten der Petrolätherlösung in krystallinischem Zustande, dagegen bleiben Brucin, Emetin, Veratrin amorph zurück. Aus dem Verdampfungsrückstande lassen sich Coniin und Nikotin durch kaltes Wasser wegnehmen, Chinin, Emetin, Papaverin, Veratrin durch absoluten Äther, dann Brucin durch absoluten Weingeist und Strychnin bleibt übrig, leicht erkennbar durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumchromat.

F. Nach dem Ausschütteln mit Petroläther wird die alkalische, wässrige Flüssigkeit nun bei einer Wärme von ungefähr 40° einige Male mit Benzol ausgeschüttelt und wenn eine Probe der Benzollösung einen

---

\*) Die sicherste Reaktion auf Berberin ist, seine weingeistige Lösung mit Jodjodkalium zu versetzen, wodurch ein grünlänzender, flimmernder, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag entsteht.

farbigen Verdunstungsrückstand hinterlässt, die Benzollösung wie die Petrolätherlösung unter E. behandelt. Das Benzol löst Akonitin, Atropin, Chinidin, Cinchonin, einen Rest Codeïn, Hyoscyamin und einen Rest Physostigmin. Diese Alkaloide sind, Cinchonin ausgenommen, leicht in Äther löslich. Wird der Verdampfungsrückstand der Ätherlösung mit schwefelsaurem Wasser aufgenommen und mit Ammoniakflüssigkeit mässig übersättigt, so fallen Akonitin und Chinidin aus, in der ammoniakalischen Flüssigkeit bleiben aber für den Augenblick gelöst: Atropin, Codeïn, Hyoscyamin, Physostigmin. Der alsbald abgesonderte Akonitin- oder Chinidinniederschlag, in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, lässt nur Chinidin fallen. Nach Beseitigung dieses Niederschlages fällt man aus der Flüssigkeit das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff und schüttelt aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das Akonitin durch Chloroform aus.

G. Die aus der Ausschüttelung mit Benzol unter F. verbleibende alkalische, wässrige Flüssigkeit wird zunächst mit Schwefelsäure sauer gemacht, bis auf ca. 55° erwärmt, mit Amylalkohol überschichtet, nun durch Ammoniakflüssigkeit wieder alkalisch gemacht und mit dem Amylalkohol ausgeschüttelt. Gäbe eine kleine Menge der verdampften Amylalkohollösung einen gefärbten Rückstand, so wäre die Reinigung der Lösung nach ähnlichem Modus, wie er unter E. angegeben ist, zuvor auszuführen. Der Amylalkohol löst Morphin und Solanin, sowie auch Narceïn, wenn dieses gegenwärtig ist. Aus dem Verdampfungsrückstande lässt sich das Narceïn mit lauwarmem Wasser wegnehmen.

H. In der unter G. verbleibenden alkalischen wässrigen Flüssigkeit können nur noch Curarin und Reste von Berberin, Narceïn und (Digitalin) enthalten sein. Berberin ist gelb, Narceïn ist durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumbichromat leicht zu konstatieren.\*) Die wässrige Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme eingeengt, mit Glaspulver gemischt, zur Trockne gebracht, dann durch Digestion mit Weingeist extrahiert und der Weingeistauszug zur Trockne abgedunstet, wo die oben bemerkten Alkaloide als Rückstand verbleiben.

**Trennung der Alkaloide (und Glykoside).** Ein gleich sicherer analytischer Gang, wie ein solcher bei der Trennung und Erkennung der Metalle in Anwendung ist, konnte für die Alkaloide (und mehrere Glykoside) noch nicht aufgefunden werden. Wertvolle Experimente in dieser Beziehung hat Dragendorff angestellt.\*\*)

\*) Curarin färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure schön blau, mit konzentrierter Salpetersäure purpurrot. Versetzt man seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Kaliumbichromat oder Bleihyperoxyd, so entsteht eine violette Färbung (welche beständiger als die vom Strychnin ist).

\*\*) Vergl. Zeitschrift f. analyt. Chem. von R. Fresenius XII. (1868) Seite 521.

I. Es stützen sich jene Experimente auf die verschiedene Löslichkeit dieser Stoffe in Benzol, Petroläther (welcher bei 40—60° völlig flüchtig ist), Amylalkohol, Chloroform etc.

1. Aus saurer (gewöhnlich schwefelsaurer) wässriger Lösung gehen durch Ausschütteln in Benzol über:

Caffeïn, Colchicin (nicht vollständig), Cantharidin, (Colocyntin), (Cubebin), Delphinin (nicht vollständig), (Digitalin), (Elaterin), Narceïn, Piperin, Santonin, (Syringin). Von Physostigmin und Veratrin nur sehr kleine Mengen.

2. Aus alkalischer (ammoniakalischer) wässriger Lösung oder Flüssigkeit gehen durch Ausschütteln in Benzol über:

Akonitin, Atropin, Brucin, Chinidin, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Coniin, Delphinin, Emetin, Hyoscynamin, Narceïn (nicht vollständig), Narkotin, Nikotin, Papaverin, Physostigmin, Strychnin, Thebain, Veratrin.

3. Aus der alkalischen wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Benzol nicht oder nur in Spuren über:

Morphin, (Salicin), Solanin, (Syringin), Theobromin.

4. Weder aus saurer, noch aus alkalischer wässriger Lösung gehen beim Ausschütteln in Benzol über:

Curarin, (Pikrotoxin), (Salicin), (Syringin), Theobromin.

5. Weder aus saurer, noch aus alkalischer wässriger Lösung geht beim Ausschütteln in Benzol, Petroläther, Amylalkohol, Chloroform über:

Curarin.

6. Aus der sauren (schwefelsauren) wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Amylalkohol über, besonders in warmen Amylalkohol:

Akonitin (sehr kleine Mengen), Berberin (grösstenteils), Brucin (in Spuren), Caffeïn, (Cantharidin), Colchicin, (Cubebin), Delphinin, (Digitalin), Narceïn (nicht vollständig), Narkotin, (Pikrotoxin), Piperin, (Salicin), (Santonin), Theobromin, Veratrin.

7. Weder aus saurer (schwefelsaurer), noch alkalischer Lösung gehen beim Ausschütteln in Petroläther über:

Akonitin, Berberin, Caffeïn, Curarin, Narceïn, (Salicin), (Syringin), Physostigmin, Theobromin.

8. Aus saurer (schwefelsaurer) wässriger Lösung werden beim Ausschütteln allmählich durch Petroläther aufgenommen:

(Populin), Piperin (nicht die übrigen Alkaloide).

9. Aus der alkalischen (ammoniakalischen) wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Petroläther über:

Brucin, Chinin, Coniin, Emetin, Nikotin, Papaverin, Strychnin, Veratrin (jedoch nur in Spuren oder kleinen Mengen: Akonitin, Berberin, Cinchonin, Delphinin, Narkotin).

10. Aus der alkalischen Lösung gehen beim Ausschütteln nicht in Petroläther über:

Caffeïn, Colchicin, Delphinin.

11. Aus der sauren (schwefelsauren), wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Chloroform über:

Caffeïn, Colchicin, (Colocynthin), (Cubebin), Delphinin (wenig), (Digitalin), Narkotin, Papaverin, Piperin, (Pikrotoxin), (Santonin), Thebain, Theobromin.

12. Aus der alkalischen (ammoniakalischen), wässrigen Lösung gehen beim Ausschütteln in Chloroform über:

Akonitin, Atropin, Berberin (wenig), Brucin, Caffeïn, Chinin, Cinchonin, Codeïn, Colchicin, Coniin, (Cubebin), Delphinin, (Digitalin), Emetin, Hyoscyamin, Morphin (unvollständig), Narkotin, Narceïn (wenig), Nikotin, Papaverin, Piperin, Strychnin, Thebain, Theobromin, Veratrin.

Die Abteilungen 1, 2, 3, 4 und 5 betreffen die Ausschüttelungen mit Benzol, die Abteilungen 5 und 6 diejenigen mit Amylalkohol, die Abteilungen 5, 7, 8, 9, 10 diejenigen mit Petroläther, und die Abteilungen 5, 11 und 12 diejenigen mit Chloroform.

II. Ein anderes Scheidungsverfahren der Alkaloide beruht auf dem verschiedenen Verhalten derselben gegen fixe Alkalilaugen.

1. Es werden hierdurch aus ihren verdünnten Lösungen gefällt oder abgeschieden, durch einen Überschuss wiederum aufgelöst:

Atropin, Berberin, Codeïn, Coniin, Hyoscyamin (zum Teil), Morphin, Nikotin, Solanin. (Colchicin wird zersetzt.)

Unter diesen Alkaloiden unterscheiden sich Atropin durch die Einwirkung auf die Pupille, — Berberin durch die gelbe Farbe, auch seiner Lösungen, — Codeïn durch sein Verhalten gegen Fröhdes Reagens, in welchem es sich erst mit schmutzig grüner Farbe löst, welche später in Indigoblau übergeht, — Coniin durch seinen an Mäuseharn erinnernden Geruch, — Hyoscyamin durch die mydriatische Wirkung, wie Atropin, welches aber mit Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag giebt, während der entsprechende Hyoscyaminniederschlag blassgelblich ist. Auch das Verhalten gegen Kaliumcadmiumjodid ist ein abweichendes.

Morphin giebt sich durch charakteristische Reaktionen zu erkennen. Es ist sein Verhalten gegen Fröhdesches Reagens, verdünntes neutrales Ferrichlorid und auch gegen Kaliumjodid und Stärkekleister zu konstatieren. — Nikotin verrät sich durch seinen Geruch, — Solanin durch das Verhalten seiner Lösung in konzentrierter Schwefel-

säure, welche auf Zusatz von Natriummolybdänat zuerst kirschrot, dann rotbraun, zuletzt grüngelb, auf Zusatz von Kaliumchromat hellblau, dann grün wird.

2. Die übrigen bekannten Alkaloide werden durch Ätzalkalilösungen aus verdünnten Lösungen dauernd abgeschieden. Von diesen Alkaloiden sind Akonitin, Chinin, Colchicin, (Hyoscyamin), Physostigmin, Strychnin (so lange sich letzteres und einige der anderen im amorphen oder frischgefällten Zustande befinden) in einem starken Überschuss Ammoniakflüssigkeit löslich.

**Amygdalin**,  $C_{20}H_{27}NO_{11}$  oder  $C_{20}H_{27}NO_{11}$  (*Amygdalinum*), ist ein stickstoffhaltiges Glykosid, das in den bitteren Mandeln, auch in den Fruchtkernen des Pfirsichs, des Kirschlorbeers, des Pflaumenbaumes und der Ahlkirsche (*Prunus Padus*), überhaupt wohl in den Samen der meisten Amygdaleen, auch einiger Pomaceen, Spiraeaceen etc. vorkommt. Die bitteren Mandeln und Pfirsichkerne enthalten es zu 2—3 Prozent. — Es krystallisiert aus 80proz. Weingeist in farblosen, perlglänzenden Schüppchen mit 2 Äq. Wasser, aus einem wasserhaltigen Weingeist in durchsichtigen rhombischen Prismen mit 3 Äq. Wasser. In einer Wärme von 110—120° werden die Krystalle wasserfrei. Im Handel kommt es gewöhnlich als ein weisses, krystallinisches Pulver vor. — Es ist ohne Geruch, jedoch von schwach süßlichem, hintenach etwas bitterem Geschmack und reagiert weder sauer, noch alkalisch. — Es ist löslich in 11 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, in jedweder Menge kochendem Wasser; in kaltem Weingeist ist es schwer, in heissem Weingeist leicht, in Äther nicht löslich.

Reaktionen auf Amygdalin. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit hellvioletter Farbe. — Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt es in Bittermandelöl, Ameisensäure und Zucker. — Dampft man Amygdalin mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem Sirup ein, so entzieht Äther dem durch Huminkörper schwarzbraun gefärbten Rückstande Mandelsäure eine farblose, in Wasser, Weingeist und Äther leicht lösliche, krystallisierende, sauer schmeckende Substanz. — Mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt, entstehen Cyansäure und Benzoësäure. — Mit Ätzkalilösung oder Barytwasser gekocht, zerfällt es in Ammoniak und Amygdalinsäure, eine nicht krystallisierende Säure. — In Berührung mit in Wasser gelöstem Emulsin der Mandeln (Mandelemulsion), auch dem Emulsin anderer ölhaltiger Samen zerfällt es bei mittlerer Temperatur bis zu einer Wärme von 30° in Cyanwasserstoff, Bittermandelöl und Zucker. 16 Teile wasserleeres oder 19 Teile wasserhaltiges Amygdalin sollen nach der theoretischen Berechnung 1 Teil Cyanwasserstoff, und 8 Teile Bittermandelöl abgeben, in Wirklichkeit geben circa 20 Teile wasserfreies und 24 bis 25 Teile wasserhaltiges Amygdalin nur 1 Teil Cyanwasserstoff aus. — Die letztere Reaktion ist eine charakteristische und teils durch den

Geruch, teils durch chemische Reagentien (vergleiche Band I, S. 797 und 798 und folg.) leicht zu erkennen. — Diastase und auch Bierhefe wirken dem Emulsin ähnlich, jedoch weit langsamer, dagegen verhalten sich Speichel, Pankreasdrüsensekret, Pepsin, Kälberlaab und gewöhnliches Pflanzenalbumin völlig wirkungslos.

Das Amygdalin wird als Arzneimittel gebraucht und zwar in Mandelemulsion gelöst als Ersatz des Bittermandelwassers oder der Blausäure. An und für sich ist es nicht giftig, wird es aber durch seine Spaltungsprodukte. Für Kaninchen und Hunde mit nüchternem Magen scheint es zu 1—2,5 g ein Gift zu sein. Eine Vergiftung bei Menschen ist damit noch nicht vorgekommen. In einem solchen Falle wäre es durch seine Spaltungsprodukte zu erkennen und zu bestimmen.

Die Reinheit des Amygdalins als Medikament ergibt sich aus der Geruchlosigkeit, der völligen Unlöslichkeit in Äther und der vollständigen Löslichkeit in heissem Weingeist und Wasser und endlich aus der vollständigen Verbrennlichkeit beim Glühen auf Platinblech.

**Salicin**,  $C_{26}H_{18}O_{14}$  oder  $C_{13}H_{18}O_7$  (*Salicina*, *Salicinum*), ist ein Glykosid, welches sich in grösster Menge (zu 3—4 Proz.) in bitter-schmeckenden Weidenrinden und der Rinde einiger Pappelarten, in unbedeutender Menge in den Blättern einiger Weiden- und Pappelarten, wahrscheinlich auch in allen Pflanzenteilen, welche, mit Wasser destilliert, salicylige Säure ausgeben, vorfindet. Wöhler wies es im Kanadischen Bibergeil nach. Durch Kochen des Populins, eines ebenfalls in der Pappelrinde vorhandenen Glykosids, mit Kalilauge oder Barytwasser geht es neben Benzoësäure als Spaltungsprodukt hervor. — Es krystallisiert in farblosen oder weissen Schuppen, Blättchen oder Nadeln, welche ungefähr bei  $120^{\circ}$  schmelzen. Es ist völlig neutral, ohne Geruch, von stark bitterem Geschmack, löslich in 30 Teilen Wasser von mittlerer Temperatur, in jedem Verhältnis in kochendem Wasser, löslich in ähnlichen Verhältnissen in Weingeist, leicht löslich in Alkalilösungen, auch in Amylalkohol, Essigsäure, aber unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Reaktionen auf Salicin. Konzentrierte Schwefelsäure löst es wenig, aber mit intensiv roter Farbe. (Eine ähnliche Farbenreaktion geben auch viele andere Glykoside). Diese Lösung lässt nach dem Verdünnen mit Wasser einen roten pulvrigen Körper fallen, in welchem meist auch das Salicin verwandelt ist, welches von der Schwefelsäure etwa nicht gelöst wurde. Dieser rote Körper, von Braconnot Rutilin genannt, ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser. — Wenn man zu einer wässrigen Salicinlösung mit mindestens  $\frac{1}{1200}$  Gehalt in einem Reagiercylinder vorsichtig reine konzentrierte Schwefelsäure (circa  $\frac{1}{3}$  Vol.) fliessen lässt, so dass sich letztere unter der wässrigen Schicht ansammelt, so entsteht über dem Niveau der Schwefelsäure eine milchig weisse Trübung, welche nach und nach an Volumen zunimmt.

Bei nicht zu verdünnten Salicinlösungen erfolgt sogar eine weisse flockige Abscheidung (Saliretin). — Mit dem Fröhdeschen Reagens giebt Salicin eine violettrote Lösung. — Kalische Kupferlösung, auch Silbernitrat in saurer und ammoniakalischer Lösung, werden selbst in der Siedehitze nicht reduziert. — Keines der allgemeinen Reagentien auf Alkaloide erzeugt irgend eine Veränderung in der wässrigen Salicinlösung. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glykose und Saligenin, und dieses geht sehr bald unter Austritt von Wasser in Saliretin über. — Verdünnte Salzsäure, Phosphorsäure, Emulsion, Speichel wirken ähnlich spaltend. — Saligenin ist farblos, in Wasser, aber auch in Äther löslich, färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls rot, mit Ferrichlorid aber blau. Saliretin ist farblos oder gelblich harzartig, unlöslich in Wasser, aber löslich in Äther, und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls rot. — Erhitzt man Salicin mit einer etwa 40proz. Salpetersäure, so liefert dasselbe Pikrinsäure und Nitrosalicin, welches letztere in Wasser nicht löslich ist und, nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser gesammelt, unter dem Mikroskop nadelförmige, farblose Krystalle zeigt. In kalter, nicht zu konzentrierter Salpetersäure entsteht aus dem Salicin Helicin und Helicoidin. — Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumchromat entwickelt das Salicin den Geruch nach salicyliger Säure. — Wird die Salicinlösung mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumchromat destilliert, so erhält man in dem Destillat salicylige Säure (Salicylaldehyd), welche auf Zusatz von einer nur sehr geringen Menge verdünnter neutraler Ferrichloridlösung violette Färbung annimmt.

Das Salicin ist nicht giftig. Es wurde als Chininsurrogat angewendet.

Das Populin unterscheidet sich vom Salicin durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, von dem es 2000 Teile erfordert, ferner durch einen bittersüsslichen Geschmack. Gegen Reagentien verhält es sich im allgemeinen wie das Salicin. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin.

**Saponin**,  $C_{64}H_{54}O_{36}$  oder  $C_{32}H_{54}O_{18}$ , ist ein in mehreren Modifikationen vorkommendes Glykosid, das in der Seifenwurzel (*Saponaria officinalis*), in der Wurzel von *Gypsophila Struthium*, der Senegawurzel, in der Kornrade (*Agrostemma Githago*), in der Quillajarinde (*Quillaja Saponaria Mel.*), in der Monesiarinde (*Chrysophyllum glycyphlaeum* Caes.), in mehreren Lychnis-, Silene- und Dianthus-Arten etc. angetroffen wird. Es ist von verschiedener Wirkung je nach seiner Abstammung. Das Saponin aus der *Agrostemma Githago*, das sogenannte Githagin, ist ein giftiger Stoff. Nahe steht demselben das Saponin der Quillajarinde, das Quillajin. Das Senegin aus der Senega-, das Saponin aus der roten Seifenwurzel, das Monesin aus der Monesiarinde sind kaum giftig.

Das Saponin bildet ein neutrales, amorphes, weisses, geruchloses Pulver, welches heftiges Niesen erregt. Sein Geschmack ist anfangs süsslich, hinterher aber scharf und anhaltend kratzend. Es ist leicht in Wasser löslich und noch eine nur  $\frac{1}{10000}$  Saponin enthaltende Lösung giebt (ähnlich wie das Cyclamin) beim Schütteln einen starken anhaltenden Schaum wie Seifenwasser. Von wasserfreiem Weingeist wird es schwer, von Äther gar nicht gelöst. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit anfangs gelber, später roter Farbe. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich langsam in Saponin, Zucker und andere Produkte. — Es reduziert kalische Kupferlösung in der Siedehitze — und auch ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. — Phosphormolybdänsäure verhält sich gegen Saponin indifferent. — Gerbsäure fällt es nicht; giebt man aber zu der mit etwas Gerbsäure versetzten Lösung verdünnte Schwefelsäure, so entsteht eine weissliche Trübung oder Fällung.

Der Nachweis des Saponins ist wegen seines kratzenden Geschmacks und der charakteristischen Schaumbildung beim Schütteln seiner wässrigen Lösung (selbst nach Zusatz von Äther) nicht schwer.

Die Samen der Kornrade (*Agrostemma Githago*), in mässiger Menge, machen das Getreidemehl und das daraus gebackene Brot, wenn nicht gerade giftig, so doch sehr schädlich, für Kinder und kleine Tiere aber unbedingt giftig. In Mengen zu 15—20 g scheinen diese Samen ein tödliches Gift zu sein. Hühner, welche von diesem Samen, der sich beim Ausdreschen des Getreides auf der Tenne ansammelt, fressen, gehen häufig ein. In einem Falle, in dem das gesamte Federvieh eines Bauernhofes über Nacht eingegangen war, fand man im Kropf und Magen des Geflügels die Samen der Kornrade. Man findet den Samen zuweilen in dem gemischten Vogelfutter, wie es bei den Kaufleuten zu haben ist. Ein Mann lieferte Vogelfutter zur Untersuchung ein, weil seine beiden Kanarienvögel davon gestorben wären; bei der Untersuchung fanden sich mehrere Samen der Kornrade in dem aus Rübsen, Hanf und Kanariensamen bestehenden Futter.

Der Samen der Kornrade ist schwärzlich, oval, nierenförmig, etwas zugespitzt, geruchlos, von kratzend bitterem Geschmack. Das Mehl und Brot wird davon bitterlich schmeckend und das Brot oft bläulich. Die Gegenwart der Samen in Mehl und Brod lässt sich optisch möglicherweise durch die Trümmer der Samenschale (welche übrigens kein Githagin enthält) erkennen. Die Kotyledonen des Samens enthalten das Githagin und ein bei  $+ 8^{\circ}$  schon gerinnendes, scharfes fettes Öl. Behufs des chemischen Nachweises wird das getrocknete und gepulverte Brot oder das Mehl mit 80 proz. Weingeist ausgekocht, der Weingeistauszug im Wasserbade eingetrocknet und der Extrakt rückstand mit destilliertem Wasser kalt aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird beim Schütteln stark schäumen, bitterlich und kratzend schmecken, mit Gerbsäure keinen Niederschlag geben, aber, mit Gerbsäure und dann mit verdünnter

Schwefelsäure versetzt, weisse Trübung oder eine starke weisse flockige Abscheidung verursachen, auch sich gegen kalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung wie Saponin verhalten.

Die Quillajarinde wird jetzt an Stelle der Seifenwurzel benutzt; es sind mit der Abkochung und dem weingeistigen Auszug derselben Vergiftungen ohne tödlichen Erfolg beobachtet worden. Der Nachweis geschieht in gleicher Weise, wie dies vorstehend angegeben ist. Die Rinde enthält einen indifferenten Bitterstoff, Saponin, etwas Gerbsäure, besonders aber reichlich Calciumoxalat. Gewöhnlich genügt es auch, die Substanz (Pulver, Spezies) mit heissem Wasser zu extrahieren und mit dem filtrierten Auszuge die Reaktionen vorzunehmen; oder man dampft die Tinktur oder die fragliche Flüssigkeit ein, versetzt mit Bleioxyd und Wasser, maceriert, fällt aus dem Filtrat gelöstes Blei durch Schwefelwasserstoff und prüft mit Gerbsäure und verdünnter Schwefelsäure etc.

**Digitaliskörper. Digitalin** (*Digitalina*, *Digitalinum*). Diese Bezeichnung umfasst mehrere glykosidische oder alkaloidähnliche, giftige Stoffe der *Digitalis purpurea* (des roten Fingerhuts), welche als Digitalin in den Handel kommen und als Arzneimittel gebraucht werden. Nativelle giebt als Bestandteile in der Digitalis an: Digitalin, Digitalin und eine *substance cristallisée inerte*. Die Blätter enthalten circa 1,2, die Samen 2 Proz. der gedachten Digitalinstoffe. Walz fand Digitalin, Digitalin, Digitalin, Digitalin, Digitalin. Je nach der Art der Abscheidung ist das sogenannte Digitalin ein Gemisch zweier oder mehrerer der genannten und im ganzen wenig gekannten Stoffe. Das Merksche Digitalin giebt mit konzentrierter Salzsäure eine gelbliche, das französische eine grüne Lösung; ersteres ist in Wasser leicht löslich, letzteres schwer löslich, das Nativellesche sogar in kochendem Wasser schwer löslich.

Walz beschreibt sein Digitalin wie folgt: Es bildet eine amorphe, gelbliche, stark bittere, bei 137,5<sup>0</sup> schmelzende und über 200<sup>0</sup> verkohlende Substanz, welche sich in 125 Teilen kaltem und 42 Teilen kochendem Wasser, in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> kaltem und weniger kochendem absolutem Weingeist, in 80 Teilen Chloroform und in 20 000 Teilen kaltem Äther löst. Die Lösungen sind rötlich und werden später bräunlich. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Zucker und Digitalin etc. zersetzt. Digitalin krystallisiert in Warzen oder Körnern, schmeckt in wässriger Lösung bitter, ist in 350 Teilen kochendem Wasser, in 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Teilen Weingeist und in 2000 Teilen Äther löslich. Von konzentrierter Salzsäure und auch von Ammoniakflüssigkeit wird es gelöst, daraus aber durch Wasser wieder gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rotbrauner Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Olivengrün übergeht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Zucker und Digitalin. Über Reaktionen und den Nachweis des Digitalins, eines physikalisch

und chemisch nicht charakterisierten Körpers, lässt sich nichts Bestimmtes sagen. Dragendorff verdanken wir in dieser Beziehung wenigstens einige Notizen. Schon bei den Alkaloiden S. 289, 290 u. ff. ist des Digitalins und seiner Abscheidung aus Gemischen und bei Vergiftungen Erwähnung geschehen; es sei auf diese Notizen an dieser Stelle verwiesen. Nach Dragendorff geht das Digitalin aus saurer Lösung beim Ausschütteln in Petroläther nicht, dagegen aber in Äther und Benzol über (und schliesst sich in dieser Beziehung anderen schwach alkaloidischen Substanzen an). Auch aus saurer und alkalischer Lösung geht es, jedoch nur zum Teil, in Chloroform und Amylalkohol über. Dragendorff sagt in seiner „gerichtlichen chemischen Ermittlung von Giften“: In manchen Fällen wird es möglich sein, aus dem sauren Auszuge den Digitaliskörper mittelst Benzols so rein auszuziehen, dass man ihn an seinen charakteristischen Reaktionen erkennen dürfte, namentlich dann, wenn man zunächst die saure Lösung mit Petroleumäther, hierauf mit Benzol (kalt) ausschüttelt, dadurch einen kleinen Teil des Digitalins mit einer grösseren Anzahl verunreinigender Stoffe fortnimmt und nun, nachdem durch Zusatz von Magnesia der grössere Teil der freien Säure gesättigt ist, mit neuen Mengen warmen Benzols den zurückgebliebenen grösseren Teil der Digitalisstoffe auszieht. Gerade der Teil des käuflichen Digitalins, der mit Benzol, Chloroform etc. ausgeschüttelt werden kann, giebt die Reaktion mit Schwefelsäure und Brom, dagegen wird er durch Salzsäure nicht grün gefärbt.

Nach Homolle wird der wässrige Auszug mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform eingedampft und der verbleibende Rückstand mit Weingeist aufgenommen. Diese weingeistige Lösung (oder der ursprüngliche weingeistige Auszug der Untersuchungssubstanz) wird mit frischgefälltem Bleihydroxyd digeriert, dann filtriert, das Filtrat mit Tierkohle entfärbt, zur Sirupdicke eingedampft, mit Chloroform ausgeschüttelt und letzteres abgedunstet.

Einfach ist es, den Untersuchungsgegenstand mit Wasser oder, besteht er in Contentis, Erbrochenem etc., mit Weingeist zu extrahieren, den weingeistigen Auszug im Wasserbade einzudampfen, dann den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und zu filtrieren. Diese wässrige Lösung oder jener wässrige Auszug wird mit Bleiessig versetzt und nach einigen Stunden filtriert. Das Filtrat teilt man in zwei Teile. In dem einen Teile fällt man das gelöste Blei vorsichtig mittelst verdünnter Schwefelsäure aus, filtriert nach einigen Stunden und nimmt einen Überschuss Schwefelsäure durch Natriumkarbonat weg, vermeidet aber einen Überschuss des Natriumsalzes. Den anderen Teil obigen Filtrats schüttelt man mit Äther oder Chloroform aus. — Die Fällung der Digitalisstoffe mit Gerbsäure, die Digestion des gerbsauren Niederschlages mit Bleioxyd und Extraktion durch Weingeist giebt nur dann

ein befriedigendes Resultat, wenn man es mit einer grossen Menge des Giftes zu thun hat.

Reaktionen auf Digitaliskörper. So wenig die einzelnen Digitaliskörper charakterisiert werden können, mit ebenso geringer Bestimmtheit lassen sich charakteristische Reaktionen dafür angeben. Keine Reaktion erfolgt in mässig verdünnten Lösungen durch Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, Platinchlorid, Mercurichlorid, Pikrinsäure. — Jodjodkalium bewirkt eine vorübergehende Trübung. — Dagegen erzeugen Fällungen: Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid. Die Phosphormolybdänsäurefällung ist weisslich und löst sich in einem starken Überschuss von Ammoniakflüssigkeit mit blaugrüner, nach circa einer halben Stunde in Gelblichgrünlich übergehender Farbe. — Goldchlorid und auch Kaliumbichromat bewirken eine nur nach einiger Zeit eintretende Trübung. Die Goldchloridfällung ist meist krystallinisch. — Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunroter, nach 12—20 Stunden kirschrot werdender Farbe, — ebenso das Erdmannsche Reagens; das — Fröhdesche Reagens löst, schnell durch Orange und Kirschrot in Dunkelbraun übergehend. — Wird die schwefelsaure Digitalinlösung unter einer Glasglocke mit Bromdämpfen in Berührung gebracht, so findet eine violette Färbung statt (Dragendorff). Oder, wird zur Lösung in konzentrierter Schwefelsäure allmählich Bromwasser gesetzt, so tritt hellpurpurne Färbung, welche mehrere Stunden anhält, ein (Otto). (Helleborein giebt nach Marmé im ersteren Falle eine ähnliche Reaktion, im zweiten Falle Delphinin, Solanin u. a.) — Gerbsäure erzeugt eine weissliche Trübung oder käsige Fällung in der neutralen Lösung, welche auf Zusatz von wenig Salzsäure oder Schwefelsäure stärker wird. Diese Trübung erscheint nicht oder ist bedeutend geringer, wenn die Lösung vorher mit Salzsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht war. Der Niederschlag ist auch in einem Überschuss der Gerbsäurelösung löslich.

Da der Leichenbefund keine pathologischen Veränderungen\*) aufweist, welche auf eine Vergiftung mit Digitalisstoffen schliessen lassen, er also keine charakteristischen Kennzeichen der damit stattgefundenen Vergiftung wahrnehmen lässt, der chemische Nachweis gewissermassen schwierig ist, so muss die Beobachtung der Vergiftungssymptome die chemische unterstützen. Aber auch hier bietet sich nicht viel Charakteristisches. Wie es scheint, ist die Wirkung eines jeden der Digitalisstoffe, wenn diese auch als Herzgifte aufgefasst werden müssen, eine modifizierte, und veranlassen auch andere Glykoside, z. B. wie Helleborein, Convallamarin, Antiarin Wirkungen, welche denen der Digitalisstoffe nicht unähnlich sind. Dragendorff spricht dagegen von charakteristischen Digitalinwirkungen und nimmt für dieselben in Anspruch: Verlangsamung der

\*) Angegeben werden: erweiterte Pupillen, blutreiche Gehirnhäute, entzündete Magenschleimhäute.

Herzthätigkeit und Respiration, Störungen im Darmkanal, welche sich bis zur Gastroenteritis steigern können, und Pupillenerweiterung, welche sich meistens nach innerer Anwendung des Digitalins einstellen soll. Da das Digitalin sich so sehr leicht zersetzt, es sich auch im Harn nicht wieder findet, so ist sein Nachweis in den Contentis nach einem Tage der Vergiftung kaum mehr möglich. Im Erbrochenen dürfte es sich leicht auffinden lassen. In dem grosses Aufsehen erregenden Vergiftungsfall des Dr. de la Pommeris konnten Tardieu und Roussin allerdings in den Contentis der Frau de Pauw noch 13 Tage nach dem Tode derselben und in Teilen des Fussbodens, wo Erbrochenes gelegen hatte, das Digitalisgift nachweisen, es hatte aber auch diese Frau wahrscheinlich ungemein viel Digitalin erhalten. Behufs Konstatierung des Digitalinstoffes wurden mit den weingeistigen und wässrigen Auszügen physiologische Versuche angestellt, indem man z. B. Hunden in den Schenkeln Einschnitte machte, in die Wunden wässrige Lösungen jener Auszüge einführte und dann die Wunden zunähte. In allen Fällen konnte die Verminderung des Herzschlages und sonstige Symptome einer Digitalisvergiftung konstatiert werden. Die chemischen Reaktionen bestanden in der Fällung der Gifflösung durch Tannin, in der purpurroten Färbung durch konzentrierte Schwefelsäure und in der Grünfärbung durch konzentrierte Salzsäure.

Zur Ausscheidung und eventuell quantitativen Bestimmung der Digitaliskörper giebt Palm folgendes Verfahren an, welches für die Wertbestimmung der officinellen Digitalisblätter und -präparate von Bedeutung ist. Man erschöpft die Blätter vollkommen mit Wasser (Extrakt, Tinktur etc. können in entsprechender Verdünnung direkt verwendet werden) und entfärbt den so gewonnenen Auszug möglichst vollständig mit Tierkohle. Das Filtrat hiervon wird mit Bleiacetatlösung gefällt, wobei keines der Glykoside ausfällt, und nach Beseitigung des Niederschlages eine Mischung von 12 Teilen Bleiessig mit 1 Teil weingeistiger Ammoniakflüssigkeit zugesetzt. Der dadurch entstehende Niederschlag enthält die Digitalisglykoside neben Bleihydroxyd. Er wird mit Wasser ausgewaschen und, in Wasser zerteilt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Glykoside zum Teil bei dem gebildeten Bleisulfid bleiben. Das Filtrat davon enthält alles „Digitalein“, während der Niederschlag nach dem Trocknen an Chloroform „Digitalin“ und darauf an Alkohol das „Digitin“ abgiebt.

Medizinische Anwendung haben von der *Digitalis purpurea* gefunden: ein Extrakt, eine weingeistige und eine mit Ätherweingeist bereitete Tinktur, hauptsächlich aber das Kraut oder die Blätter, gewöhnlich als Pulver oder im Aufguss. Die Blattnerven der Digitalisblätter bilden — was als Erkennungsmerkmal dient — auf der unteren Seite des Blattes ein stark weissfilzig hervortretendes Adernetz, welches gegen das Licht gehalten dunkel erscheint. Innerhalb der Maschen beobachtet man dann noch ein feineres Adernetz.

**Quercitrin**, Quercimelin, Quercitrinsäure, ein neutrales Glykosid aus der Rinde von *Quercus tinctoria* Mich., dem Quercitron des Handels, bildet, aus Wasser oder Weingeist krystallisiert oder abgeschieden, ein aus mikroskopischen Tafeln bestehendes, chromgelbes Pulver, welches beim Erhitzen bis auf 200° schmilzt und sein Krystallwasser verliert. Es ist geruchlos, in seiner wässrigen oder weingeistigen Lösung etwas bitter schmeckend, in 2500 Teilen kaltem und in 150 Teilen kochendem Wasser, in 25 Teilen absolutem kaltem und in 4 Teilen kochendem Weingeist löslich; reichlich wird es von wässrigen Alkalien und Ammoniakflüssigkeit, auch von heisser Essigsäure gelöst, dagegen ist es in Äther kaum löslich. Es setzt sich beim Erkalten einer Quercitronabkochung ab.

Quercitrin wird aus seiner neutralen Lösung durch Bleiessig fast vollständig ausgefällt; auch Bleizuckerlösung bewirkt eine gelbe Fällung, welche in Essigsäure löslich ist. — Cupriacetat, Stannochlorid bewirken ebenfalls eine Fällung. — Ferrichlorid bewirkt eine dunkelgrüne Färbung. — Auf Gold- und Silberlösung wirkt es reduzierend, auf kalische Kupferlösung jedoch erst beim Erwärmen. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure geht es hauptsächlich in Oxalsäure über. — Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in Quercitrin und Zucker (Isodulcit) gespalten.

Isodulcit krystallisiert in Krystallen, welche zwischen den Zähnen krachen, sich leicht in Wasser und in Weingeist lösen, kalische Kupferlösung reduzieren, aber nicht gährungsfähig sind.

Quercetin, Meletin, Spaltungsprodukt des Quercitrins, Rutins, Rhamnetins, Thujins, wird auch fertig gebildet im Pflanzenreich angetroffen, wie im Fisetholz (Kernholz von *Rhus Continus* L.), den Persischen Gelbbeeren (Avignonkörnern), den Beeren von *Hippophaë rhamnoides* L., der Stammrinde des Apfelbaums, den grünen Teilen der *Calluna vulgaris* Salisb., den Blättern und Blüten der Rosskastanie, den Blüten des Hartriegels (*Cornus mascula* L.) etc. Es bildet ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches, bis auf 250° erhitzt, ohne Zersetzung schmilzt, bei höherer Temperatur aber teils sublimiert, teils verkohlt. Es ist geruchlos und in Lösung schwach bitterlich schmeckend. In kaltem Wasser ist es fast gar nicht, in heissem Wasser wenig und mit gelber Farbe löslich. Verdünnte Ätzalkalien und Ammoniakflüssigkeit lösen es mit goldgelber Farbe. Essigsäure löst es in der Wärme reichlich. — Bleizucker fällt es aus weingeistiger Lösung mit ziegelroter Farbe. — Ferrichlorid bewirkt eine dunkelgrüne Färbung, welche in der Wärme in Dunkelrot übergeht. — Verdünnte Mineralsäuren zersetzen es nicht. — Auf Gold-, Silber- und kalische Kupferlösung wirkt es in der Wärme reduzierend.

**Cyclamin**, Arthanitin, ein giftiges Glykosid, welches in den Knollen des Saubrods (*Cyclamen Europaeum* L.), wahrscheinlich auch in

geringer Menge in den Wurzeln von *Primula veris* L., *Anagallis arvensis* L. und *Limosella aquatica* L. angetroffen wird. Vergiftungsfälle mit tödlichem Ausgange scheinen noch nicht vorgekommen zu sein. Das Cyclamin bildet eine zerreibliche, weisse, amorphe, äusserst scharf schmeckende, geruchlose, neutrale Substanz, welche in feuchter Luft oder mit Wasser angefeuchtet aufquillt und sich dann leicht in Wasser löst. Die Lösung soll schwach fluorescieren, beim Schütteln stark schäumen und bis auf 70° erhitzt, infolge sich abscheidenden koagulierten Cyclamins trübe werden. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es zuerst mit gelber, dann dauernd violetter Farbe. — Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht spaltet es sich in Zucker und Cyclamiretin, welches sich in Gestalt eines weissen, körnigen, harzartigen Niederschlages abscheidet, in Wasser und Äther kaum, in Weingeist leichter löslich ist. Emulsin bewirkt bei 30—35° eine ähnliche Spaltung. — Bleizucker, Silbernitrat und auch Cuprisulfat erzeugen in der Cyclaminlösung Niederschläge.

Die Wirkung der Knollen des *Cyclamen Europaeum* ist eine heftig reizende. 4—5 g derselben bewirken Erbrechen und Durchfall und es soll eine grössere Menge Entzündung der Darmwege, kalte Schweisse, Ohrenklingen, Schwindel, Krämpfe, heftiges, blutiges Erbrechen, blutige Stuhlgänge und selbst den Tod herbeiführen können. Durch Rösten verlieren die Knollen ihre Schärfe und Giftigkeit und dienen wegen ihres Stärkemehl- und Zuckergehaltes den Tartaren als Nahrungsmittel. Behufs des Nachweises wird mit 75proz. Weingeist in der Wärme extrahiert, der Auszug auf zwei Drittel seines Volums abgedampft, nach dem Erkalten filtriert und nun das Filtrat über konzentrierter Schwefelsäure bei gelinder Wärme bis auf einen geringen flüssigen Rückstand abgedunstet, dann kalt gestellt, das pulvrig abgeschiedene Cyclamin in Weingeist gelöst, mit kalkfreier tierischer Kohle geschüttelt und das Filtrat wiederum über konzentrierter Schwefelsäure abgedunstet.

**Daphnin**, ein alkaloidischer, nach Zwenger glykosidischer Bitterstoff der Rinde und anderer Teile mehrerer Seidelbastarten, wie von *Daphne Mexereum*, *D. Laureola*, *D. alpina*, *D. Gnidium* etc. Es bildet farblose, kleine, säulenförmige oder nadelförmige Krystalle, welche 8 Äq. Wasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Bei 200° schmelzen sie und erstarren zu einer krystallinischen Masse. Über den Schmelzpunkt erhitzt liefert es ein Sublimat (Daphnetin). Der Geschmack ist schwach bitter, hinterher herb. Es ist in kaltem Wasser wenig, in kaltem Weingeist noch weniger, in heissem Wasser und Weingeist leicht, gar nicht in Äther löslich. Erwärmete Essigsäure löst es ebenfalls leicht; die Lösungen der Hydroxyde und Karbonate der fixen Alkalien lösen es mit goldgelber Farbe. — Mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt zerfällt

es in Zucker und Daphnetin. Emulsin und auch Hefe bewirken eine ähnliche Spaltung. — Kalte Salpetersäure färbt es rot. — Ferrichlorid färbt die Lösung blau, in der Wärme gelb und scheidet beim Kochen einen dunkelgelben Niederschlag ab. — Bleiacetat-lösung bewirkt keine Veränderung, Bleiessig färbt die Lösung gelb und beim Kochen scheidet eine gelbe Verbindung von Daphnin mit Bleioxyd ab. — Kalische Kupferlösung wird nur schwer reduziert.

Daphnetin krystallisiert in gelblichen oder farblosen Prismen, welche schon unter einer Temperatur von 250° schmelzen und sublimieren, beim Erwärmen schwach nach Cumarin riechen, etwas sauer reagieren, herb schmecken, kaum löslich in Äther sind und sich schwer in kaltem Wasser und Weingeist, darin leicht aber in der Wärme lösen. Die wässrige Lösung ist von gelber Farbe.

Seidelbast, Kellerhals. Die Daphnearten sind weniger giftig durch das darin vorhandene Daphnin, als vielmehr durch einen äusserst scharfen, blasenziehenden, dunkelgrünen, fettig-harzigen, in Weingeist, Äther und Ölen löslichen Stoff, fast ohne Geruch, aber von brennend-scharfem Geschmack. Symptome der Vergiftung sind heftiges Brennen oder Entzündung der Mundhöhle und des Schlundes, heftiges Erbrechen, Diarrhöe (Papillenerweiterung), Krämpfe, Betäubung, welche mit dem Tode endigen können. Todesfälle bei Kindern infolge des Genusses der Früchte des Seidelbastes sind häufig vorgekommen. Diese Früchte sind Beeren (bei *Daphne Mezereum* scharlachrot, bei *D. Laureola* schwarz), innen gelblich, saftig, mit einem spitzen, nüsschenförmigen Samenkern, welcher jenes scharfe Öl enthält. Die Früchte von *Daphne Gnidium* waren als Kellerhalskörner oder Bergpfeffer (*Fructus Coccognidii*) früher officinell. Die Rinde, *Cortex Mezerei* ist noch officinell. Letztere soll, wie die Früchte, mitunter zur Verschärfung des Essigs Anwendung finden, auch vom gewöhnlichen Manne als Purgativum und Diureticum, selbst verbrecherisch als Abortivum (!) benutzt werden. Die Wirkung ist verschieden und zu einer Vergiftung mit tödlichem Ausgange gehören 10 bis 30 frische Beeren, 2—4 g der getrockneten, gepulverten Beeren, 4—8 g der trocknen Rinde. Gegenmittel sind Ölemulsionen, Eigelb, Opium. Der Leichenbefund ergibt gewöhnlich eine Entzündung der Verdauungswege. Die Früchte des Kellerhalses sind unter Purgierkörner (S. 334) eingehender behandelt.

Der Nachweis des Daphnegiftes in den Contentis wird infolge der Hyperemesis und Hypercatharsis stets schwer fallen, eher in dem Erbrochenen möglich sein, leichter in etwa vorhandenen Teilen des Vegetabils.

Die wässrige Abkochung giebt fast mit allen Reagentien auf Alkaloide Reaktionen. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure erzeugen einen hellbräunlichen, flockigen, in Weingeist löslichen Niederschlag; — Pikrinsäure nach und nach eine schwache Trübung; — Kalium-

bichromat einen kaffeebraunen, — Ferrichlorid einen schwarzgrauen, in Weingeist nicht löslichen, — Cuprisulfat einen braungrünlichen, — Jodjodkalium einen braungelblichen, — Natriumphosphormolybdänat einen graugrünen Niederschlag. Sämtliche Niederschläge sind erheblich und setzen sich gut ab. — Kaliumcadmiumjodid und Kaliumquecksilberjodid erzeugen Niederschläge, welche sich schwer absetzen, — ebenso Bromwasser. — Lässt man konzentrierte Schwefelsäure sanft in eine Schicht der Abkochung einfließen, so dass sie sich am Grunde sammelt, so findet hier starke Bräunung statt und die darüber stehende Flüssigkeit enthält einen flockigen Niederschlag. — Gerbsäure fällt nicht.

Der weingeistige Auszug des Untersuchungsgegenstandes wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, und der Ätherauszug abgedunstet. Dieser hinterlässt eine wenig schmierige, harzartige, scharfschmeckende Substanz (den scharfen Stoff), welche sich nur zum geringen Teile in Ammoniakflüssigkeit löst. Die Flüssigkeit, welche mit Äther ausgeschüttelt war, durch Abdampfen von Äther befreit und mit Wasser verdünnt und filtriert ist, giebt mit den oben erwähnten Reagentien weniger deutliche Reaktionen.

**Convolvulin** (Mayers), Buchners Jalapin, Kaysers Rho-deoretin, ist ein Glykosid aus den ächten Jalapenknollen *Tubera Jalapae*, von *Convolvulus Purga Wend.*, und bildet circa 90 Prozent des officinellen Jalapenharzes, *Resina Jalapae*, oder den Teil dieses Harzes, welcher in Äther oder Chloroform nicht löslich ist. Es bildet den wirksamen Bestandteil des Jalapenharzes. Im reinen Zustande stellt es eine farblose, in dünnen Schichten durchscheinende, ausgetrocknet eine spröde, bei 140° erweichende, bei 150° zu einer gelblichen Flüssigkeit schmelzende, geruch- und geschmacklose Substanz dar, deren weingeistige Lösung Lackmuspapier rötet. In Wasser ist es kaum, in Weingeist sehr leicht, in Äther gar nicht löslich, ebenso ist es unlöslich in Benzol, Petroleumäther, kaum löslich in Chloroform. Von Amylalkohol wird es schwer, von Schwefelkohlenstoff kaum gelöst. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es allmählich mit amaranthroter Farbe. — Mit Salzsäure eingedampft, hinterlässt es einen grauen Rückstand, welcher sich mit konzentrierter Schwefelsäure kirschrot färbt. — Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die weingeistige Lösung wird es in Convolvulinol und Zucker gespalten. — Es löst sich in Ätzalkalilösung, wird aber aus dieser Lösung durch Säuren nicht gefällt, weil es dann in die in Wasser lösliche Convolvulinsäure verwandelt ist. Convolvulin und Convolvulinsäure, mit verdünnten Mineralsäuren erwärmt, spalten sich in Convolvulinol und Zucker. — Weingeistige Convolvulinlösung giebt mit Silbernitrat einen sich nicht ballenden, in Ammoniakflüssigkeit löslichen, in Salpetersäure unlöslichen, am Lichte sich bald schwärzenden Niederschlag.

Convolvulinsäure bildet eine weisse, hygroskopische, bei 110°

schmelzende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche, in Äther nicht lösliche Substanz.

Durch die Unlöslichkeit in Äther und teilweise in Chloroform unterscheidet sich das Convolvulin hinreichend vom Jalapin und der Cambogiasäure (Gummiguttgelb), durch seine Unlöslichkeit in Benzol und Petroleumäther von dem Koloquintenharze (Colocynthin), dem Elaterin, dem Lärchenschwammharz (welches in warmem Benzol löslich ist). Myrrharz ist in Schwefelkohlenstoff leichter löslich und Aloëharz in Alkalikarbonatlösung löslich. Durch diese verschiedene Löslichkeit und Nichtlöslichkeit des Convolvulins in den verschiedenen Lösungsmitteln ist eine Trennung von den genannten Harzen und Substanzen, von welchen es in Arzneien zuweilen begleitet ist, leicht ausführbar. Vergl. unter „Drastisch wirkende Harze, Gummiharze und einige andere ähnlich wirkende Stoffe“ weiter unten.

Jalapenharz, *Resina Jalapae*, das mittelst Weingeist aus den Knollen von *Convolvulus Purga Wend.* extrahierte und mit kochendem Wasser von färbenden Extraktanteilen befreite Harz. Es bildet, wie es im Handel vorkommt, ein trocknes, gelbbraunes, auf dem Bruche glänzendes, zerreibliches, in Weingeist völlig lösliches, in kleinen Gaben stark purgierend wirkendes Harz. Verfälscht kommt es vor mit dem Harze der Stengeljalape (*Stipites Jalapae*), Guajakharz, Lärchenschwammharz, Aloëharz etc. Das zu Pulver zerriebene Jalapenharz darf an Äther oder an erwärmtes Chloroform (welche möglichst weingeistfrei sein müssen) nicht mehr als höchstens 10 Proz. (Para-Rhodeoretin) abgeben. Löst sich hierin mehr, so deutet dies auf Lärchenschwammharz, Guajakharz, Colophon, Sennaharz, Tolubalsamharz. Der in Äther oder Chloroform nicht lösliche Teil des Jalapenharzes giebt beim Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung nichts an diese ab. Was von dieser Flüssigkeit gelöst wird, kann sein: Aloëharz, Guajakharz, Colophon, Koloquintenharz. Kohlmann fand das spezifische Gewicht des echten Jalapenharzes zu 1,146 und das Harz aus *Convolvulus Orizabensis* zu 1,047. Ersteres Harz muss also in einer kalten Lösung aus 32 Teilen Zucker und 68 Teilen Wasser untersinken. (S. auch folg. S.)

Jalapenknollen, *Tubera Jalapae*. Von dem Pulver aus echten Knollen von *Convolvulus Purga Wend.* wird gefordert, dass es mindestens 10 Proz. Harz enthalte. Man erwärmt 10 g desselben mit circa 20 g 90proz. Weingeist bis zum Aufkochen, bringt das Ganze in einen kleinen Deplaziertrichter und deplaziert mit warmem Weingeist. Der in einem tarierten Schälchen eingedampfte Auszug wird mit heissem Wasser ausgeknetet und gewaschen und dann in demselben Schälchen getrocknet und gewogen. Dann wird er zerstückelt und mit Äther oder warmen Chloroform behandelt, um eine Verfälschung mit dem Pulver

der Stengeljalape (vergl. unter Jalapenharz) zu erforschen. Aus dem Harze der echten Wurzel werden höchstens 7—10 Proz., aus dem Harze der Stengeljalape 20—23 Proz. gelöst. (S. auch folg. Art.)

Jalape, Jalapenwurzel. Jalapenharz. Jalapenwurzeln werden die Knollen der in Mexiko heimischen *Ipomoea Purga* Wend. genannt. Unter dem Namen „*Tubera Jalapae*“ sind sie, wie auch das daraus dargestellte Harz, Jalapenharz, *Resina Jalapae*, officinell. (S. auch vor. S.) Die Jalapenwurzel enthält in 100 Teilen 9—12 Proz. Harz, 15—20 Zucker, 10—15 Teile extractive Bestandteile, 10—15 Teile Stärkemehl. Die Stärkemehlkörner lassen sich mit dem Mikroskop als excentrisch geschichtete, einfache oder zusammengesetzte Körner von sehr verschiedener Grösse erkennen. Das Harz ist in dem wässrigen Auszuge der Jalape, selbst wenn derselbe auch konzentriert ist, nicht löslich. Zum Nachweise der Jalape oder des Jalapenharzes wird die Substanz mit 90proz. Weingeist extrahiert und der eingedickte weingeistige Auszug mit warmem Wasser behandelt, welches Zucker und Extraktivstoff löst und das Harz zurücklässt.

Das Jalapenharz besteht aus zwei verschiedenen Harzen, nämlich 90—93 Proz. Convolvulin, 7—10 Proz. Jalapin. Das Verhalten beider Harze ist oben S. 313 und 314 angegeben. Trocknet man das Harz und behandelt es mit Chloroform oder Äther, so wird das Jalapin gelöst, das Convolvulin bleibt ungelöst. Enthalten Chloroform oder Äther Weingeist, so wird auch etwas Convolvulin gelöst; andererseits ist Convolvulin in einer Lösung von Jalapin in Chloroform oder Äther etwas löslich.

Das Convolvulin ist nicht oder nur in Spuren löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther (Gummiguttgelb, Sennaharz, Scammoniumharz, Jalapin, Myrrhenharz werden leicht, Guajakharz und Lärchenschwammharz zum grössten Teile von Äther gelöst). Die Unlöslichkeit in Äther und Chloroform teilt das Convolvulin mit dem Harze der Aloë und der Koloquinten.

Das Convolvulin löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit amaranthroter, nach 10—15 Minuten in Braun übergehender Farbe. Zerrieben und mit Salzsäure betropft, im Wasserbade eingetrocknet, erhält man einen Rückstand, welcher sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure zuerst mit kirschroter, später in Braun übergehender Farbe löst. Die weingeistige Lösung des Convolvulins wird nur von Silberlösung gefällt. — Durch seine Unlöslichkeit in heisser wässriger Natriumkarbonatlösung unterscheidet es sich von Aloëharz, Koloquintenharz, Gummiguttgelb, Guajakharz; es teilt aber diese Unlöslichkeit mit dem Jalapin (Scammoniumharz), Myrrharz, Tolubalsam, und zum grössten Teile mit dem Agaricumharz. Die in der Wärme bewirkte Lösung des Convolvulins in verdünnter Ätzkalilauge erleidet durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure keine Fällung,

höchstens eine Trübung. Diese Lösungsverhältnisse und die Reaktionen des Convolvulins sind ausreichend, um das Jalapenharz aus Gemischen zu trennen und zu erkennen. (Vergl. auch unter Aloë).

Das Jalapenharz des Handels bildet eine spröde, graubraune, auf dem Bruche harzglänzende und gelbbraune, undurchsichtige, stark kratzend und bitterlich schmeckende, geruchlose Masse. Ein mit dem Harze von Jalapenstengeln verfälschtes Jalapenharz wird an Äther oder Chloroform mehr als 10 Proz. Lösliches abgeben, ohne im übrigen in heisser wässriger Natriumkarbonatlösung löslich zu sein, und, in Ätzkali gelöst, auf Zusatz von Säure einen Niederschlag zu geben.

Tödliche Wirkungen durch den Gebrauch der Jalape und des Jalapenharzes scheint man bei Menschen noch nicht beobachtet zu haben. Eine drastisch wirkende Dosis Jalape bewegt sich zwischen 1 und 3 g, eine solche Dosis des Jalapenharzes zwischen 0,2 und 0,6 g. Eine häufigere Aufgabe wird es sein, eine Verfälschung des Jalapenpulvers mit dem Pulver der Stengeljalape oder eine Verfälschung des Jalapenharzes mit dem Harze der Stengeljalape nachzuweisen, oder das Harz in Pillen, die als Geheimmittel verkauft werden, zu erforschen. Im übrigen nehmen die Geheimmittelschwindler selten das Jalapenharz, greifen vielmehr zu den billigeren Drasticis, wie Aloë, Gutti. (Vergleiche dort).

**Jalapin**, Pararhodeoretin, Kayzers Scammonin, ist ein Glykosid in den Jalapenstengeln (von *Convolvulus Orixabensis* L.) und dem Scammonium (dem eingetrockneten Milchsafte von *Convolvulus Scammonia* L.). Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Convolvulin (siehe dasselbe) sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Löslichkeit in Chloroform und Äther. In Amylalkohol ist es leichtlöslich, schwerer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Benzol, nicht löslich in Petroleumäther. Silbernitrat erzeugt in der weingeistigen Lösung einen zusammenballenden und nur im Lichte sich langsam schwärzenden Niederschlag.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Jalapin aus den Jalapenstengeln in Jalapinol und Zucker, das aus dem Scammonium in Jalapinolsäure und Zucker. Jalapinol bildet eine weisse, krystallinische, kratzend schmeckende, schwach saure, nicht in Wasser, leicht in Äther und Weingeist lösliche Substanz, welche sich beim Lösen in Alkalilösungen in Jalapinsäure verwandelt. — Jalapin, in ätzenden Alkalilösungen oder Ammoniak gelöst, oder mit Alkalikarbonatlösung gekocht, verwandelt sich ebenfalls in Jalapinsäure, eine amorphe, saure, kratzend und süsslich schmeckende, in Wasser und Weingeist leicht, schwer in Äther lösliche Substanz.

**Turpethin** ist ein Glykosid aus der Turpethwurzel (von *Ipomoea Turpethum* R. Br.). Es bildet eine braungelbe, bei 183° schmelzende,

geruchlose, allmählich scharf und bitterlich schmeckende, harzartige Substanz, unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Weingeist, Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit anfangs roter Farbe. — Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in Turpetholsäure und Zucker. Diese Säure krystallisiert aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen Krystallen, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht, in Äther schwer löslich sind. Turpethin verwandelt sich beim Auflösen in Ätzkalilauge in Turpethsäure, eine gelbe, amorphe, bitter schmeckende, saure, in Wasser lösliche Substanz.

**Aloë.** Es ist dies der eingedampfte Saft einiger Aloëarten, der in verschiedenen Sorten in den Handel kommt. In Deutschland ist die beliebteste die sogenannte Kap-Aloë, *Aloë lucida*. Seltene Sorten sind Leberaloë, Barbadosaloë, welche in England und Amerika häufige Anwendung finden. Die hier folgenden Notizen beziehen sich hauptsächlich auf die Kapaloë, lassen sich aber mehr oder weniger auch auf andere Aloësorten anwenden.

Der Geschmack ist stark bitter, der Geruch eigentümlich.

Die Aloë giebt, mit einem Vielfachen kalten Wassers angerührt, eine trübe, milchig-gelbe Flüssigkeit. Mit dem doppelten Gewicht kochendem Wasser liefert sie eine vollkommen klare Lösung, aus der sich beim Erkalten etwa 50 Proz. harzartige Bestandteile wieder abscheiden. Das Filtrat ist klar und gelb. Sie ist in Weingeist fast vollständig mit braunroter Farbe, in Äther zu einem geringen Teile mit citrongelber Farbe, in Chloroform (wenn weingeistfrei) nicht löslich. Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Terpentinöl lösen geringe Spuren. Alkalische Flüssigkeiten lösen vollständig mit dunkelroter Farbe.

Die Aloë besteht aus einem in Wasser löslichen und einem in Wasser unlöslichen, in Weingeist leicht löslichen Stoff. Der erstere Stoff, den wir „Extraktivstoff“ nennen wollen, enthält die drastisch wirkenden Bestandteile der Aloë; der andere, gewöhnlich mit Aloëharz bezeichnete Stoff, ist kaum von abführender Wirkung. — Die wässrige Lösung des extraktiven Teiles der Aloë reagiert schwach sauer und hat die Eigenschaft, je nach ihrer Konzentration und Temperatur mehr oder weniger von dem Aloëharz zu lösen. Daher kommt es, dass der wässrige, filtrierte Auszug auf Zusatz weniger Tropfen Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit sich pomeranzengelb trübt und beim Erwärmen wieder klar wird. Die Reaktionen, welche auf Zusatz saurer oder neutraler wässriger Reagentien eintreten, sind nur Folge dieser Trübungen und daher scheinbare Reaktionen; — Bleiacetatlösung jedoch erzeugt anfangs eine käsige, bald klebrig zusammenballende Fällung. — Die filtrierte wässrige Lösung des Aloëextraktes färbt sich auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, dünner Ätzkalilauge oder Natriumkarbonatlösung ohne Trübung dunkelgelblichrot oder rubinrot und, mit circa einem halben bis gleichen Volum Salpetersäure von

1,4—1,5 spezifischem Gewicht geschüttelt, färbt sie sich anfangs braun später dunkelgrasgrün. Erhitzt man dann, bis die Salpetersäure sichtbar einwirkt, und überlässt die Flüssigkeit sich selbst, so ist sie nach beendigter Reaktion dunkelrotbraun oder dunkelgelbrot und wird auf reichlichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelbrot getrübt. Der dadurch entstehende Niederschlag setzt sich ziegelrot ab und die darüberstehende Flüssigkeit ist gelbrot bis rot. — Die wässrige Lösung des Aloëextraktes giebt auch in starker Verdünnung mit Phosphormolybdänsäure einen blassgelben, käsigen Niederschlag, der in Weingeist löslich ist und sich nach dem Vermischen mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuss zu einer olivengrünen Flüssigkeit löst. — Mit wässriger oder nur (schwachweingeistiger) Gerbsäurelösung giebt sie einen starken, in Weingeist löslichen Niederschlag, welcher bald harzig zusammengeht und sich an die Gefässwandung ansetzt, beim Erhitzen sich wieder auflöst und dann beim Erkalten wiederum, aber nicht harzig abscheidet. — Die wässrige Aloëextraktlösung entwickelt beim Eindampfen den eigentümlichen Aloëgeruch, der auf Zusatz von Natriumkarbonat kräftiger hervortritt. — Ferrichlorid färbt dieselbe schwarz.

Wird die filtrierte wässrige Aloëextraktlösung längere Zeit (1 Stunde) mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht (nach Hlasiwetz) Paracumarsäure, welche in Wasser wenig löslich ist und mit bis zur Farblosigkeit verdünnter Ferrichloridlösung eine dunkelgoldbraune Lösung giebt. Man fällt die Aloëlösung mit Bleiacetat aus, lässt absetzen, filtriert, fällt aus dem Filtrat mittelst starken Überschusses von verdünnter Schwefelsäure gelöstes Blei, filtriert und kocht das Filtrat circa 50—70 Minuten. Nach dem Erkalten schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Äther aus, trocknet die Ätherlösung ein, löst den Rückstand (unreine Paracumarsäure) in wenig kochendem Wasser und stellt beiseite. Letzteres wiederholt man nochmals, wenn die Säure noch zu gefärbt wäre. Die Kryställchen löst man in Weingeist und prüft mit der stark verdünnten Ferrichloridlösung.

Das Aloëharz, der nach dem Behandeln der Aloë oder des eingetrockneten weingeistigen Aloëauszuges mit einem Vielfachen Wasser verbleibende harzartige Rückstand, ist, so lange es Wasser enthält, braungelb, dickflüssig und schmierig, nach dem Austrocknen braun oder braungrün, in dünnen Splittern braunrot durchscheinend. Das von Extraktivstoff freie Aloëharz ist unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, dagegen löslich in Weingeist (mit braungelber Farbe), kalter und warmer Natriumkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit, verdünnter Ätzkalilauge (mit bräunlich roter oder rubinroter Farbe), etwas in kochender konzentrierter Zuckerlösung (beim Erkalten trübt sich die Lösung), leicht in kochendem Glycerin (welche Lösung beim Erkalten sich wenig, nach mehreren Stunden stärker trübt), endlich in nicht zu verdünnten wässrigen Lösungen des Aloëextraktes.

Trennung des Aloëharzes von anderen Harzen. Das Verhalten des Aloëharzes gegen Lösungsmittel ist immerhin ein charakteristisches und es lässt sich die Trennung desselben von anderen Harzen leicht bewerkstelligen. Das Gemisch, worin die Aloë nachzuweisen ist, wird, wenn flüssig, eingedickt, wenn trocken, direkt mit wasserfreiem Weingeist extrahiert, der weingeistige Auszug im Wasserbade eingedampft und mit einer 50—100fachen Menge kaltem Wasser behandelt, um damit die durch Weingeist extrahierten, aber in Wasser löslichen Stoffe zu sammeln. Der im Wasser unlösliche Rückstand ist das Aloëharz oder ein Gemisch aus verschiedenen Harzen. Mittelst weingeistfreien Chloroforms lässt sich Agaricumharz, Jalapin, Scammoniumharz, Sennaharz, Tolubalsam, Myrraharz, Guajakharz daraus ausziehen und zwar durch längere Maceration oder durch eine Digestion bei circa 30° C. — Im ungelösten Rückstande können vorhanden sein: Aloëharz, Convolvulin (Jalapenharz, vergl. S. 314), Koloquintenharz. Zur Scheidung dieser Harze übergiesst man den Rückstand mit wenig konzentrierter Natriumkarbonatlösung und digeriert einige Stunden, erhitzt dann bis zum Aufkochen, giesst die klare Lösung ab und dafür eine neue Portion Natriumkarbonatlösung auf und digeriert und kocht wieder; dies muss so oft geschehen, bis die Sodalösung nicht mehr wesentlich färbt. Dieselbe löst das Aloëharz und Koloquintenharz; Convolvulin (Jalapenharz) bleibt ungelöst. Das Aloëharz wird von dem Koloquintenharz durch längere Maceration (ohne Wärmeanwendung) mit nicht zu konzentrierter Natriumkarbonatlösung, welche das Aloëharz löst, getrennt. Jene durch Erwärmen und Kochen gewonnene Lösung der Harze in Natriumkarbonatlösung lässt man entweder einen Tag kalt stehen, damit sich das Koloquintenharz abscheidet; oder man dampft die Lösung zur Trockene ein, entzieht dem Rückstande die Harze mit Weingeist, trocknet den Weingeistauszug ein und behandelt den Trockenrückstand aus dieser weingeistigen Lösung mit kalter Natriumkarbonatlösung.

Aloë kann nicht gerade als starkes Gift angesehen werden, doch sind Fälle bekannt, dass sie in starken Dosen (8—15 g) infolge bewirkter Hypercatharsis bei schwachen Personen unter Konvulsionen einen letalen Ausgang herbeiführte. Ein Pferd mittlerer Grösse, welchem 50 g Aloë auf einmal beigebracht waren, sah man infolge davon verenden. Jedenfalls ist die Aloë ein der Gesundheit äusserst schädliches Mittel bei starkem oder längerem Gebrauch, während es in sehr kleinen Dosen ein Mittel bleibt, das der Arzt kaum entbehren kann. In starken Dosen (10 g) kann sie leicht in den ersten Monaten der Schwangerschaft Abortus bewirken, ja selbst Krankheitserscheinungen mit letalem Ausgange sollen schon vorgekommen sein. Da der Tod gewöhnlich nicht rasch erfolgt, so entgehen solche Vergiftungsfälle der allgemeinen Kenntnis. Mehrere Vergiftungen schwerer Art sind durch den Genuss des aloëhaltigen Daubitzschen Kräuterlikörs vorgekommen, keiner derselben kam jedoch

zu einem gerichtlichen Austrage, weil die Ärzte die Aloë nicht als Gift zu betrachten pflegen. Eine Substanz, welche in Mengen von 10 g bei schwächlichen Personen den Tod herbeiführen kann, wäre immer in die Klasse giftiger Körper zu reihen.

Der Nachweis der Aloë in Vergiftungsfällen wird möglich sein, wenn man die Contenta und inneren Darmwände, ferner die Dejekte mit Weingeist extrahiert, den Weingeistauszug eindampft und den hieraus gewonnenen Rückstand, wie oben angegeben ist, zuerst mit Wasser behandelt, und mit dem wässrigen Auszuge und dem Harze die obengenannten Reaktionen vornimmt. Bei Aloëextrakt fallen selbstverständlich die Reaktionen des Harzes negativ aus. — Der Vollständigkeit halber mag hier ein von Sonnenschein in dessen „Handbuch der gerichtlichen Chemie“ angegebenes Verfahren des Nachweises der Aloë noch Platz finden. Dieses Verfahren beruht in der Darstellung der Chrysaminsäure, einer Nitroverbindung, die in der Weise erhalten wird, dass man die Aloë mit ihrem 8fachen Gewichte starker Salpetersäure in einem geräumigen Gefässe gelinde erwärmt, nach eingetretener Gasentwicklung vom Feuer nimmt und nach dem Erkalten die überschüssige Säure durch Destillation aus einer Retorte entfernt. Der hierbei verbleibende Rückstand wird noch einmal mit 3—4 Teilen starker Salpetersäure destilliert. Aus dem Rückstande fällt Wasser ein Gemisch von Aloëtin- und Chrysaminsäure, die gebildete Oxal- und Pikrinsäure bleiben in Lösung. Das Gemenge der erwähnten gefällten Säuren wird in einem Mörser mit Kaliumkarbonat und Wasser zerrieben, die gallertartige Masse auf einem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, dann in einer grossen Menge siedenden Wassers gelöst, aus welchem das chrysaminsäure Kalium in goldgelben Blättchen krystallisiert. Dieses Salz wird nun in der kochenden wässrigen Lösung durch Salpetersäure zersetzt und die ausgeschiedene Chrysaminsäure so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr gelb, sondern purpurfarben erscheint. Die Chrysaminsäure ist ein gelbes, meist amorphes, zuweilen auch ein krystallinisches Pulver, welches beim langsamen Erhitzen unter Bildung gelber Dämpfe schmilzt, beim raschen Erhitzen verpufft, bitter schmeckt, sich wenig in kaltem Wasser löst, in kochendem mit Purpurfarbe löslich ist, sich auch leicht in Weingeist und Äther löst. Sie ist beständig, da sie mit verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung gekocht werden kann; kochende starke Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure, konzentrierte Schwefelsäure unter Entwicklung von Salpetrigsäure, Schwefligsäure, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in eine in Wasser unlösliche violette Substanz, von Mulder Chryjodin genannt. Die Alkalihydroxyde und -karbonate lösen die Chrysaminsäure unter Zersetzung mit schwarzbrauner Farbe auf. Reduzierende Substanzen verwandeln die Säure in Hydrochrysamid; Ammoniumsulfid färbt dieselbe in der Kälte violett, beim Erwärmen indigblau; wenn

man Schwefeldioxyd durch die ammoniakalische Lösung leitet, so färbt sich diese zuerst violett, dann braun. Die Salze dieser Säure krystallisieren meistens in Nadeln oder Schuppen, welche einen goldgrünen Metallglanz besitzen, in Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen verpuffen. Charakteristisch für die Erkennung ist das Verhalten gegen Baryumsalzlösung, welche einen dunkelvioletten, ebenfalls in Wasser unlöslichen Niederschlag giebt.

**Gutti, Gummigutt** (*Gummi-resina, Gutti*) ist der eingetrocknete Milchsaft von der, im südlichen Asien heimischen *Garcinia Morcella*. Es kommt in verschiedener Form in den Handel, in unregelmässigen Stücken, walzenförmigen Stäben, Kuchen, in Bambusrohr gefüllt etc. Im Ganzen ist die Farbe ein grünliches, bräunliches oder schmutziges Gelb, auf dem Bruche ein Braungelb. Auf dem Bruche glänzt es, in dünnen Splittern ist es meist durchscheinend. Das Pulver ist schön hochgelb und giebt mit dem doppelten Gewicht Wasser eine schön gelbe, brennend schmeckende Emulsion, die auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit klar wird und eine feuerrote, später braune Farbe annimmt. Beim Übersättigen dieser Lösung mittelst Salzsäure scheiden sich gelbe Flocken ab. Gutti ist ein Gummiharz, es besteht aus 55 bis 70 Proz. Gambogialharz (Gambogiasäure oder Gummiguttgelb), 15 bis 25 Proz. Arabin, 5—10 Proz. Stärkemehl, 5—10 Proz. Feuchtigkeit. Gummigutt wird teils als Arzneisubstanz, am meisten aber als gelbe Wasserfarbe und zur Darstellung gelber Lacke angewendet. Als Drasticum werden 0,2—0,6 g gegeben, grössere Dosen haben neben der drastischen noch eine Erbrechen erregende Wirkung. Kinder können durch 1,0—2,0 g, Erwachsene durch 3,0—4,0 g, Schafe durch 5,0—10,0 g, Pferde durch 20,0—30,0 g, Rinder durch 50,0—80,0 g vergiftet und getötet werden. Der Tod erfolgt gewöhnlich infolge Hyperemesis, Hypercatharsis und Entzündung der Verdauungswege. Gegengift sind anfangs Brechmittel, dann schleimige Getränke mit mehr oder weniger gerbstoffhaltigen Substanzen.

Gutti ist an und für sich geruchlos, jedoch entwickelt es beim Erwärmen einen eigentümlichen Geruch. Der Speichel wird anfangs davon gelb gefärbt, auch das anfangs Erbrochene ist mehr oder weniger grünlichgelb.

Chloroform, Äther oder Schwefelkohlenstoff lösen aus dem Gutti das Guttiharz, auch Gambogialharz, Gambogiasäure, Gummiguttgelb genannt, und lassen das Arabin und Stärkemehl ungelöst zurück. Wird der Chloroform- oder Ätherauszug abgedunstet, so hinterbleibt das Harz in Gestalt einer mehr oder weniger gelb-roten, geruch- und geschmacklosen, sauer reagierenden, zerrieben ein schön gelbes Pulver bildenden Masse, welche in Wasser unlöslich ist, sich dagegen leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ammoniakflüssigkeit,

kochender Natriumkarbonatlösung\*) auflöst. Das aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure ausgeschiedene hellgelbe Harz schmilzt beim Kochen in der Flüssigkeit zu einem gelben, auf der Flüssigkeit schwimmenden, undurchsichtigen Kuchen, den man in der Wärme des Wasserbades austrocknen und wägen kann. Auf diese Weise lässt sich das Harz, resp. Gummigutt quantitativ bestimmen. Der durchschnittliche Harzgehalt kann zu 63 Proz. angenommen werden. Kocht man dieses Harz mit 10—15proz. Salpetersäure, löst es dann nach dem Auswaschen in Weingeist und versetzt die weingeistige Lösung mit Wasser, so fällt es mit schön gelber Farbe wieder aus. Stammt die gelbe Farbe von Safran oder Kurkuma her, so würde sie durch heisse Salpetersäure zerstört werden. — Das Gummiguttharz löst sich mit roter Farbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure, wird aber aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Dieses Verhalten ist einigermaßen charakteristisch. — Ferichlorid in alkoholischer Lösung färbt die Harzlösung dunkelbraunschwarz. — (Wird Gutti mit Natriumkarbonatlösung gekocht, so ist die Lösung beim Erkalten schleimig oder gelatinös und trübe.) Die Erkennung des Gutti folgt aus den Eigenschaften des Gambogiharzes, welches sich frisch gefällt vor anderen Harzen durch seine schön gelbe Farbe auszeichnet. Dieses Harz teilt die Löslichkeit in Chloroform und Äther mit dem Skammoniumharz und dem Jalapin- stengelharz (dem Jalapin), Guajakharz, Sennaharz, Myrrharz, Tolubalsam, nur zum Teil mit dem Lärchenschwammharz, dagegen teilt es seine Löslichkeit in kochender Natriumkarbonatlösung nur mit dem Aloëharz, Sennaharz, Koloquintenharz, zum Teil mit dem Guajakharz und Agaricumharz.

Die Lösung des Guttiharzes in verdünnter Ammoniakflüssigkeit giebt mit Bleiacetat einen gelblichroten, in Weingeist wenig löslichen, mit Baryumchlorid einen gelatinösen gelbroten Niederschlag. Mit Silbernitrat versetzt färbt sie sich bräunlich und wird beim Kochen dunkel grünlichbraun. Wird die Lösung ferner mit Salpetersäure erwärmt und zersetzt, so scheidet sich das Harz grünlichbraun oder blassbraun ab.

Das Gutti wird ab und zu in Abführpillen angetroffen, die meistens als Geheimmittel angetroffen werden, und kann auf diese Weise Gegenstand der chemischen Untersuchung werden.

Der Nachweis geschieht in der Weise, dass man das Untersuchungsobjekt für sich oder mit Schwerspatpulver vermischt bei gelinder Wärme austrocknet und dann zerrieben mit starkem 98proz. Weingeist kalt erschöpft, den weingeistigen Auszug in einem Bechergläschen im Wasserbade eintrocknet und nun mit Chloroform übergießt und maceriert. Chloroform löst das Guttiharz, aber auch einen Teil des Harzes von Agaricum, ferner Myrrhenharz Jalapin (das Harz der Stengeljalape und des Scammoniums) und Tolubalsam,

\*) In den fixen Alkalilaugen löst sich das Harz nur schwierig.

wenn diese Substanzen gegenwärtig sind. (Tolubalsam findet man mitunter als Bestandteil der Pillen oder diese sind mit Tolubalsam überzogen). — In Chloroform unlöslich sind: Convolvulin (der Hauptbestandteil des Jalapenharzes), Aloëharz, Koloquintenharz, ein Teil des Agaricumharzes. — Jener Chloroformauszug wird in einem Kölbchen völlig eingetrocknet und nun mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung, anfangs digeriert, dann bis zum Kochen erhitzt. In Lösung gehen hierbei über: Guttiharz (auch etwa eine Spur gegenwärtigen Agaricumharzes und Sennaharz). Versetzt man diese Lösung nun mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss, so fällt das Guttiharz in schön gelber Farbe aus. Will man es sammeln und wägen, so übersättigt man mit Weinsäure (statt mit Schwefelsäure), dampft im Wasserbade zur Trockne ein, zerreibt den Rückstand zu einem feinen Pulver, schüttelt dieses mit Schwefelkohlenstoff und filtriert durch ein Baumwollenbäuschchen. Der Schwefelkohlenstoffauszug hinterlässt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, das Guttiharz als klaren, durchsichtigen spröden, lackartigen, roten Überzug des Glases, worin die Abdunstung stattfindet. Nach der Wägung prüft man das Harz auf seine Identität. Man kann auch die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte oder schwach sauer gemachte Flüssigkeit kochen, wo sich dann das Guttiharz an der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet.

**Agaricum, Lärchenschwamm** (*Agaricum, Fungus Laricis, Boletus Laricis*), der trockne Fruchtkörper von *Polyporus officinalis Fries*, wird als Medikament von den Ärzten kaum noch gebraucht, ist aber in Rezepten zu bitteren Magenschnäpsen und zum Lebenselixir gewöhnlich anzutreffen. Der harzige Bestandteil des Agaricums wirkt drastisch, doch milder als Aloë, auch ist kein Fall bekannt, wo sich durch den Gebrauch eine Vergiftung ergeben hätte. Das Agaricum, wie es in den Apotheken und im Handel vorkommt, bildet weisse, schwammige, leichte, leicht zerreibliche, beim Stossen und Klopfen stäubende, pilzartig riechende Massen von anfangs süsslichem, hinterher unangenehm scharf-bitterem Geschmack. Es giebt beim Behandeln mit starkem Weingeist oder Äther fast 50 Proz. Lösliches ab, welche Substanz an anderen Stellen dieses Werkes der Kürze halber mit Agaricumharz bezeichnet worden ist, aber zu circa  $\frac{1}{3}$  aus Agaricinsäure und zu  $\frac{2}{3}$  aus Agaricoresin (Agaricumharz) besteht.

Die Agaricinsäure krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln, ist in Wasser unbedeutend löslich, erteilt demselben aber eine saure Reaktion. In Weingeist ist sie leicht löslich und soll sich beim Kochen mit den Weingeistdämpfen zum Teil verflüchtigen. Sie ist in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff etwas schwer löslich, unlöslich in Petroleumäther, auch ist sie in Ätzkalilauge und heisser Natriumcarbonatlösung löslich, aus welcher Lösung sie durch Säuren in weissen

Flocken abgeschieden wird. Ihre Alkalilösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge.

Agaricoresin ist eine rotbraune, beim Zerreiben ein blassgelbes Pulver bildende Masse, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist und Äther leicht löslich ist, auch von Chloroform gelöst wird, nicht aber von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, so wie von heisser Natriumkarbonatlösung.

Das Agaricumharz, das Gemisch aus Agaricinsäure und Agaricoresin, ist entsprechend den vorhergehenden Notizen in Betreff seiner Lösungsmittel wenig bestimmt charakterisiert. Äther löst es ganz, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ammoniakflüssigkeit zum Teil, kochende Natriumkarbonatlösung nur unbedeutend, Benzol löst es beim Kochen etwas, Petroleumäther gar nicht. Das Wasser, womit der zur Honigkonsistenz eingedampfte Weingeistauszug des Lärchenschwamms behandelt ist, giebt ein wenig gefärbtes, gegen Reagentien indifferentes Filtrat.

Sennesblätter (*Folia Sennae*) sind ein beliebtes Abführmittel, welches gewöhnlich nur als Pulver oder im wässrigen Aufguss in Anwendung kommt. Es sind die Fiederblättchen der *Cassia acutifolia* und *angustifolia*. Erstere sind die sogenannten indischen oder Tinevelly-Sennesblätter, letztere bilden in Mischung mit Argheeblättern (Blätter von *Cynanchum Arghee*) die Alexandriner Ware. Die Sennesblätter sind nicht giftig, jedoch kommen sie zuweilen mit den Blättern der *Coriaria myrtifolia* L. vermischt in den Handel und sollen diese sehr giftigen Blätter oft einen nicht unbedeutlichen Teil der sogenannten *Folia Sennae parva* ausmachen, es sind auch durch den Gebrauch dieser Senna Vergiftungen mit tödlichem Ausgange beobachtet. Die Coriariablätter oder die Trümmer derselben sind blaugrün, unbehaart, punktiert; im unversehrten Zustande sind sie dreinervig, mit dickerem Mittelnerv, lanzettförmig-oval. Sie enthalten einen Gerbstoff, der mit Eisensalzlösung einen blaugrünen Niederschlag giebt. Sennesblätter enthalten keinen Gerbstoff. Das giftige Prinzip der Coriariablätter ist ein Bitterstoff, Coriamyrtin.

Coriamyrtin krystallisiert in farblosen Prismen, ist von sehr bitterem Geschmack, löslich in 70 Teilen Wasser, 50 Teilen Weingeist, in weniger heissem Weingeist, ferner in Äther, Chloroform und Benzol löslich, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen in verdünnten Mineralsäuren wird es zersetzt, so auch beim Auflösen in Ätzalkalien.

Der Nachweis der Sennesblätter in feinem Pulver oder im Aufguss, oder in schwachweingeistigem Auszuge ist oft nicht leicht zu erbringen.

Der weingeistige Auszug der Sennesblätter enthält Sennaharz, bestehend aus Harz, Sennapikrin, Kathartin und anderen wenig bestimmten Substanzen. Beim Macerieren des eingetrockneten weingeistigen

Auszuges mit Wasser nimmt dieses das Kathartin, etwas Sennapikrin und andere extraktive Stoffe auf und das Sennaharz bleibt zurück.

Sennaharz hat folgende Eigenschaften: Es schmeckt kaum bitter, ist in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sowie in kochender Natriumkarbonatlösung leicht löslich, meist löslich in heissem Benzol, unlöslich in Petroleumäther.

Der wässrige Auszug aus dem Rückstande, welcher nach dem Eintrocknen der weingeistigen Sennesblätterlösung verbleibt, hat einen bitteren Geschmack, wird durch Eisensalzlösung braun gefärbt, durch Gerbsäure und auch durch Bleiessig flockig gefällt.

Die chemischen Bestandteile der Sennesblätter sind noch nicht mit Sicherheit erkannt, trotz vielfacher Untersuchungen. Es haben sich dabei eine ganze Menge von Substanzen ergeben, die jedoch zum Teil nicht chemisch rein erhalten und von den verschiedenen Autoren nicht übereinstimmend bezeichnet worden sind.

**Koloquinten** (*Colocynthis, Fructus Colocynthis*), die getrockneten geschälten Früchte der im Griechischen Archipelagus, im südwestlichen Asien und nordöstlichen Afrika einheimischen Koloquite (*Citrullus Colocynthis Schrader*), sind kuglig, samenreich und mit einem gelblich-weißen, schwammigen Fleische versehen. Aus letzterem bereitet man unter Zusatz von Sternanis eine Tinktur, ferner ein schwach weingeistiges trocknes Extrakt, welche medizinische Anwendung finden. Das Pulver dieses mit Schleim von Arabischem Gummi durchkneteten, getrockneten und dann gepulverten Fleisches (*Fructus Colocynthis praeparati*) wird kaum noch von den Ärzten beachtet. Das Extrakt wird gewöhnlich in Pillenform gegeben. Im Daubitzschen Kräuterlikör, einem Schnapsee mit den Bestandteilen des Lebens-Elixires war eine Zeit lang in Stelle der Aloë Koloquintenauszug vorhanden. Der Fabrikant glaubte wahrscheinlich, dass man Koloquintenauszug nicht so nachweisen könne, wie vorher die Aloë. Häufig gebraucht man die Koloquinten in der Abkochung gegen Ungeziefer (Wanzen) zum Anstreichen der Wände, Fussböden, Bettstellen etc. Zu grosse Dosen von Koloquintenpräparaten können eine entzündliche Reizung der Verdauungswege, Hypercatharsis bewirken und den Tod zur Folge haben. Wo Koloquinten als Abortivmittel in Anwendung kamen, erfolgte meistens der Tod.

Das trockne Fruchtfleisch der Koloquinten enthält 12—15 Proz. Harz, wenige Proz. eines fetten Öles, ferner circa 25 Proz. mit kaltem Wasser ausziehbare Stoffe. Der wirksame Bitterstoff soll das Colocynthin (circa 2,2 Proz.) sein.

Zum Nachweis wird die Untersuchungssubstanz mit 90proz. Weingeist erschöpft, der Auszug eingetrocknet und dann mit kaltem Wasser behandelt. Ungelöst bleibt das bittere Koloquintenharz, welches leicht in Weingeist löslich ist, nicht aber in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Löslich ist es ferner in Ammoniakflüssigkeit

und in kochend heisser Natriumkarbonatlösung. Der wässrige Auszug aus dem weingeistigen Extrakt ist wenig gefärbt und enthält Colocynthin, ein giftiges Glykosid. Dieser wässrige Auszug verhält sich gegen Pikrinsäure, Bleiacetat, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid indifferent, dagegen erzeugt es mit Gerbsäurelösung einen starken weisslichen, mit Phosphormolybdänsäure einen blassgelblichen, in Ammoniakflüssigkeit kaum bläulich, aber klar löslichen, mit Jodjodkalium einen starken braunen Niederschlag. Dieser wässrige Auszug reduziert beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und kalische Kupferlösung.

Colocynthin stellt eine äusserst bittere, gelbe, amorphe, schwer krySTALLISIERENDE Masse dar, welche sich in 10 Teilen kaltem Wasser und ebensoviel absolutem Weingeist löst und aus seiner wässrigen Lösung durch Gerbsäure gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es in Glykose und harzig sich abscheidendes Colocynthein. Konz. Schwefelsäure löst es mit hochroter, dann in Braun übergehender Farbe. Zur Nachweisung fällt man es aus seiner wässrigen Lösung mit Gerbsäure, mischt den Niederschlag in weingeistiger Lösung mit Bleihydroxyd, filtriert, befreit das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei, lässt es über Schwefelsäure abdunsten und wäscht den Verdunstungsrückstand mit Äther ab.

Behufs Trennung des Koloquintenharzes von anderen drastischen Harzen macht man einen weingeistigen Auszug, trocknet diesen ein, behandelt ihn erst mit kaltem Wasser, trocknet die vom Wasser ungelöst gelassenen Harze und extrahiert sie dann durch einfache Maceration mit Chloroform. Dieses lässt ungelöst: Convolvulin (aus Jalapenharz), Aloëharz und Koloquintenharz. Beim Macerieren dieser Harze mit kalter dünner Natriumkarbonatlösung wird das Aloëharz gelöst und Convolvulin und Koloquintenharz bleiben ungelöst. Nach dem Abwaschen mit Wasser kocht man das Harz mit Natriumkarbonatlösung, welche nun das Koloquintenharz auflöst, das Convolvulin aber zurücklässt. Das Koloquintenharz zeigt folgende Eigenschaften: Es ist trocken, gelbbraun, schmeckt (vielleicht wegen zurückgehaltenen Colocynthins) bitter, ist löslich in Weingeist, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, kalter Natriumkarbonatlösung, löslich aber in kochender Natriumkarbonatlösung, auch in Ammoniakflüssigkeit. Es ist in heisser Oxalsäurelösung löslich und wird daraus durch Gerbsäure wiederum gefällt.

**Euphorbium** (*Euphorbium*), ein Gummiharz von *Euphorbia resinifera* Berg, ist eine Droge, welche in unversehrter Form leicht zu erkennen ist. Es bildet verschieden grosse, rundlich-dreieckige und dann die Hülle eines Stachelpaares bildende, oder walzenförmige, hohle, mit 2—3 Löchern versehene, bräunlichgelbe oder gelbliche, matte, zuweilen bestäubte, kaum durchscheinende, leicht zerreibliche Stücke. Es ist

geruchlos, jedoch reizt sein Staub zu gefährlichem Niesen und bewirkt Entzündung der Nase, Augen, selbst der Gesichtshaut, sowie Anschwellung des Gesichts und der Lippen. Erhitzt riecht es benzoëartig, stärker erhitzt schmilzt es und verbrennt zuletzt mit leuchtender Flamme. Der Geschmack ist anfangs wenig merklich, hinterher aber brennend und äusserst scharf. Als Medikament findet es innerlich keine Anwendung, aber äusserlich als ein die Haut reizendes und selbst blasenziehendes Mittel. Es ist daher ein Bestandteil des immerwährenden Spanischfliegenpflasters und scharfer Salben für die grossen Haustiere. Innerlich in grösseren Gaben genommen, bewirkt es ein Brennen im Schlunde, wie nach dem Verschlucken von gepulvertem Pfeffer, Entzündung der Mundhöhle und des Verdauungskanales, heftige Schmerzen vom Halse bis zur Gegend der Harnblase, heftiges Erbrechen, Hypercatharsis mit blutigen Stühlen, selbst blutiges Harnen, kalte Haut, Gefühllosigkeit, Convulsionen, Tod. Crotonöl, Crotonsamen, Samen der *Euphorbia Lathyris* L., Teile der bei uns heimischen Euphorbiaarten haben dieselben Vergiftungserscheinungen zur Folge. Gelegenheit zur Vergiftung mit Euphorbium kann eine fahrlässige Verwechslung derselben mit gepulvertem Pfeffer sein. Buben haben ferner in Vergnügungslokalen auf dem Boden Euphorbiumpulver ausgestreut und ganze Gesellschaften in heftiges Niesen versetzt, bei vielen nicht ohne schlimme Folgen, indem diese auch noch mit Augenentzündung, Nasenentzündung, Erbrechen gequält wurden. Es sind auch schon Fälle vorgekommen, wo man Leuten Euphorbiumpulver auf die Lagerstätte und in das Bette gestreut hat, was Entzündung der äusseren Körperteile und der Harnwege verursachte.

Der Nachweis des Euphorbiums nach Vergiftungen ist ein sehr schwieriger, oft selbst kaum ausführbar, da es an charakteristischen Reaktionen fehlt.

Das Untersuchungsobjekt wird unter Digestion mit starkem (90proz.) Weingeist warm ausgezogen (die gummösen Teile bleiben ungelöst) und der weingeistige Auszug eingetrocknet. Ist der Untersuchungsgegenstand kein Teil eines Vergifteten, so kann man mit dem Auszuge eine Geschmacksprobe vornehmen; auch kann man eine kleine Menge des gedicklichen und noch flüssigen Verdampfungsrückstandes auf den Oberarm mit Hilfe eines Heftpflasters auflegen, um nach Verlauf von 12—24 Stunden eine Rötung oder Entzündung der betreffenden Hautstelle zu konstatieren. Das weingeistige eingedickte Extrakt wird mit warmem Wasser durchrührt. War nur Euphorbium gegenwärtig, so färbt sich dieses Wasser nicht oder nur sehr wenig, es ist kaum von Geschmack, welcher jedoch später sich durch schwaches Brennen im Schlunde zu erkennen giebt; es giebt auch keine chemischen Reaktionen, ausser dass es ammoniakalische Silberlösung beim Kochen reduziert. Das nach der Behandlung mit Wasser verbleibende Harz wird, mit wenig Weingeist übergossen, unter Umrühren im Wasserbade vollständig ausgetrocknet. Behandelt man dieses trockne Harz mit Petroläther, so löst dieser ein

farbloses, nach dem Eintrocknen völlig durchsichtiges Harz (Euphorbon). Das Gewicht desselben 4,4mal genommen ergibt annähernd die Menge des vorliegenden Euphorbiums. Ist es wegen Anwesenheit anderer Harze notwendig, jene trockne Harzmasse aus dem Weingeistauszuge mit Natriumkarbonatlösung zu behandeln, so wird von dem Euphorbiumharze in der Kälte nichts, in der Siedhitze nur eine unbedeutende Menge (circa 2 Proz.) gelöst. Wird dagegen jene Harzmasse mit Chloroform behandelt, so löst sie sich darin ganz. Die eingedampfte Chloroformlösung giebt dann an Petroläther das Euphorbon ab. Die Petrolätherlösung lässt man bei gelinder Wärme (30—40°) abdunsten und übergiesst den durchsichtigen Harzrückstand mit wenig absolutem Äther. Unter geringem Agitieren löst sich der Rückstand etwas trübe. Die Ätherlösung lässt man nun freiwillig verdunsten. Der Rückstand ist dann weiss, trübe und bildet an der Wandung des Glasgefässes zum Teil unter der Lupe deutliche zarte prismatische Krystallisationen.

Das Euphorbium ist nur teilweise in Wasser und Weingeist löslich. Die Bestandteile sind nicht quantitativ genau begrenzt. Es besteht aus 40—55 Proz. in Weingeist, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslichem Harz, 12—20 Proz. wachsartiger Substanz, einigen Prozenten Feuchtigkeit und besonders vielem Kalkmalat (15—20 Proz.). Das durch Weingeist ausgezogene Harz bildet trocken eine amorphe braune Substanz und scheint aus drei verschiedenen Harzen zu bestehen, von welchen nur eines in Ätzkalilauge löslich ist. Ein charakteristischer Bestandteil ist (nach Flückiger) Euphorbon, eines jener Harze und ein neutraler Körper, welchen man (nach Flückiger) erhält, wenn man das Euphorbium zuerst mit Wasser, dann mit 75proz. Weingeist erschöpft, den Rückstand mit Äther auszieht und den Ätherauszug abdunstet. Nach Hager lässt sich das Euphorbon direkt mit Petroläther aus dem gepulverten Euphorbium ausziehen. Das Euphorbon beträgt circa 20—25 Proz. des Euphorbiums. Es ist neutral, farblos, geruchlos, anfangs von kaum merklichem, hinterher sehr scharfem beissendem Geschmack; in kochender Natriumkarbonatlösung schmilzt es, beim Erhitzen verkohlt es. Reines Euphorbon in ätherischer oder Chloroformlösung lenkt polarisiertes Licht nach rechts. Es ist unlöslich in Wasser (nach Flückiger in 38 000 Teilen Wasser löslich), löslich in Weingeist und kochendem, schwachem Weingeist, daraus beim langsamen Erkalten in Wäzchen auscheidend. Gelöst wird es leicht von Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol und Petroleumäther. Aus der Ätherlösung scheidet es sich beim langsamen Abdunsten mehr oder weniger un deutlich in zarten federartigen Krystallen ab, aus der Chloroformlösung in kurzen Prismen. Es ist ferner unlöslich in kalter und heisser Natriumkarbonatlösung und Ätzkalilauge, sowie auch in wässrigen Säuren. Konz. Schwefelsäure löst es allmählich mit gelbbrauner Farbe. Lässt man zu dieser Lösung einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure fliessen, so bildet sich da, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine violettrote,

bald verschwindende Zone. Wenn man gepulvertes Euphorbium mit Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert, so enthält dieser 20—25 Proz. vom Gewicht des Euphorbiums Euphorbon, durch Extraktion des rückständigen Euphorbiumpulvers mit absolutem Weingeist erzielt man weitere 30—35 Proz. Harz.

Diese quantitative Bestimmung des Euphorbiums in Salbe und Pflastern ist schwierig. Der beste Weg ist das Pflaster oder die Salbe zur Wegschaffung der Pinienharze mit kochend heisser Natriumkarbonatlösung zu behandeln, das Euphorbium in dieser Lösung in der Wärme sich absondern zu lassen und die Lösung heiss zu filtrieren, indem man das Filtrum mit heisser verdünnter Ätzkalilauge nachwäscht. Sind gleichzeitig Fette vorhanden, so lässt sich die geschmolzene Salbe filtrieren und das Fett vom Filter und Euphorbium mit kaltem Äther rasch wegwaschen. Läge nur eine Mischung von Euphorbium und Fett vor, so berechnet man die Euphorbiummenge aus dem Rückstande nach dem Behandeln mit warmem Benzol und Chloroform. 30 Teile Rückstand entsprechen ungefähr 100 Teilen Euphorbium.

**Scammonium** (*Scammonium Halepense*, *Scammonium Smyrnaicum*) ist eine Art von Gummiharz, das durch Eintrocknen des Milchsafts von *Convolvulus Scammonia* L., einer im Orient heimischen Pflanze gewonnen wird. Es bildet spezifisch leichte, grünlichgraue, undurchsichtige, rauhe, auf dem Bruche matte oder wachsglänzende, mit kleinen Poren versehene Stücke, welche mit Wasser angerieben eine grünliche Emulsion liefern. Der Geschmack ist anfangs schwach, später scharf und kratzend. Eine Verfälschung mit Kreide oder Stärkemehl ergibt sich beim Übergießen mit Salzsäure oder durch Bläuung der Abkochung auf Zusatz von Jodwasser. Es ist ein Drastikum, jedoch sind die im Handel vorkommenden Sorten so verschieden harzhaltig, dass eine sichere Bestimmung der Dose nicht möglich ist. Dies ist der Grund, warum dieses Medikament bei uns kaum Anwendung findet. Ersetzt wird es durch das aus der Wurzel der genannten Pflanze mit Weingeist ausgezogene Harz, das fast ganz aus Jalapin (siehe S. 316) besteht. Das Allepische Scammonium enthält 60—80 Proz., das Smyrnaische 5—10 Proz. Harz (Jalapin). Das Harz ist löslich in Weingeist, Amylalkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, nicht aber in kalter und kochender Natriumkarbonatlösung. Ätzkalilauge löst es beim Kochen und verwandelt es in Jalapinsäure, weshalb die alkalische Lösung auf Übersättigung mit Salzsäure kein Harz abscheidet, sondern sich höchstens schwach trübt. Die Abscheidung und Isolierung dieses Harzes geschieht nach dem unter Jalape angegebenen Modus. Vergiftungen mit Scammonium sind nicht bekannt geworden. Die Dosis zu einer drastischen Wirkung ist 0,2—0,8 g.

Zaunrübe, Gichtrübe, Bryonia. Früher war von *Bryonia alba* und *Bryonia dioica* L. die rübenförmige Wurzel als *Radix Bryoniae* officinell.

Heute wird diese Wurzel kaum noch von Ärzten, in einigen Gegenden aber vom gemeinen Volke als Purgiermittel gebraucht. Man pflegt die Wurzel auszuhöhlen und Bier hineinzugiessen. Nach 12stündigem Stehen nimmt man von dem Biere öfters einen Esslöffel. 1,0 g der trocknen gepulverten Wurzel genügt zu einer stark drastischen Wirkung. Grössere Gaben bewirken auch Erbrechen. Überdies wirkt die Wurzel heftig reizend wie das Euphorbium, und auf die Haupt gebracht erzeugt sie Entzündung und oft selbst Blasen. Vergiftungssymptome sind Hypercatharsis, Entzündung der Verdauungswege, Kolik, Hyperemesis, Schwindel, Hinfälligkeit, Krämpfe, Tod. Die Früchte der *Bryonia alba* sind schwarze, rundliche, erbsengrosse, vielsamige, die der *B. dioica* scharlachrote Beeren, und scheinen in der Wirkung der Wurzel zu gleichen. Die frische Wurzel ist rüben- bis spindelförmig, sehr lang, oft armschenkeldick, am Kopfe stumpf, unten oft in zwei bis drei Äste geteilt, graugelb, geringelt, zerstreut warzig, innen weiss, mit Milchsaft gefüllt, auf dem Querschnitt mit konzentrischen Ringen und Strahlen gezeichnet. Die Wurzel von *Bryonia dioica* ist nicht geringelt. Im Handel kommt sie getrocknet und in Scheiben zerschnitten, von blassgelblicher Farbe, harter oder etwas schwammiger Konsistenz vor. Der Geruch ist wenig merklich, jedoch der Geschmack bitter und hintennach scharf. Wegen ihres bitteren Geschmackes dürfte sie kaum mit essbaren Rüben verwechselt werden. 30 g der frischen und 6 g der getrockneten Wurzel können als tödliche Dosen angesehen werden.

Die Wurzel enthält 1,5—2,5 Proz. Bryonin, 4—5 Proz. Harz, dann Stärkemehl, wenig Zucker, Eiweiss etc.

Das Bryonin ist ein Glykosid und bildet eine farblose, amorphe, zerrieben ein weisses Pulver darstellende, sehr bittere Substanz und ist der die drastische Wirkung und die Giftigkeit der Wurzel bedingende Bestandteil. Es ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, (nach Walz) in Äther unlöslich. Seine wässrige Lösung giebt mit Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid Fällungen. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es (nach Walz) in Zucker und eine harzähnliche Substanz, welche sich in das in Äther lösliche Bryoretin und das darin unlösliche Hydrobryoretin zerlegen lässt.

Die wässrige Abkochung der trocknen Bryoniawurzel ist gelblich oder gelb gefärbt, schmeckt sehr bitter und färbt sich wegen des Stärkemehlgehaltes mit Jodlösung blau; mit Gerbsäure erzeugt sie einen starken weisslichen Niederschlag, durch Phosphormolybdänsäure wird sie getrübt und dann auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit blau gefärbt. Bleiacetat bewirkt einen Niederschlag, der auch in der Siedehitze bleibt, Kaliumcadmiumjodid eine schwache Trübung, Silbernitrat einen starken gelblichen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst, dann allmählich, aber auf Ammoniakzusatz sofort Reduktion hervorruft. Kalische Kupferlösung wird beim Erwärmen leicht reduziert. Ferrichlorid färbt nur dunkler.

Zum Nachweise extrahiert man das Untersuchungsobjekt mit 90 proz. Weingeist, dampft diesen weingeistigen Auszug im Wasserbade bis zur Honigdicke ein, behandelt den daraus verbleibenden Rückstand mit Wasser und filtriert, um mit dem Filtrat die Reaktionen auf Bryonin anzu- stellen. Will man letzteres aus dem Filtrat sondern, so müsste man nach Walz mit Bleiessig fällen, das daraus folgende Filtrat von Blei befreien, mit Natron neutralisieren und dann mit Gerbsäure fällen, den gerbsauren Niederschlag durch Ätzkalk bei Digestionswärme zerlegen, die abfiltrierte Flüssigkeit mit Tierkohle entfärben, dann abdunsten, zu- letzt mit Äther abwaschen, dann wieder in Wasser lösen, mit Gerb- säure fällen, und wie vorstehend angegeben weiter operieren.

Das nach der Behandlung des weingeistigen Extrakts zurück- bleibende Harz ist von geringer Menge und löst sich nach dem Aus- trocknen leicht in Äther, Chloroform, Weingeist und heisser Natrium- karbonatlösung, unbedeutend in Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

**Elaterium.** Der ohne Anwendung von Wärme an der Luft ein- getrocknete Saft der Frucht des Eselskürbis (*Momordica Elaterium L.*), der sogenannten Springgurke, kommt als *Elaterium album s. Anglicum*, der in der Wärme eingedickte Saft als *Elaterium nigrum* in den Handel. Ersteres ist eine weisslich blaugrünliche, dünne Blätter oder rinnen- förmige Stücke bildende, trockne Substanz, welche beim Liegen an der Luft gelblich wird und ebenso wie das andere Elaterium bei unseren Ärzten kaum noch Beachtung findet. In einigen englischen Geheim- mitteln gegen Gicht, Rheumatismus, Hautkrankheiten soll es vorkommen. Es ist jedenfalls ein starkes Drastikum, von welchem 0,05 g schon eine sehr starke und 0,15 g eine gefährliche Dose genannt werden. Ver- giftungssymptome sind dieselben wie nach anderen ähnlichen Stoffen: Entzündung der Verdauungswege, Hyperemesis, Hypercatharsis, Kolik, Krämpfe, Tod.

Das weisse Elaterium enthält 30—45 Proz. Elaterin, circa 15 Proz. Harzsubstanz, 5—10 Proz. Stärkemehl etc., das schwarze Elaterium 5—15 Proz. Elaterin, 10—30 Stärkemehl. Elaterin (Elatin) ist ein Glykosid und krystallisiert in farblosen sechsseitigen Tafeln, ist geruch- los, aber von bitterem und sehr scharfem Geschmack. Als ein indiffe- renter Bitterstoff ist es ohne Reaktion. In Wasser ist es unlöslich, etwas schwer löslich in kaltem Weingeist und in Äther, leicht löslich in heissem Weingeist, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, schwer löslich dagegen in Benzol. Natriumkarbonatlösung löst es nicht, dagegen leicht Ammoniakflüssigkeit und die kaustischen Alkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder abgeschieden wird. Es schmilzt ungefähr bei 200° und erstarrt dann beim Erkalten zu einer gelb- lichen amorphen Substanz. Die weingeistige Lösung des Elaterins wird durch Salze der Schwermetalle nicht gefällt, konz. Schwefelsäure löst es wie die meisten indifferenten Bitterstoffe mit roter Farbe. Beim

Eindampfen mit Salzsäure bleibt (nach Köhler) ein amarantroter Rückstand.

Behufs des Nachweises extrahiert man mit heissem Weingeist, jedoch ist es gut den Rückstand des Objektes darauf mit Chloroform vollständig zu extrahieren und sowohl den weingeistigen als auch den chloroformigen Auszug für sich abzdampfen. Den Verdampfungsrückstand behandelt man mit absolutem kaltem Äther, welcher das Elaterin als eine weissliche Substanz zurücklässt. Bei Gegenwart fremder Stoffe behandelt man den weingeistigen, eingedickten Auszug mit heissem Wasser, welches nach dem Erkalten filtriert, folgende Reaktion giebt: Gerbsäure bewirkt eine Trübung, nach Zusatz von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine starke weisse Fällung. Diese beiden Säuren, der klaren wässrigen Flüssigkeit zugesetzt, bewirken an und für sich eine opalisierende Trübung. Jodjodkalium bewirkt braune Fällung, Phosphormolybdänsäure eine weissliche Trübung, welche sich auf Zusatz von Ammoniak mit blässblauer Farbe löst. Kaliumbichromat, Pikrinsäure, Kaliumcadmiumjodid etc. verhalten sich indifferent. Konzentrierte Schwefelsäure löst Elaterin mit anfangs gelber, dann ins Rote übergehender Farbe.

Nach der Behandlung des weingeistigen Extrakts mit Äther bleibt vorzugsweise Elaterin zurück, einen Teil desselben hat der Äther aufgelöst. Nach dem Verdunsten des Äthers und dem Abwaschen des Ätherrückstandes mit heisser Natriumkarbonatlösung und kaltem Wasser, welche sich leicht durch Dekantieren beseitigen lassen, prüft man das Nichtgelöste unter dem Mikroskop. Das was Äther aus dem weingeistigen Extraktückstande nicht gelöst hat, wird mit wenig heissem wasserfreien Weingeist unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform gelöst und in einem Glasschälchen mit geradem Boden der freiwilligen (langsamen) Verdunstung überlassen, dann mit einem Tropfen Glycerin und einem Deckgläschen bedeckt und unter dem Mikroskope geprüft. Es ergeben sich klare, farblose, gewöhnlich sehr schön ausgebildete, 4- und 6 seitige tafelförmige Kryställchen, welche das Elaterin charakterisieren.

Gottesgnadenkraut, Purgierkraut (*Gratiola officinalis* L.), wird kaum noch von den Ärzten gebraucht. Es ist dies ein giftig wirkendes narkotisches Kraut, das auch schon als Abortivum missbraucht worden ist und bei dieser Gelegenheit Vergiftungen hervorgerufen hat, die tödlich verlaufen können.

Der giftige Bestandteil ist ein Glykosid, das Gratiolin, welches nach Walz aus Wasser in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisiert. Es hat einen schwachen Geruch, einen anfangs unmerklichen, hinterher stark bitteren Geschmack, löst sich in 900 Teilen kaltem und 500 Teilen kochendem Wasser, in 1000 Teilen Äther, sehr leicht und reichlich aber in Weingeist, auch in Ammoniakflüssigkeit, aus welchem es sich beim Verdünnen mit Wasser gallertartig abscheidet. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelroter Farbe. Mit Salpetersäure von 1,54 spezifischem

Gewicht färbt es sich (nach Walz) goldgelb, löst sich dann mit brauner Farbe auf, und diese Lösung erstarrt auf Zusatz von Wasser zuckerartig(?). Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt das Gratiolin in Zucker und Gratioletin und Gratiolaretin, wobei sich letztere Substanzen abscheiden. Das Gratiolaretin ist in Äther löslich und kann durch Äther vom Gratioletin getrennt werden.

Der Nachweis des Gratiolins wird in der Weise bewerkstelligt, dass man den Untersuchungsgegenstand mit 90 proz. Weingeist extrahiert und den Verdampfungsrückstand mit Wasser behandelt, wobei man ein Filtrat erhält, welches bei Gegenwart von Gratiola hauptsächlich Gratosolin enthält und sich gegen Reagentien wie folgt verhält: — Jodjodkalium erzeugt eine schnell vorübergehende Trübung; — Gerbsäure trübt kaum, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt aber eine starke Trübung bis Fällung, welche in einem Überschuss Gerbsäure löslich ist; — Phosphormolybdänsäure bewirkt grüne Fällung, welche sich mit Ammoniakflüssigkeit im Überschuss mit dunkel-grasgrüner Farbe klar löst; — Phenolwasser erzeugt eine Trübung, — Silbernitrat eine gelbbraunliche Fällung, jedoch erst beim Kochen tritt Reduktion ein, — Bleiacetat eine blassgelbe Fällung, — Ferrichlorid eine dunkel olivengrüne Färbung. — Kalische Kupferlösung wird beim Erhitzen reduziert. — Giesst man in die wässrige Lösung behutsam konzentrierte Schwefelsäure, so dass sich diese am Grunde ansammelt, so färbt sich letztere an der Berührungsfläche, wie auch in anderen ähnlichen Fällen, dunkelbraun; die darüber stehende wässrige Flüssigkeit trübt sich dann allmählich weisslich. — Setzt man zu der filtrierten wässrigen klaren Lösung etwas konzentrierte Schwefelsäure (zu 10 *cem.* circa 20 Tropfen) und schüttelt um, so findet geringe Trübung statt, erhitzt man dann bis zum Aufkochen, so nimmt die Trübung an Intensität zu (wegen Ausscheidung von Gratiolaretin). Der die Trübung verursachende Körper kann mit Äther ausgeschüttelt werden und bleibt beim Verdunsten des Äthers als ein in Natriumkarbonatlösung unlöslicher Rückstand.

Gratosolin ist ein anderer, aber ebenfalls drastisch wirkender glykosidischer Bestandteil der Gratiolia. Es ist (nach Walz) isoliert eine amorphe, morgenrot gefärbte, beim Zerreiben ein gelbliches Pulver darstellende, unangenehm bitter schmeckende und eigentümlich riechende Substanz, welche in 7—8 Teilen kaltem, in 5 Teilen kochendem Wasser, in 3 Teilen Weingeist, in 1700 Teilen Äther löslich ist, beim Abdunsten der wässrigen Lösung sich wie ein langsam erstarrendes Öl abscheidet, sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe löst und dann beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken fallen lässt. Mit verdünnten Mineralsäuren oder Ätzalkalilösung behandelt, spaltet sich das Gratosolin in Zucker und Gratioletin, eine sehr bittere gelbe Substanz, fällbar durch Gerbsäure, und beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure oder beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in das in Äther lösliche

Gratiosoleretin und in Hydrogratiosoleretin, welche beide in Wasser unlöslich und von gelber Farbe sind, spaltbar.

Der weingeistige eingedickte Gratiolauszug hinterlässt nach dem Behandeln mit kaltem Wasser eine gelbgrüne, nicht harzähnliche Masse, welche ausgetrocknet und mit Ather übergossen, sich mit dunkelbrauner Farbe leicht und vollständig löst, sich auch löslich in Chloroform erweist, aber in Schwefelkohlenstoff nur zum grösseren Teile, in Petroläther zu einem geringen Teile löslich ist.

Purgierkörner, Kellerhalskörner, Deutscher Pfeffer, Seidelbasttsamen (*Grana Gnidii*; *Semen Coccognidii*); die getrockneten Beeren des Kellerhalses (*Daphne Mezereum* L.) wurden bereits S. 312 erwähnt. Sie sind ca. 6 mm lang, eirund, einsamig, im frischen Zustande aussen rot (von der weissblühenden Spielart gelb), saftig, mit grüngelblichem Fleische, glänzender schwarzer Samenschale. Getrocknet sind sie dem schwarzen Pfeffer etwas ähnlich, graubraun und fast netzartig runzlig. Das eingetrocknete Fruchtfleisch bedeckt in Gestalt einer dünnen Haut eine (bräunliche) glatte, innen glänzendglatte, dunkelbraune Samenschale, welche wiederum einen vollen öreichen, weisslichen, aus zwei plankonvexen Samenlappen bestehenden Samenkern unschliesst. Nur die frischen Schalen enthalten (in der unteren Samenhaut) ein rotes Pigment. Der Samenkern enthält 50—55 Proz. eines klaren, gelblichen, scharfen, fetten Öles. 2—4 g der trocknen zerriebenen Purgierkörner sollen tödlich wirken. Wenn diese Wirkung nicht immer nach dem Genuss eintritt, so findet dies seine Erklärung darin, dass man die Purgierkörner gewöhnlich in ganzem Zustande zu verschlucken pflegt, so dass das von der ziemlich resistenten Samenschale eingeschlossene scharfe Öl seine Wirkung nicht äussern kann.

Der Nachweis einer Vergiftung durch Purgierkörner ist nur unsicher durch chemische Reaktionen zu erbringen. Vor allen Dingen hat man auf ganze Körner oder Trümmer der Schalen in den Fäces oder dem Erbrochenen, oder in der Umgebung des Verstorbenen zu fahnden. Der Untersuchungsgegenstand, entweder die aus dem Erbrochenen, den Fäces oder Contentis ausgesuchten und zerriebenen Früchte oder diese in gelinder Wärme möglichst vom Wasser befreiten Substanzen werden mit 90proz. Weingeist extrahiert, der weingeistige Auszug im Wasserbade abgedampft, nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser durchschüttelt und durch ein vorher mit Wasser genetztes Papierfilter gegossen. Das wässrige Filtrat giebt, lagen die Früchte in Substanz vor, folgende Reaktionen: — Gerbsäure bewirkt nur eine gelinde Trübung, welche aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure allmählich mehr zum Vorschein kommt; — Jodjodkalium erzeugt eine schwache dunkelbraune Fällung; die Partikel des Niederschlages erscheinen krystallinisch und von bronzefarbenem Metallglanz; — Phosphormolybdänsäure bewirkt eine blassgelbe Trübung, welche sich auf Zusatz von

Ammoniakflüssigkeit mit blass grünblauer Farbe fast klar löst; — Silbernitrat erzeugt eine blassgelbliche Trübung, und beim Aufkochen findet Reduktion statt; — Goldchlorid verursacht eine unbedeutende Trübung, beim Aufkochen findet aber keine Reduktion zu Gold statt; — Kalische Kupferlösung wird kaum reduziert; — Bleizucker und Bleiessig verhalten sich indifferent, — so auch die übrigen Reagentien auf Alkaloide.

Die trübe gelbliche Fettmasse, welche nach dem Ausschütteln des eingedampften weingeistigen Auszuges mit Wasser im Filtrum zurückbleibt, wird in ein Schälchen mit flachem Boden gegossen und mit Äther und Weingeist nachgespült, im Wasserbade wiederum abgedampft und auf diese Weise möglichst vom Wasser befreit, nun mehrere Stunden stehen gelassen, dann zuerst mit Petroläther aufgenommen und was sich im Petroläther nicht löst, mit Äther nachgewaschen, um alles fette Öl zu beseitigen. Das nun ungelöst Gebliebene, nach dem Abdunsten mit Glycerin auf ein Objektglas gebracht und bei 300maliger Vergrösserung betrachtet, ergiebt ein Haufwerk farbloser langer nadelförmiger Prismen, welche durch eine Art Weichharz zum Teil aneinander hängen. Durch Abspülen mit kalter Natriumkarbonatlösung, welche sie nur in der Wärme löst, und Äther lassen sie sich reinigen. Sie bilden dann gelbliche, scheinbar körnige krystallinische Massen, welche sich unter dem Mikroskop als nadelförmige Kryställchen entpuppen. Sie bestehen jedenfalls aus der von Goebel zuerst erkannten Coccogninsäure, welche weder durch Blei-, noch durch Baryumsalze gefällt wird.

Das fette Öl der Kellerhalskörner ist von gelblicher Farbe, klar, bei mittlerer Temperatur flüssig wie Mohnöl und auch wie dieses ein trocknendes Öl, welches sich auch gegen Salpetrigsäure (in der Elaidinprobe) wie Mohnöl verhält. Es ist giftig und von grosser Schärfe und wirkt auf der Haut blasenziehend. Anfangs ist der Geschmack (eines Tropfens) sehr mild, nach und nach entwickelt sich am Gaumen und im Hintergrunde desselben ein unerträgliches Brennen, das über einen Tag anhält.

**Crotonsamen, grosse Purgierkörner, Granatill** (*Semen Crotonis; Grana Tiglii*), die Samen eines in Bengalen heimischen Baumes, *Croton Tiglium*, aus welchen das Crotonöl abgeschieden wird, sind den Ricinusamen einigermassen ähnlich, aber um etwas wenig kleiner, fast kantig-konvex, daher beinahe stumpf 4kantig, matt, wie bestäubt, hellbraun oder braungelblich schmutzig, mit dunkleren Flecken und Zeichnungen, angefeuchtet und abgerieben aber fast schwarz, circa 12 mm lang, 8 mm dick. Der von der zerbrechlichen Schale eingeschlossene Kern ist gelblich oder blass bräunlich. Der Geschmack des Samenkorns ist anfangs mild und ölig, aber dann heftig brennend. Beim Erhitzen entwickelt sich ein beissender, Anschwellen des Gesichts bewirkender Dunst. Auch die äussere schmutzige Decke der Samenschale ist nicht

ohne Schärfe. 6—8 feinerriehene Crotonsamen können einen Erwachsenen, 30—40 Samen ein Pferd töten. Die Vergiftungssymptome sind ähnliche wie nach Euphorbium und der Leichenbefund ergibt heftige Entzündung der ganzen Verdauungswege.

Zum Nachweise einer Vergiftung mit Crotonsamen verfährt man in gleicher Weise, wie von den Purgierkörnern (S. 334) angegeben ist. Der weingeistige Auszug abgedampft und der Verdampfungsrückstand mit Wasser geschüttelt und durch ein vorher genetztes Filter gegossen giebt ein wenig gefärbtes Filtrat, welches sich gegen Reagentien, wie folgt, verhält: — Gerbsäure erzeugt eine schwache weissliche Trübung, welche auf Zusatz von nur wenig verdünnter Schwefelsäure wieder verschwindet, — Pikrinsäure eine unbedeutende Trübung, — Jodjodkalium eine starke zimtfarbene Fällung, — Kaliumkadmiumjodid eine schwache weissliche Trübung, — Kaliumquecksilberjodid eine schwache opalisierende Trübung, — Phosphormolybdänsäure eine gelblichweisse Fällung, welche von Ammoniakflüssigkeit mit schwach grünlichblauer Farbe gelöst wird; — Silbernitrat bewirkt eine gallertartige Trübung mit beim Erwärmen flockig werdendem Niederschlage, der beim Kochen allmähliche Reduktion erfährt; — Goldchlorid erzeugt eine gelbe Trübung; beim Kochen scheidet sich der Niederschlag leicht ab, erfährt aber nur schwierig eine Reduktion; — Kalische Kupferlösung wird beim Kochen schwach reduziert; — Bleiacetat und andere Reagentien verhalten sich indifferent. — Giebt man in einen Reagiercylinder eine Schicht des wässrigen Filtrats und dazu circa  $\frac{1}{3}$  Volum konzentrierte Schwefelsäure in der Weise, dass letztere sich unter der wässrigen Schicht ansammelt, so trübt sich diese nach mehrstündigem Beiseitestellen weisslich.

Wird nun der fettige Rückstand im Filter mit Weingeit und Äther aufgenommen und im Wasserbade ausgetrocknet, so wird der Rückstand von Petroläther und Äther vollständig gelöst.

Das Öl aus den Crotonsamen, Crotonöl (*Oleum Crotonis*), ist ein klares, gelbliches oder bräunliches, fettes Öl von saurer Reaktion, welches sich den leicht trocknenden Ölen anreihet. Der Geschmack ist anfangs mild, hinterher allmählich zunehmend stark brennend und scharf und sehr lange anhaltend, wie bei dem Öle aus den Kellerhalskörnern. Es ist ein scharfes und giftiges Drastikum, welches zu 2—3 Tropfen heftiges Purgieren, zu 1—2 g Entzündung der Verdauungswege und den Tod bewirken kann. Auf der Haut erzeugt es allmählich Entzündung, Rötung, Pusteln oder Blasen. Die Ärzte geben es zu  $\frac{1}{2}$  bis ganzen Tropfen. Es ist in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und auch in 36 Teile 90proz. Weingeist, in absolutem Alkohol leicht löslich. Sein spez. Gewicht ist 0,940—0,955. Das Crotonöl ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich; diese Lösung lässt auf Zusatz von Wasser eine rote Fettsubstanz fallen. Sein Verhalten ist sonst von dem anderer trocknenden Öle nicht abweichend und sein Nachweis chemisch

kaum ausführbar, man muss es daher an seinem Verhalten gegen die gesunde Haut und an seinem Geschmack zu erkennen suchen.

Das Crotonöl kommt als ostindisches und englisches Öl in den Handel. Das erstere ist etwas heller gefärbt und soll weniger stark wirken. Man kennt keine Unterscheidungsreaktion für die beiden Handelssorten. Zum Nachweis einer Untermischung fremder fetter Öle dient zunächst die Eigenschaft des Crotonöls, sich mit absolutem Alkohol, sowie mit der 10fachen Menge 90proz. Weingeist klar zu mischen. Einen etwaigen Gehalt an Ricinusöl erkennt man durch die Elaïdinprobe. Reines Crotonöl wird dabei anfangs heller, nach 10—12 Stunden dickflüssiger, die Mischung bleibt aber klar und ist nicht dunkler gefärbt, als das ursprüngliche Crotonöl, während Ricinusöl feste Ausscheidungen giebt.

**Ricinussamen** (*Semen Ricini*; *Semen Catagutiae majoris*), die Samen des in warmen Himmelsstrichen kultivierten Ricinusbaumes (*Ricinus communis* L.), sind fast 1,5 cm lang, 0,9—1,0 cm breit, bis zu 0,6 cm dick (die Europäischen Ricinussamen sind ungefähr  $\frac{2}{3}$  so gross), elliptisch, etwas flach gedrückt, mit schwach gewölbter Rücken- und fast flacher Bauchfläche, oben mit einem weisslichen Warzenansatz versehen. Die harte kahle zerbrechliche Samenschale ist glänzend grau oder blassbräunlich, durch braune oder rotbraune Flecke und Streifen scheckig, innen schwarzbraun. Sie schliesst einen vollen weissen Samenkern ein. Die Samenschale ist geschmacklos, der Samenkern schmeckt zwar anfangs mild und ölig, später aber stark kratzend. Die Samen bestehen aus circa 75 Proz. Samenkern und 25 Proz. Schale, und die Samkerne enthalten circa 45 Proz. fettes Öl. Ihr Genuss bleibt ohne giftige Wirkung, welche eine lediglich purgierende ist, nur das Kratzen in Mund und Schlund ist sehr lästig. Dass die Ricinussamen hier Erwähnung finden, geschieht, um bei einer Untersuchung etwa auf ihre Verwechslung mit Crotonsamen hinzuweisen.

Wird der zerriebene Samen mit 90proz. Weingeist extrahiert, der Weingeistauszug abgedampft und der Rückstand mit warmem Wasser behandelt, so erhält man ein Filtrat, gegen welches die im gleichen Falle bei den Crotonsamen (S. 336) angegebenen Reagentien sich indifferent verhalten, nur Silbernitrat wird beim Kochen reduziert.

Das Ricinusöl, das Öl aus dem Ricinussamen (*Oleum Ricini*; *Oleum Palmae Christi*), wirkt zu 15—20 g purgierend. Es ist klar, farblos oder blassgelblich, sehr dickflüssig, von 0,95—0,96 spezifischem Gewicht, erstarrt unter Abscheidung von weissem Ricinstearin bei 0°, schmeckt mild, hintennach unbedeutend kratzend, wenn ranzig aber scharf und kratzend wie das Öl, welches man beim Behandeln des weingeistigen Extraktes der Samen mit Wasser sammelt. Es mischt sich klar unter Orangefärbung mit konzentrierter Schwefelsäure, ist in einem gleichen bis 1,25fachen Volum 90proz. Weingeist bei mittlerer

Temperatur klar löslich, auch klar löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, so wie in Benzol und Petroläther, jedoch scheiden sich diese beiden letzteren Lösungen gewöhnlich, die in gleichviel Petroläther sicher in der Ruhe in zwei Schichten. Mit Essigsäure sowie mit wasserfreiem Alkohol ist es in jedem Verhältnis mischbar. — Bei der Elaïdinprobe\*) wird das Ricinusöl anfangs trübe weisslich (nicht rötlich oder rot) und erstarrt völlig in 5—8 Stunden zu einer wachsähnlich weissen weichen Fettmasse (Ricinelaïdin). Durch diese Probe und durch das Auflöslichkeitsverhältnis in Weingeist, auch durch das Verhalten in der Benzollösung und gegen Schwefelsäure lässt sich die Echtheit des Ricinusöls leicht und sicher erkennen. Die deutsche Pharmakopöe verlangt vom Ricinusöl ausserdem, dass eine Lösung von 3 g desselben in 3 g Schwefelkohlenstoff auf Zusatz von 2 g konzentrierter Schwefelsäure keine schwarzbraune Farbe annehmen soll, was der Fall ist, wenn fremde fette Öle zugegen sind.

Wenn schon die vorstehenden Angaben genügen, Ricinusöl nachzuweisen und von anderen fetten Ölen zu unterscheiden, so dürfte auch das folgende Verhalten des Öles demselben Zwecke dienen. Man vermischt das Öl mit gewaschenem trockenem Sande zu einem Brei und unterwirft es aus dem Sandbade einer trocknen Destillation, indem man das zuerst übergehende Zehntel von der Menge des verwendeten Ricinusöls für sich auffängt. Dies Destillat enthält das Oenanthol genannte pyrogene Produkt, welches sich durch seinen eigentümlichen Geruch von ähnlichen Produkten leicht unterscheidet.

**Pikrotoxin, Cocculin, Pikrotoxinsäure**, ist ein neutraler oder indifferent, giftiger Bitterstoff in den Samenkernen der Kokkelskörner, Früchte von *Menispermum cocculus*. Das Pikrotoxin bildet in reinem Zustande kleine, geruchlose, farblose, glänzende, wasserfreie, nadelförmige oder plättchenartige Krystalle von sehr bitterem Geschmack, löslich in circa 200 Teilen kaltem, 50 Teilen heissem Wasser, leichter in Weingeist, in 3—4 Teilen kochendem Weingeist, in 250 Teilen Äther, auch in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Amylalkohol löslich. Essigsäure und auch alkalische Lösungen lösen es ziemlich leicht, aus welchen letzteren Lösungen es durch Säuren wieder abgeschieden wird. Mit den Alkalien bildet es gummiartige, mit vielen Alkaloiden jedoch krystallisierende Verbindungen. Das Pikrotoxin ist nicht flüchtig, sondern verkohlt und verbrennt in der Hitze an der Luft. Längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es zersetzt. Aus seiner Lösung in einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure

\*) Die Elaïdinprobe besteht darin, dass man das fette Öl und 25proz. Salpetersäure zu gleichem Volum, z. B. je 5 *ccm*, und einige kleine Kupferschnitzel in einen Reagiercylinder giebt und einige Stunden bis einen Tag beiseite stellt. Während dieser Zeit erfordert die Probe eine öftere Beobachtung.

fällt Wasser Nitropikrotoxin, einen nicht explosiven Stoff, welcher durch kochendes Wasser zersetzt wird. Konzentrierte Ätzkalisösungen zersetzen es in der Wärme vollständig.

Spezielle Identitätsreaktionen auf Pikrotoxin giebt es eigentlich keine. Gegen fast alle Reagentien auf Alkaloide verhält es sich indifferent, selbst beim Kochen mit Kaliumbichromat wirkt es nicht reduzierend. — Silbernitratlösung reduziert es beim Kochen nicht, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit allmählich. — Kalische Kupferlösung reduziert es leicht beim Erwärmen. — Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön gelber Farbe, welche auf Zusatz einer Spur verdünnter Kaliumbichromatlösung in Violett, durch mehr Chromat in Braun übergeht und beim Durchrühren einer schön grünen Färbung Platz macht. — Es geht aus alkalischer und saurer Lösung beim Ausschütteln mit Äther in diesen über. Vergl. auch S. 300 und 301.

Kokkelskörner, Fischkörner (*Fructus Cocculi*), sind die getrockneten Früchte von *Menispermum Cocculus*, eines an felsigen Meeresküsten Ostindiens heimischen Schlinggewächses. Sie bilden kugelig-nierenförmige, circa 1 cm im Durchmesser haltende, fein runzelig-höckrige, einsamige Früchte mit dünnem, leicht ablösbarem, graubraunem Fruchthäuse, die durch einen anhaltend bitteren Geschmack ausgezeichnet sind. (Die Schale ist geschmacklos.) Man hat hin und wieder diese Früchte ganz oder gepulvert, mit Mehl und Eiern zu Kügelchen geformt, benutzt, um die Fische zu betäuben und diese leichter fangen zu können; es ist aber erwiesen, dass der Genuss der mit Kokkelskörnern vergifteten Fische schädliche Wirkungen zur Folge hat, welche sich in Erbrechen und Durchfall äussern. Das früher in England verkäufliche „schwarze Extrakt“ zur Bereitung von Ale und anderen Bieren soll hauptsächlich aus einem Kokkelskörnerextrakt bestanden haben. Da noch heute grosse Mengen der Kokkelskörner im Handel vorkommen, so liegt der Verdacht nahe, dass sie behufs Ersparung an Hopfen zur Bierbereitung öftere Verwendung finden. Das Bier soll dadurch berauschender und auch haltbarer werden. Vergiftungen mit tödlichem Ausgang durch das oben erwähnte Gemisch mit Mehl und Eiern, ferner durch Verwechslung mit Piment und Gewürzpulver sind beobachtet. Eine Vergiftungsdosis für Menschen kann von dem Pulver zu 3—8 g angenommen werden. Vergiftungssymptome sind Übelkeit, Erbrechen, Magenschmerzen, Leibschnitten, oft Durchfall, Zittern, Schwäche, Ohnmacht, Schlafsucht, Konvulsionen, mit abwechselnd tonischen und klonischen Krämpfen. Der Tod kann innerhalb 15—30 Stunden zu erfolgen.

Die Samenkerne der Kokkelskörner enthalten eine grosse Menge eines stearinähnlichen, in heissem Weingeist leicht löslichen Fettes, wenig färbende Substanz und circa 1 Proz. Pikrotoxin, die Fruchtschalen Menispermin und Paramispermin, von welchen ersteres alkaloidische Eigenschaften haben soll; beide Substanzen sind aber nicht giftig.

Der Nachweis der Kockelskörner ist, wenn sie nicht in Substanz vorliegen, einigermaßen schwierig. Wird das Pulver derselben mit Weingeist in der Wärme ausgezogen und der Auszug noch heiss filtriert, so scheidet beim Erkalten aus dem Filtrat jene stearinartige Fettsubstanz in weissen, einigermaßen krystallinischen Flocken aus. Der weingeistige Auszug giebt eingedampft und mit Wasser behandelt ein etwas gelblich gefärbtes, nachhaltig bitter schmeckendes Filtrat, welches sich gegen alle Reagentien, die man zur Erkennung von Alkaloiden und vielen Bitterstoffen anwendet, indifferent verhält. Durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform kann man dieser wässrigen Flüssigkeit den Pikrotoxingehalt entziehen. Nach dem Abdunsten des Äthers oder Chloroforms erhält man einen weisslichen, anscheinend krystallinischen Rückstand, den man mit einigen Tropfen absolutem Weingeist aufnimmt und wieder möglichst langsam tropfenweise auf Uhrgläsern und Objektgläsern abdunsten lässt, um dann eine krystallinische Beschaffenheit unter der Linse zu erkennen und die Reaktion mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat vorzunehmen. Da sich das Pikrotoxin durch seine völlige Indifferenz gegen Reagentien auszeichnet, so muss man bei genügendem Material den physiologischen Versuch an Fischen oder Fröschen ausführen.\*)

Nachweis des Pikrotoxins im Bier. Man hat verschiedene Methoden des Nachweises, denen allen gewisse Mängel anhaften. Nach Ch. Blas verdunstet man behufs Beseitigung des Weingeistes mindestens 4—6 l des Bieres bis auf circa 1—2 l, übersättigt den Rückstand nach dem Erkalten mit Natriumkarbonat und schüttelt ihn zweimal mit  $\frac{1}{10}$  Volum Äther aus, wobei vorzugsweise Hopfenbitter und andere Bitterstoffe in den Äther übergehen, während das Pikrotoxin aus alkalischer Flüssigkeit nur spurenweise von Äther aufgenommen wird. Hierauf wird, nach Abhebung des Äthers, die Bierflüssigkeit angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt, welcher nun das Pikrotoxin aufnimmt und nach dem Verdunsten als eine stark bitter schmeckende Masse zurücklässt. Diese bitter schmeckende Substanz soll mit Weingeist, der mit wenig Essigsäure angesäuert ist, aufgenommen und die filtrierte (?) Lösung teils auf Uhrgläsern, teils auf Objektgläsern abgedunstet werden. Gewinnt man auf diese Weise nicht genügend ausgeprägte Krystallbildungen, so soll man das letzte Verfahren mit Weingeist von anderer Stärke ohne Essigsäure wiederholen. Die Pikrotoxinkrystalle zeigen sich (zuweilen) unter dem Mikroskop fächerartig gebildet, mit Strahlen, welche gegen das Ende häufig geteilt sind. Die Krystalle zu erlangen ist sehr schwierig, und es sind daher zur sicheren Erkennung teils die Schwefelsäure- und Kaliumbichromatreaktion, dann die Konstatierung der Indifferenz gegen Alkaloidereagentien und endlich die

\*) Ein *cg* Pikrotoxin soll genügen, um einen Fisch von 200 bis 300 g Gewicht innerhalb 10 Stunden zu töten.

physiologische Wirkung zu beobachten. Zu der letzteren muss notwendig in einem besonderen Versuche auch der Rückstand aus der ersten Atherextraktion genommen werden, da er eben auch noch einen Teil des Pikrotoxins, was im Biere war, enthalten kann. Gegenwärtiges Hopfenbitter wirkt nicht giftig.

Das Verfahren von Depaire besteht darin, das Bier, wie es ist, mit Kochsalz (360 g per Liter Bier) zu versetzen, damit zu schütteln, dann zu filtrieren und das Filtrat zweimal mit Äther auszuschütteln, den Verdunstungsrückstand aus der Ätherlösung in wenig Weingeist zu lösen, mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, diese Lösung bis zur Abdunstung des Weingeistes circa  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade zu erwärmen, dann nach dem Erkalten wiederum mit Äther auszuschütteln und den Verdunstungsrückstand aus dieser Ätherlösung nochmals aus Weingeist krystallisieren zu lassen. Die obenerwähnte Filtration des Bieres erfordert viel Geduld. Die Krystallisation des Pikrotoxins nach der Blasschen und der Depaireschen Methode gelingt selten genügend.

Eine exakte Trennung des Pikrotoxins vom Hopfenbitter, welches mit jenem dieselben Auflösungsmittel gemein hat, ist kaum möglich und deshalb kann die physiologische Prüfung nicht umgangen werden.

Die von Köhler beschriebene Methode zur Auffindung des Pikrotoxins im Bier beruht darauf, dass die extraktiven Substanzen, Zucker, Gummi, Dextrin etc., durch ammoniakalische Bleiacetatlösung niedergeschlagen werden, Pikrotoxin dadurch nicht gefällt wird und sich dann durch Schütteln mit Äther aus den mit Säure übersättigten Lösungen ausziehen lässt. Man verfährt auf folgende Weise: Dem Bier setzt man zuerst so viel Ammoniakflüssigkeit zu, dass es danach riecht. Man lässt das Bier absetzen und tröpfelt dann in die klare Flüssigkeit unter Umrühren so lange konzentrierte Bleizuckerlösung hinzu, als dadurch Fällung und Trübung entsteht, vermeidet aber einen zu grossen Überschuss des Bleisalzes. Der Niederschlag enthält die Farb- und Extraktivstoffe des Bieres. Man sammelt ihn und wäscht ihn für eine weitere Untersuchung mit heissem absolutem Weingeist. Aus dem vom Bleiniederschlage gesammelten Filtrat, welches das Pikrotoxin enthält, fällt man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, filtriert und verdunstet das Filtrat im Wasserbade bis zur Dicke eines Sirups. Dieser konzentrierten, freie Essigsäure enthaltenden Lösung entzieht man das Pikrotoxin durch Schütteln mit Äther. Die abgegossene Ätherschicht hinterlässt beim Verdunsten einen schwach gefärbten Rückstand von Pikrotoxin in sternförmig gruppierten, gelblich gefärbten Nadeln. Man soll es durch Abpressen zwischen Fliesspapier und einmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist reinigen. Köhler giebt folgende Reaktionen darauf an: Es reduziert alkalische Cuprisulfatlösung, von konzentrierter Schwefelsäure wird es krokusfarbig gelöst, giebt hierauf bei Zusatz von Kaliumbichromat eine violettrote Farbenreaktion, ähnlich derjenigen des Strychnins,

welche aber in Apfelgrün übergeht. Es wird durch kein Alkali oder Metalloxyd gefällt, zersetzt sich aber mit Palladiumchlorür und löslichen Mercurosalzen beim Kochen. Mit 3—5 Teilen Salpeter verrieben, in 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und dann schnell mit Natronlauge alkalisch gemacht, erzeugt es eine ziegelrote Mischung. Wäre gleichzeitig im Bier Strychnin vorhanden, so bleibt dieses beim Ausschütteln mit Äther in der sirupdicken sauren Flüssigkeit zurück und kann daraus auf bekannte Weise ausgezogen werden. Man kann diese Methode dahin modifizieren, dass man das mit Ammoniak und Bleiacetat behandelte Bier filtriert, nach Beseitigung des überschüssigen Bleis durch Schwefelwasserstoff das Filtrat auf circa den zehnten Teil seines Volums abdampft, mit einigen Tropfen Schwefelsäure stark sauer macht und nun zuerst mit Amylalkohol einige Male ausschüttelt, den Amylalkoholauszug bei gelinder Wärme abdunstet, den Rückstand (nach W. Schmidt) in 50 proz. Weingeist löst, filtriert, dann abdunstet, den Rückstand nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Wasser löst, die Lösung mit gereinigter Tierkohle digeriert und aus dem Filtrat endlich das Pikrotoxin mit Äther ausschüttelt.

**Meerzwiebel** (*Bulbus seu Radix Scillae*), die Zwiebel von *Scilla maritima* L. oder *Urginea Scilla Steinheil*, ist officinell und kommt in mehrere cm langen, weisslichen, zähen oder sehr trocknen und dann zerbrechlichen Streifen in den Handel. Von den Handelsgärtnern werden die Zwiebeln von *Ornithogalum caudatum* und *altissimum* als Meerzwiebeln an das Publikum verkauft. Die frischen Meerzwiebeln enthalten einen bitteren, von einer flüchtigen Schärfe begleiteten Saft. Zucker, Schleim, etwas Gerbstoff und dann besonders Scillitin sind Bestandteile der Meerzwiebel. Vergiftungsfälle scheinen durch Meerzwiebel noch nicht vorgekommen zu sein.

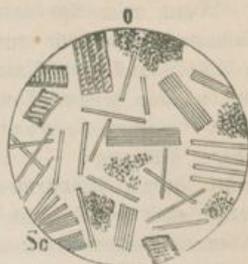
Die wirksamen Bestandteile der Meerzwiebel sind wenig und nicht bestimmt gekannt. Wie es scheint, ist Scillitin nur ein Bitterstoff und kein Alkaloid. Andere Bestandteile sind Harz, in Weingeist und Äther löslich, Weichharz in Äther unlöslich, Schleims substanz (Gummi), viel Zucker (bis zu 20 Proz.), citronensaurer und oxalsaurer Kalk. Ein flüchtiger scharfer Stoff findet sich nur in der frischen Zwiebel. Der Geschmack des wässrigen, sehr schleimigen Aufgusses ist stark bitter und widerlich kratzend. Die weingeistige Tinktur ist gelb und von gleichem Geschmache.

Von der Meerzwiebel sind ein Extrakt, ein Essigauszug (*Acetum Scillae*) und ein Sauerhonig (*Oxymel scilliticum*) officinell. Die Meerzwiebel wirkt diuretisch, für kleine Tiere ist sie ein tödliches Gift.

Der Nachweis der Meerzwiebel im Auszuge gelingt schwer, da es an charakteristischen Reaktionen fehlt, leichter ist der Nachweis derselben in Pulvermischungen, Pillen, Latwergen, wegen ihres Gehaltes an farblosen Raphiden und säulenförmigen Krystallen.

Der Auszug mittelst 90proz. Weingeists aus der Meerzwiebel im Wasserbade zur Trockne eingedampft, dann mit Wasser behandelt giebt ein Filtrat, welches mit — Jodjodkalium eine sehr geringe, — mit Phosphormolybdänsäure eine mässige, — mit Phenylwasser eine unbedeutende Trübung giebt. — Gerbsäure giebt kaum eine Trübung. Die nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder auch Salzsäure erfolgende starke weissgraue Fällung, welche von Essigsäure leicht gelöst wird, rührt von einer Verbindung der Gerbsäure mit der Mineralsäure her. — Gegen Silbersalz, kalische Kupferlösung verhält es sich reduzierend. Die Trübung durch Phosphormolybdänsäure färbt sich auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks blau oder grünlichblau.

Fig. 162.



Meerzwiebelpulver unter dem Mikroskop.

Sadebaum, Sabina, Sevenbaum (*Juniperus Sabina L.*). Die Zweigspitzen (*Herba s. Summitates Sabinae*) des Sadebaums, eines im südlichen Europa heimischen, bei uns in Gärten häufig gezogenen Strauches aus der Familie der *Coniferae-Cupressinae*, werden als Wanzengift, aber auch häufig, und zwar in diesem Falle gewöhnlich frisch gepflückt, als Abortivum gebraucht. In vielen Fällen erliegt die Schwangere diesem Gifte infolge der dadurch hervorgerufenen Entzündung des Magens, der Eingeweide und der Nieren. Der Tod kann schon innerhalb eines Tages oder als eine Folge der Entzündung der Verdauungswege erst nach mehreren Tagen erfolgen. Ein Infusum soll noch stärker giftig wirken als eine Abkochung.

Der botanische Nachweis ist hier allein von Wert und in forensischen Fällen entscheidend. Die Sadebaumspitzen bestehen aus dicht zusammengedrängten Ästchen, besetzt mit glänzenden, immergrünen, sehr kurzen, steifen, auf dem Rücken mit einem vertieften Drüsen versehenen Blättern. Die jüngeren Blätter sind vierzeilig dachziegelartig gestellt, rhombisch und etwas stumpf zugespitzt. Die älteren Blätter stehen weit weniger dicht, sind abstehend und mehr spitzig. Der Geruch ist nicht angenehm, an Wacholder erinnernd und lange anhaltend, der Geschmack widrig und bitter. — Es ist darauf zu achten, dass in dem Ausgebrochenen und in den Contentis sich noch Formelemente des Vegetabilis vorfinden können.

Die Spitzen von *Juniperus Virginiana*, welcher baumartige Strauch auch bei uns gezogen wird, hat in seinen Ästchen und Blättern viel Ähnlichkeit mit dem Sadebaum und wird auch glücklicherweise sehr häufig damit verwechselt, ist aber nicht giftig. Die Blätter dieser Wacholderart stehen weiter auseinander und haben auf der Rückenseite statt

des Drüschens eine Rinne. Der Geruch ist auch weit schwächer. Die Sadebaumspitzen wirken durch den Gehalt an einem scharfen flüchtigen Öle giftig. Sonst enthalten sie noch Harz und eisengrünfällenden Gerbstoff.

Wenn man den mit 90prozentigem Weingeist bewirkten Auszug des Sadebaumkrautes bis zur Verflüchtigung des Weingeistes abdampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, so ergibt sich ein gelbes Filtrat, welches sich gegen Reagentien folgendermassen verhält: — Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt eine dunklere Färbung und käsige-flockige Fällung; — verdünnte Schwefelsäure bewirkt Trübung, welche durch Erwärmen der Mischung zunimmt; — Jodjodkalium erzeugt eine gelbbraune, — Phosphormolybdänsäure eine grasgrüne, in überschüssigem Ammoniak dunkelgrün lösliche, — Kaliumbichromat eine braune Fällung; — Phenylwasser trübt schwach, — Ferrichlorid färbt und trübt olivengrün, — Bleiacetat bewirkt eine starke, gelblichweisse Trübung. — Kalische Kupferlösung und Silbernitrat werden beim Erwärmen reduziert. — Ein Teil dieser Reaktionen müssen der Gegenwart von Gerbstoff zugeschrieben werden, immerhin dienen sie zur Konstatierung des Sadebaumkrautes, dessen mikroskopische Prüfung nichts Charakteristisches aufweist.

Das Sadebaumöl, Sabinaöl (*Oleum Sabinæ*), ist der giftige Bestandteil des Sadebaums und auch schon einigemal als Abortivum mit tödlichem Ausgange gebraucht worden. Das trockne Sadebaumkraut enthält circa 2 Prozent, das frische 1,3 Prozent dieses Öles. Es ist von gelblicher oder gelber Farbe, von dem durchdringenden Geruch der Stammpflanze und von brennend scharfem Geschmack. Sein spezifisches Gewicht variiert zwischen 0,89 und 0,95. Der Kochpunkt liegt zwischen 150 und 160°. Mit Jod verpufft es. 2 Teile Weingeist von 0,85 spezifischem Gewicht sollen 1 Teil des Öles lösen. Es könnte der Fall vorkommen, entscheiden zu müssen, ob ein bei einem Abortus aufgefundenenes ätherisches Öl Sabinaöl oder ein anderes für den gleichen Zweck bisweilen gebrauchtes Öl, wie Rosmarinöl, Rautenöl oder Tanacetöl ist. Es sind deshalb untenstehend einige Reaktionen dieser vier ätherischen Öle zusammengestellt:

Sabinaöl. 1. Es verpufft mit Jod heftig. Man giebt zu dieser Probe 10—15 Tropfen des Öls in ein Uhrgläschen und wirft circa 0,1 Gramm trocknes Jod dazu. — 2. Bei der Schwefelsäure-Weingeistprobe\*) findet starke Erhitzung, aber keine Dampfentwicklung beim Vermischen des Öls mit Schwefelsäure statt. Die Mischung ist dunkelrot

\*) Die Schwefelsäure-Weingeistprobe ist folgende: In einen circa 1,3 cm weiten Probiercylinder giebt man 5—6 Tropfen des Öls und 25—30 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und mischt beide Flüssigkeiten durch Schütteln, unter Beachtung der Reaktionen, welche dabei vorgehen. Nachdem diese Mischung völlig erkaltet ist, giebt man 8—10 cem 90 proz. Weingeist dazu, schliesst den Cylinder mit dem Finger und schüttelt abermals um. Nach Beobachtung dieser Mischung erhitzt man bis zum Aufkochen.

und wenig trübe, nach dem Zusatz von Weingeist rötlich lehmfarben, trübe und wird nach dem Aufkochen etwas klarer und himbeerrot.

Rosmarinöl. 1. Mit Jod geringe Erwärmung und schwache Dämpfe. — 2. In der Schwefelsäure-Weingeistprobe: Starke Erhitzung, aber keine Dämpfe beim Vermischen des Öls mit Schwefelsäure. Die Mischung ist gelblichrot und trübe, nach dem Mischen mit Weingeist chamoisfarben milchigtrübe, auch beim Aufkochen trübe. Nach 2 Tagen ist die Mischung klar, rötlich oder gelblichbraun und klare Öltropfen schwimmen in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche.

Rautenöl. 1. Mit Jod keine Verpuffung. — 2. In der Schwefelsäure-Weingeistprobe: Erhitzung und Dämpfe beim Mischen des Öls mit Schwefelsäure. Mischung dunkelrot und trübe, nach der Mischung mit Weingeist gesättigt himbeerrot, mässig trübe, beim Aufkochen aber klar.

Tanacetöl, Rainfarnöl. 1. Mit Jod keine Verpuffung. — 2. Erwärmung und Dämpfe beim Mischen des Öles mit Schwefelsäure. Mischung dunkelrot, wenig trübe, nach dem Mischen mit Weingeist gelb und etwas trübe, beim Aufkochen völlig klar.

**Raute, Gartenraute** (*Ruta graveolens L.*), eine in unseren Gärten nicht seltener Halbstrauch, dessen getrocknetes Kraut (*Herba Rutae*) auch in den Apotheken gehalten wird, ist keineswegs so unschuldig, als man gewöhnlich glaubt, denn der Saft der frischen Pflanze, oder der Aufguss derselben in reichlicher Menge genossen, bewirkt Abortus. Es sind mehrere Fälle dieser Art bekannt geworden, keiner aber verlief tödlich.

Der Nachweis kann hauptsächlich nur durch die botanische Diagnose versucht werden und gilt hier das, was auch vom Sadebaum gesagt ist. Die Blätter sind dicklich, unbehaart, matt, bläulich angelaufen, getrocknet graugrün, dreifach fiederspaltig, fein durchscheinend punktiert, die Lappen spatelförmig oder verkehrt eiförmig abgerundet, nach vorn gekerbt und 6—7 mm lang. Der Geruch ist eigentümlich, aber nicht unangenehm, der Geschmack scharf und bitter. Die Raute enthält ein ätherisches Öl, dem wohl die Wirkung als Abortivum angehört, ferner einen krystallisierbaren gelben Stoff, Rutin oder Rutinsäure. Letzterer Stoff kann, da er in Wasser unbedeutend löslich ist, nur in Sparen in dem Aufguss der Pflanze enthalten sein. Aus dem heiss bereiteten Aufguss setzt er sich später als ein braugelber Bodensatz ab.

Liegt das zur Bewirkung eines Abortus bestimmte Mittel, das eventuell Raute enthält, noch ganz oder ein Rest desselben vor, so kann man versuchen, daraus Rutin und Rautenöl zu gewinnen und die unten genannten Reaktionen damit auszuführen.

Rutin, Rutinsäure bildet aus Wasser krystallisiert geruch- und geschmacklose, feine, hellgelbe, etwas glänzende Nadeln, welche in der Wärme ihr Krystallwasser vollkommen verlieren. In weingeistiger Lösung schmeckt das Rutin bitter. Es ist neutral, verdrängt aber aus Karbonaten die Kohlensäure. Von kaltem Wasser wird es kaum, reichlicher

von heissem Wasser mit gelber Farbe gelöst. Kalter wasserfreier Weingeist löst es nur spärlich, leichter ein wasserhaltiger Weingeist. Vom Äther wird es nicht gelöst. Von Lösungen der Alkalien und Alkalikarbonate wird es leicht aufgenommen, die Lösungen werden aber unter Sauerstoffaufnahme an der Luft braun. — Bleiacetat fällt es aus wässriger und weingeistiger Lösung mit gelber Farbe, — Ferrichlorid färbt es dunkelgrün. — Auf Gold- und Silberlösung wirkt es schon in der Kälte reduzierend, nicht aber auf — kalische Kupferlösung. — Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Quercitrin und Zucker.

Wenn man den mit 80proz. Weingeist bewirkten Auszug des Rautenkrautes bis zur Verflüchtigung des Weingeistes abdampft und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man ein trübes gelbes Filtrat, welches, wiederholt filtriert, einigermassen klar wird. Es hinterbleibt eine geringe Menge dunkler harzartiger rutinhaltiger Substanz. Jenes wässrige Filtrat verhält sich gegen Reagentien wie folgt. — Konzentrierte Schwefelsäure behutsam zugegossen, so dass diese sich am Grunde der Flüssigkeitssäule sammelt, bewirkt nur an der Berührungsfläche eine dunklere Färbung und beim Stehen trübt sich die wässrige Flüssigkeit stark (ohne flockige Abscheidung). — Verdünnte Schwefelsäure trübt kaum; — Jodjodkalium erzeugt eine braune, — Phosphormolybdänsäure eine gelbgraue, in überschüssigem Ammoniak grün lösliche Fällung; — Kaliumbichromat bewirkt allmählich zunehmende dunklere Färbung; — Phenylwasser trübt stark; — Ferrichlorid färbt stark dunkel grünlichbraun; — Bleiacetat erzeugt einen gelblichen Niederschlag; — kalische Kupferlösung wird beim Erwärmen reduziert; — Silbernitrat bewirkt einen starken sich erst beim Erhitzen reduzierenden Niederschlag. — Von dem entsprechenden Sadebaumauszuge unterscheidet sich der Rautenauszug noch dadurch, dass dieser mit — Cuprisulfat eine Trübung giebt und durch — Kaliumcadmiumjodid und — Kaliumquecksilberjodid getrübt oder gefällt wird.

Das Rautenöl (*Oleum Rutae*) ist wie das Rosmarinöl als Abortivum benutzt worden. Es ist dünnflüssig gelblich, gelb oder grünlichgelb, in einem gleichen Volum 90proz. Weingeist löslich. Es erstarrt bei  $-2-3^{\circ}$  zu glänzenden Blättchen. Der Geruch ist eigentümlich, jedoch nicht unangenehm. Besondere Reaktionen fehlen und müssen die Angaben dafür genommen werden, welche oben S. 344 zur Unterscheidung des Sabina-, Rosmarin-, Tanacet- und Rautenöls angegeben sind.

**Weingeist, Spiritus, Alkohol** (*Spiritus* oder *Spiritus Vin*). Unter dem Namen Weingeist oder Alkohol versteht man im gewöhnlichen Leben den Äthylalkohol. Derselbe kommt in verschiedenen Konzentrationen im Handel vor. Der stärkste ist der sogenannte *Alkohol absolutus*, der etwa 98 Volum-Proz. Äthylalkohol enthält. In absolut

wasserfreiem Zustande lässt er sich als höchst hygroskopischer Körper nur für kurze Zeit durch Rektifikation über entwässertem Cuprisulfat erhalten. — Im käuflichen Sprit (meist Kartoffelspiritus) sind 95 bis 96, in dem Spiritus der Apotheken, den man auch mit *Spiritus rectificatissimus* bezeichnet hat, 90 bis 91 und in dem officinellen *Spiritus debitus* (auch *Spiritus rectificatus* genannt) circa 69 Volum-Proz. Äthylalkohol enthalten.

Der wasserfreie Äthylalkohol ist eine farblose, angenehm riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, die auf der Zunge ein starkes, vorübergehendes Brennen verursacht und sehr leicht entzündbar ist. Sie hat das spezifische Gewicht 0,794 bei 15°; ihr Siedepunkt liegt bei 78° und bei einer Temperatur von — 90° wird sie nur dickflüssig. Der Alkohol lässt sich mit Wasser, Äther, Chloroform in allen Verhältnissen mischen und hat eine sehr grosse Verwandtschaft zu Wasser. Beim Vermischen mit Wasser findet Temperaturerhöhung und Kontraktion statt, die ihr Maximum bei einem Verhältnis von 55 Volumen Alkohol und 45 Volumen Wasser erreicht; sie beträgt in diesem Falle 3,8 des Gesamtvolumens. Eine Folge dieser Kontraktion ist der Umstand, dass man aus dem spezifischen Gewicht einer Mischung aus Weingeist und Wasser nicht direkt auf den Alkoholgehalt schliessen kann; man muss denselben vielmehr auf Grund des ermittelten spezifischen Gewichtes auf einer durch Versuche mit Mischungen von bekanntem Gehalt festgestellten Tabelle ablesen. Man hat solche Tabellen, die entweder Gewichtsprocente oder Volumprocente angeben.

### Tabelle

über den Siedepunkt des wässrigen Alkohols.

Nach Gröning. (Ballings „Gährungschemie“.) †

Temperatur des Dampfes Réaumur	Prozente nach Tralles bei 12,5° R		Temperatur des Dampfes Réaumur	Prozente nach Tralles bei 12,5° R	
	Rückstand			Rückstand	
	der Blase	des Destillats		der Blase	des Destillats
61,75°	92	93	70	20	71
62	90	92	71	18	68
62,50	85	91,50	72	15	66
62,52	80	90,50	73	12	61
63	75	90	74	10	55
63,50	70	89	75	7	50
64	65	87	76	5	42
65	50	85	77	3	36
66	40	82	78	2	28
67	35	80	79	1	13
68	30	78	80	0	—
69	25	76			

Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Flüssigkeiten, die neben Alkohol noch andere Stoffe in Lösung enthalten, muss man den Alkohol entweder durch Destillation isolieren, oder sich indirekter Methoden bedienen, die sich hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften des Alkoholdampfes gründen. Es sind eine Reihe von Apparaten zu diesem Zweck konstruiert worden, von denen die häufigst gebrauchten näher besprochen und zum Teil durch Zeichnung erläutert werden sollen.

Die Methode von Gröning stützt sich auf den Siedepunkt des wasserhaltigen Weingeistes, ebenso die Methode von Pohle, von Brossard-Vidal, Conaty, Ure, für welche besondere Instrumente, Ebullioskop oder thermo-aräometrischer Apparat genannt, vorhanden sind. Diese Instrumente bestehen in Kochgefässen mit eintauchendem Quecksilber-Thermometer, dessen Skala aber nicht Temperaturgrade, sondern die entsprechenden Prozentgehaltzahlen angiebt. Diese Methode ist nur bei Mischungen von Wasser und Weingeist anwendbar und liefert nur annähernde Resultate.

Das Ebullioskop des Fräulein Brossard-Vidal besteht aus 4 Hauptteilen: I ist ein kleiner blecherner Ofen (*C*) mit Spirituslampe (*D*), in welchen (II) ein kupfernes Kesselchen (*A*) mit hölzernem Handgriff (*B*) gesetzt wird. Dieses Kesselchen wird bis *JK* mit derjenigen Flüssigkeit gefüllt, deren Siedepunkt zu bestimmen ist. Das Kesselchen (III) wird durch einen Blechdeckel (*EE*) geschlossen. An dem Deckel ist die Metallscheide, welche das Quecksilbergefäss des Thermometers schützend umgiebt, und das Thermometer nebst Messingplatte, woran die Thermometerröhre festliegt, befestigt. Das Thermometer geht fast bis auf den Boden des Kesselchens, seine Röhre (mit einem verschiebbaren Zeiger versehen) ist aber oberhalb des Deckels horizontal umgebogen. An der Messingplatte befindet sich ein verschiebbares Lineal, auf welchem der Weingeist verzeichnet ist, welcher den Siedepunkten der verschiedenen, direkt dargestellten Mischungen von Weingeist und Wasser entspricht. Die Thermometerskala ist auf dem beweglichen Lineale aufgezeichnet. Dann hat der Deckel noch einen Tubulus zum Einsetzen des Kühlrohres *G* (IV). Dieses besteht aus einem äusseren und inneren Rohr. Letzteres ist unten und oben offen und erlaubt die freie Kommunikation des kochenden Kesselinhaltes mit der äusseren Luft. Das äussere Rohr umgiebt das innere wie ein Mantel, unten dicht anschliessend, oben mit einem beweglichen Deckel, durch welchen das innere Rohr hinausragt. In das äussere Rohr wird bis zu  $\frac{2}{3}$  des Raumes kaltes Wasser gegossen, um das Aufwallen der in dem inneren Rohr aufsteigenden Flüssigkeit zu mindern.

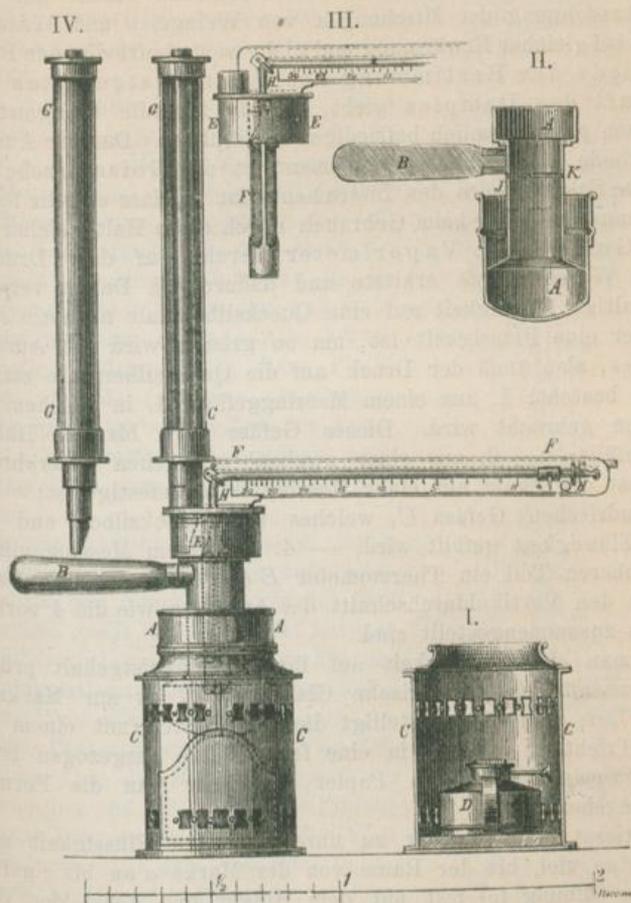
Bei Anwendung des Instruments wird zuerst der Kessel *A* mit Wasser bis *JK* gefüllt und nach dem Aufsetzen des Deckels ohne Kühlrohr das Wasser zum Kochen gebracht, der Nullpunkt der Skala und der Zeiger auf den Punkt gestellt, den das Quecksilber erreicht. (Die jedesmalige Kontrollierung des Nullpunktes ist nicht immer nötig, wenn

mehre  
Besei  
cher  
Wass  
tat w

keit.  
setz  
sie  
geu

mehrere Proben hintereinander gemacht werden.) Hierauf wird nach Beseitigung des Wassers der Kessel mit dem Weine, Biere etc. in gleicher Weise gefüllt, der Deckel mit dem Kühlrohre (letzteres zu  $\frac{2}{3}$  mit Wasser gefüllt) aufgesetzt und nun bis zum Kochen erhitzt. Das Resultat wird direkt und ohne Korrektion abgelesen.

Fig. 163.



Ebullioskop nach Brossard-Vidal.

Fräulein Vidal prüfte eine 20 Proz. Weingeist enthaltende Flüssigkeit. Das Ebullioskop zeigte fast nahezu  $20^{\circ}$ . Mit Kochsalz soweit versetzt, dass sie am Gay-Lussacschen Alkoholometer  $0^{\circ}$  zeigte, ergab sie am Ebullioskop schwach  $20^{\circ}$ . Ebenso, wenn statt Kochsalz Zucker genommen war. Verschiedene Weine ergaben folgende Resultate:

	Ebullioskop.	Destillationsmeth.	Ebullioskop.	Destillationsmeth.
No. 1	7,25 Proz.	7,50 Proz.	No. 6	11,50 „ 11,50 Proz.
„ 2	8,00 „	7,75 „	„ 7	7,50 „ 7,75 „
„ 3	15,50 „	15,50 „	„ 8	25,00 „ 25,25 „
„ 4	18,25 „	18,50 „	„ 9	11,50 „ 11,50 „
„ 5	11,50 „	11,50 „		

Die Methode von Silbermann und Makius beruht auf der ungleichen Ausdehnung der Mischungen von Weingeist und Wasser oder Zuckersaft bei gleicher Erwärmung und giebt wenig befriedigende Resultate.

Methode der Bestimmung des Weingeistgehaltes aus der Spannkraft des Dampfes giebt, da sie für alle weingeisthaltigen Flüssigkeiten passt, ziemlich befriedigende Resultate. Das zur Ausführung dieser Methode gebräuchliche Instrument ist der Geisslersche Vaporimeter. Eine Schattenseite des Instruments ist es, dass es sehr leicht umfällt, man muss es daher beim Gebrauch durch einen Halter sicher stellen.

Der Geisslersche Vaporimeter beruht auf dem Druck, den eine durch Wasserdämpfe erhitzte und dadurch in Dampf verwandelte weingeisthaltige Flüssigkeit auf eine Quecksilbersäule ausübt. Je weingeisthaltiger eine Flüssigkeit ist, um so grösser wird die Ausdehnung des Dampfes, also auch der Druck auf die Quecksilbersäule sein. Das Instrument besteht: 1. aus einem Messinggefäss *A*, in welchem Wasser zum Kochen gebracht wird. Dieses Gefäss wird bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt; — 2. aus einer zweimal gebogenen Glasröhre *B B*, welche nebst der Skala auf einer Messingplatte befestigt ist; — 3. aus einem cylindrischen Gefäss *C*, welches mit Quecksilber und der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt wird; — 4. aus einem Messingcylinder *D*, in dessen oberen Teil ein Thermometer *E* eingesetzt ist. Nachstehende Figur zeigt den Vertikaldurchschnitt des Apparats, wie die 4 vorbezeichneten Teile zusammengestellt sind.

Will man eine Flüssigkeit auf ihren Weingeistgehalt prüfen, so füllt man zuerst das cylindrische Glasgefäss *C* bis zur Marke *a* mit Quecksilber an; man bewerkstelligt dies am besten mit einem kleinen gläsernen Trichter, welcher in eine feine Spitze ausgezogen ist, oder mit einem zusammengerollten Papier, welchem man die Form eines Trichters gegeben hat.

Nun giesst man von der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das Quecksilber so viel, bis der Raum von der Marke *a* an bis *c* gefüllt ist, schliesst die Öffnung (*c*) fest mit dem Finger und kehrt den Cylinder um, damit die Flüssigkeit zwischen Quecksilber und der Bodenwand des Cylinders zu stehen kommt. Dieses Umdrehen wiederholt man öfters, damit die zu prüfende Flüssigkeit möglichst viel mit dem Quecksilber und der Wandung des Cylinders in Berührung kommt. Nach dieser Operation lässt man den Cylinder *C* so weit gefüllt, dass das Niveau der Flüssigkeit genau mit *b* abschneidet. Nun steckt man das geschliffene Ende *s* der Glasröhre *B*, woran die Skala befestigt ist, mässig fest in

die Öffnung des Quecksilbercylinders (*C*), wie dies Figur *r* anzeigt, und kehrt nun das Ganze um, so dass die Skala aufrecht zu stehen kommt. Hierbei fließt das Quecksilber in die Glasröhre *B*. Man hat beim Einsetzen des Glasröhrenendes *s* in die Öffnung des Cylinders *C* darauf zu achten, dass alle Luft durch die Öffnung *s* der Glasröhre *B* austritt, d. h. dass das geschliffene Ende der Röhre bis in die Flüssigkeit hineinreicht und selbst noch etwas Flüssigkeit in die enge Öffnung der Röhre tritt.

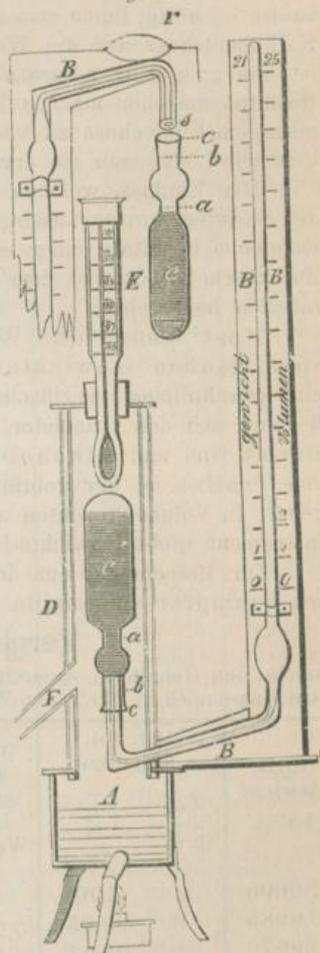
Ist dieses alles geschehen, so wird dieser Teil des Apparats auf das Kochgefäß *A* gesetzt. Hierbei steckt man den kleinen Messingring *r*, welcher sich unten an der Messingplatte befindet, in die Öffnung des Kochgefäßes *A*, und zwar die vorstehenden Messingdrahtansätze in die ihnen entsprechenden Ausschnitte, und dreht die Platte mit der Skala etwas herum, so dass die beiden Drähte diese Platte festhalten. Würde man dies unterlassen, so könnte nicht nur dieser Teil des Apparats leicht herunterfallen, es würde auch Wasserdampf an ungeeigneter Stelle heraustreten.

Nun wird endlich der Messingcylinder *D* über das Cylindergefäß *C* so aufgesetzt, dass er unten mit seiner Ausbuchtung über die Glasröhre greift und damit fest aufsitzt.

Endlich wird durch die mässige Flamme einer Weingeistlampe das im Kochgefäß *A* enthaltene Wasser zum Sieden gebracht. — Die heissen Wasserdämpfe steigen im Messingcylinder *D* in die Höhe und erwärmen das Quecksilber und die zu prüfende Flüssigkeit bis zur Temperatur des siedenden Wassers. Dadurch wird der Weingeist in der Flüssigkeit in Dampf verwandelt, welcher Dampf auf das Quecksilber in der Röhre *B* drückt und es in der Steigröhre *BB* um so höher hinaufdrückt, je mehr Weingeist in der Flüssigkeit enthalten ist.

Der Stand der Quecksilbersäule in der Röhre *B* zeigt an der Skala direkt an, wie viele Prozente Weingeist dem Gewichte und dem Volumen nach in der Flüssigkeit vorhanden sind, und zwar in Zehntelprozenten. Reines Wasser würde die Quecksilbersäule bis 0<sup>o</sup> drücken.

Fig. 164.



Geisslerscher Vaporimeter.

Für völlig ausgegohrene Flüssigkeiten, in welchen keine freie Kohlensäure und Ferment enthalten ist, genügt es, die Flüssigkeit direkt anzuwenden. Extrakte, Zucker, Gummi, Glycerin etc. beeinträchtigen die Resultate nicht. Da Wein und Bier oder andere einer Gährung unterlegene Flüssigkeiten freie Kohlensäure oder Ferment enthalten können, so ist es nötig, ihnen etwas feingepulverten Ätzkalk zuzusetzen. Da ein Kalküberschuss auf die Weingeistbestimmung ohne hindernden Einfluss ist, ein zu geringer Zusatz davon bei frischgegohrenen Flüssigkeiten das Resultat unsicher machen kann, so ist es immer ratsam, den Kalk in geringem Überschuss zu verwenden. Die mit Kalk geschüttelte Flüssigkeit wird, ehe man sie der Prüfung unterwirft, filtriert.

Der Einfluss, welchen ein grösserer oder geringerer Luftdruck auf die Siedetemperatur ausübt, ist zu berücksichtigen, und müssen die gewonnenen Resultate einer entsprechenden Korrektur unterworfen werden. Zu diesem Zwecke ist dem Instrument ein Thermometer und Reduktionstabellen beigegeben.

Bestimmung des Weingeistgehaltes durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes. Man kann zu diesem Zwecke entweder ein gewöhnliches spezifisches Gewichtsäräometer verwenden oder man bedient sich der Aräometer, welche speziell für Weingeistwägungen konstruiert sind und Alkoholometer genannt werden. Der Alkoholometer von Tralles ist der gebräuchlichste, derselbe zeigt direkt den Alkoholgehalt in Volum-Prozenten an. Ein ähnliches, von Richter empfohlenes Instrument giebt Gewichts-Prozente an.

Zur Berechnung aus dem spezifischen Gewicht dient nachstehende, von Stampfer aufgestellte Tabelle:

### Vergleichende Tabelle,

welche den Gehalt an wasserfreiem Weingeist sowohl dem Gewichte, als wie dem Masse nach in 100 Teilen Weingeist von bestimmtem spez. Gewicht angiebt.

Spez. Gewicht 15° C	100 Vol. enthalten		100 Gewichts- teile ent- halten Weingeist	Spez. Gewicht 15° C	100 Vol. enthalten		100 Gewichts- teile ent- halten Weingeist
	Wein- geist.	Wasser			Wein- geist.	Wasser	
1,0000	0	100	0	0,9855	11	89,80	8,87
0,9985	1	99,05	0,80	0,9844	12	88,90	9,69
0,9970	2	98,11	1,60	0,9833	13	88,00	10,51
0,9956	3	97,17	2,40	0,9822	14	87,09	11,33
0,9942	4	96,24	3,20	0,9812	15	86,19	12,15
0,9928	5	95,30	4,00	0,9801	16	85,29	12,98
0,9915	6	94,38	4,81	0,9791	17	84,39	13,80
0,9902	7	93,45	5,62	0,9781	18	83,50	14,63
0,9890	8	92,54	6,43	0,9771	19	82,60	15,46
0,9878	9	91,62	7,24	0,9761	20	81,71	16,29
0,9867	10	90,72	8,06	0,9751	21	80,81	17,12

Spez. Gewicht 15° C	100 Vol. enthalten		100 Gewichts- teile ent- halten Weingeist	Spez. Gewicht 15° C	100 Vol. enthalten		100 Gewichts- teile ent- halten Weingeist
	Wein- geist	Wasser			Wein- geist	Wasser	
0,9741	22	79,92	17,96	0,9095	62	41,65	54,20
0,9731	23	79,09	18,79	0,9072	63	40,63	55,21
0,9721	24	78,13	19,63	0,9049	64	39,60	56,23
0,9711	25	77,23	20,47	0,9026	65	38,58	57,25
0,9700	26	76,33	21,31	0,9002	66	37,54	58,29
0,9690	27	75,43	22,16	0,8978	67	36,51	59,33
0,9679	28	74,53	23,00	0,8954	68	35,47	60,38
0,9668	29	73,62	23,85	0,8930	69	34,44	61,43
0,9657	30	72,72	24,70	0,8905	70	33,39	62,50
0,9645	31	71,80	25,56	0,8880	71	32,35	63,58
0,9633	32	70,89	26,41	0,8855	72	31,30	64,64
0,9620	33	69,96	27,27	0,8830	73	30,26	65,72
0,9607	34	69,04	28,14	0,8804	74	29,20	66,82
0,9595	35	68,12	29,01	0,8778	75	28,15	67,93
0,9582	36	67,20	29,88	0,8752	76	27,09	69,04
0,9568	37	66,26	30,75	0,8725	77	26,03	70,16
0,9553	38	65,32	31,63	0,8698	78	24,96	71,30
0,9538	39	64,37	32,52	0,8671	79	23,90	72,43
0,9522	40	63,42	33,40	0,8644	80	22,83	73,59
0,9506	41	62,46	34,30	0,8616	81	21,76	74,75
0,9490	42	61,50	35,18	0,8588	82	20,68	75,91
0,9473	43	60,58	36,09	0,8559	83	19,61	77,09
0,9456	44	59,54	37,00	0,8530	84	18,52	78,29
0,9439	45	58,61	37,90	0,8500	85	17,42	79,51
0,9421	46	57,64	38,82	0,8470	86	16,32	80,72
0,9403	47	56,66	39,74	0,8440	87	15,23	81,96
0,9385	48	55,68	40,66	0,8409	88	14,12	83,22
0,9366	49	54,70	41,59	0,8377	89	13,01	84,47
0,9348	50	53,72	42,53	0,8344	90	11,88	85,74
0,9328	51	52,73	43,47	0,8311	91	10,76	87,04
0,9308	52	51,74	44,41	0,8277	92	9,62	88,37
0,9288	53	50,74	45,37	0,8242	93	8,48	89,72
0,9267	54	49,74	46,33	0,8206	94	7,32	91,08
0,9247	55	48,74	47,29	0,8169	95	6,16	92,45
0,9226	56	47,73	48,26	0,8130	96	4,97	93,89
0,9205	57	46,73	49,24	0,8089	97	3,77	95,35
0,9183	58	45,72	50,21	0,8046	98	2,54	96,83
0,9161	59	44,70	51,20	0,8000	99	1,28	98,38
0,9139	60	43,68	52,20	0,7951	100	0,00	100,00
0,9117	61	42,67	53,19				

### Tabelle

zur Vergleichung des Alkoholgehaltes von Weingeist der verschied. Konzentrationen nach Volum-Prozenten mit den ihnen zukommenden spez. Gewichten bei 17,5° C; Temperatur nach Meissner und bei 15,55° C Temperatur nach Tralles von letzterem das spezifische Gewicht des Wassers bei 15,65° C = 0,9991, von Meissner dagegen bei 17,55° C = 1,000 gesetzt.

Alkohol in Vol.-Proz.	Spezifisches Gewicht des Weingeistes		Alkohol in Vol.-Proz.	Spezifisches Gewicht des Weingeistes	
	nach Meissner bei 17,5° C	nach Tralles bei 15,55° C		nach Meissner bei 17,5° C	nach Tralles bei 15,55° C
0	1.0000	0.9991	33	0.9621	0.9609
1	0.9985	0.9976	34	9609	9596
2	9971	9961	35	9596	9583
3	9957	9947	36	9582	9570
4	9943	9933	37	9567	9556
5	9929	9919	38	9551	9541
6	9915	9906	39	9534	9526
7	9901	9893	40	9517	9510
8	9888	9881	41	9501	9494
9	9873	9869	42	9485	9478
10	9860	9857	43	9469	9461
11	9847	9845	44	9442	9444
12	9835	9834	45	9435	9427
13	9824	9823	46	9416	9409
14	9814	9812	47	9397	9391
15	9804	9802	48	9378	9373
16	9795	9791	49	9359	9354
17	9786	9781	50	9340	9335
18	9775	9771	51	9320	9315
19	9768	9761	52	9300	9295
20	9759	9751	53	9279	9275
21	9749	9741	54	9257	9254
22	9738	9731	55	9236	9234
23	9728	9720	56	9214	9213
24	9717	9710	57	9191	9192
25	9706	9700	58	9169	9170
26	9695	9689	59	9147	9148
27	9683	9679	60	9123	9126
28	9672	9668	61	9101	9104
29	9662	9657	62	9078	9082
30	9651	9646	63	9056	9059
31	9641	9634	64	9033	9036
32	0.9632	0.9622	65	0.9011	0.9012

Alkohol in Vol.-Proz.	Spezifisches Gewicht des Weingeistes		Alkohol in Vol.-Proz.	Spezifisches Gewicht des Weingeistes	
	nach Meissner bei 17,5 C	nach Tralles bei 15,55° C		nach Meissner bei 17,5° C	nach Tralles bei 15,55° C
66	0.8987	0.8989	84	0.8508	0.8518
67	8964	8965	85	8480	8488
68	8940	8941	86	8452	8458
69	8917	8917	87	8424	8428
70	8892	8892	88	8396	8397
71	8867	8867	89	8367	8365
72	8841	8842	90	8338	8332
73	8813	8817	91	8306	8299
74	8786	8791	92	8272	8265
75	8757	8765	93	8235	8220
76	8728	8739	94	8196	8194
77	8700	8712	95	8155	8157
78	8672	8685	96	8110	8118
79	8645	8658	97	8064	8077
80	8619	8631	98	8026	8034
81	8593	8603	99	7986	7988
82	8568	8575	100	0.7932	0.7939
83	0.8535	0.8547			

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Flüssigkeiten, die neben Alkohol noch andere nicht flüchtige Körper enthalten, kann auf Grund der genannten Tabelle, wie dies schon oben gesagt ist, geschehen, indem man den Alkohol durch Destillation abscheidet und das spezifische Gewicht des wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefüllten Destillates ermittelt; oder auch, indem man das spezifische Gewicht der weingeisthaltigen Flüssigkeit und das der durch Abdampfen auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens entgeisteten Flüssigkeit genau ermittelt und den Alkoholgehalt aus der Differenz berechnet.

1. Im ersten Falle giebt man in einen Kolben genau 100 *ccm* (oder eine andere genau gemessene Menge) der Weingeist enthaltenden Flüssigkeit von festgestellter Temperatur, setzt dem Kolben ein gläsernes Dampfrohr auf, verbindet dieses mit einem Liebig'schen Kühler und legt eine an das Kühlrohr eng anschliessende Vorlage an. Man destilliert nun 50 und mehr *ccm* der Flüssigkeit oder so viel ab, dass der ganze Weingeist, der in der Flüssigkeit enthalten war, in die Vorlage übergegangen ist. Das Destillat verdünnt man nun bis zu dem ursprünglichen Volumen der in Arbeit genommenen Flüssigkeit mit Wasser und bestimmt dann das spezifische Gewicht bei der Anfangstemperatur.

Das spezifische Gewicht des aufgefüllten Destillates entspricht dem spez. Gewicht eines Weingeistes von der Stärke der untersuchten Flüssigkeit.

5. Nach der zweiten Methode werden ca. 100 *ccm* der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem man das spezifische Gewicht unter genauer Berücksichtigung der Temperatur ermittelt hat, auf dem Wasserbade auf die Hälfte oder soweit eingedampft, bis man sicher ist, dass aller Alkohol verdampft ist, eingeengt und der erkaltete Rückstand mit destilliertem Wasser bei genau derselben Temperatur auf das ursprüngliche Volumen von 100 *ccm* aufgefüllt. Das spezifische Gewicht dieser Mischung vergleicht man nun mit dem der ursprünglichen Flüssigkeit und zieht die sich daraus ergebende Differenz von 1,000 (dem spezifischen Gewicht des Wassers) ab. Man hat z. B. ein Bier in vorstehender Weise behandelt:

Das spez. Gewicht des gekochten Bieres ist = 1,0239

Das spez. Gewicht des ungekochten Bieres ist = 1,0181

Die Differenz ist also = 0,0058

Diese Differenz von 1,000 abgezogen ergibt 0,9942. Diese Zahl ist das spez. Gewicht eines Weingeistes, welches mit dem des Wassers verglichen eine gleich grosse Differenz ergibt, wie die spez. Gewichte des gekochten und ungekochten Bieres. Jenes Bier enthält also bei einer Temperatur von 15° C 4 Volumproz. oder 3,2 Gewichtsproz. Weingeist.

Wäre die zu prüfende Flüssigkeit sehr reich an Weingeist, so dass man mehr als  $\frac{3}{4}$  ihres Volums bis zur völligen Verflüchtigung des Weingeistes verdampfen müsste, so ist es besser, 100 *ccm* vor der Destillation bis auf 200 *ccm* mit Wasser zu verdünnen.

Prüfung des Weingeistes und weingeisthaltiger Flüssigkeit auf Verunreinigungen und Beimischungen. Eine der gewöhnlichsten Verunreinigungen des Alkohols besteht in einem Gehalt an Alkoholen mit höherem Kohlenstoffgehalt, die man gewöhnlich unter dem Namen „Fuselöl“ zusammenfasst. Je nach dem Rohmaterial, aus welchem eine weingeisthaltige Flüssigkeit oder der Weingeist dargestellt wird, ist der Gehalt an Fuselöl ein verschiedener. Man unterscheidet einen Kartoffelfusel, Kornfusel etc. Gemeine Spirituosen enthalten auch zusammengesetzte Äther, die ihnen den charakteristischen Geruch, das „Bouquet“ verleihen, so der Kognak, Rum, Arrak etc. Der in Prüfung des Weingeistes Geübte erkennt das Fuselöl durch den Geruch. Man lässt einige Gramme des Weingeistes auf der Handfläche oder auf Fliesspapier verdunsten und prüft dann durch den Geruch, weil das Fuselöl stets schwerer flüchtig ist, als der Weingeist. Besser und sicherer ist diese Geruchsprobe, wenn man in ein Weinglas einige Gramme des Weingeistes giesst und unter Wenden und Drehen des Glases die innere Wandung damit benetzt, einen Überschuss dann ausgiesst. Nun begünstigt man die Verdunstung des Weingeistes, indem man das Glas an der Luft bewegt und kann, wenn dies erreicht ist, den spez. Geruch der dem Weingeiste anhaftenden Stoffe besser beurteilen. Der Fuselgeruch des Weingeistes wird in der Technik bisweilen durch Rektifikation über Chlorkalk oder einem andern Oxydationsmittel zu verdecken versucht, was darauf beruht, dass die Fuselöle in sog. Fruchtäther umgewandelt werden. Um dies oder gleichzeitig unverändertes Fuselöl nachzuweisen, verfährt man

am besten nach Goebel: Circa 30 *ccm* des Weingeistes durchschüttelt man mit 2—3 *ccm* Kalilauge und dunstet das Gemisch bis auf einen Rückstand von 2—3 *ccm* bei sehr gelinder Wärme ab. Übergiesst man nun diesen Rückstand nach dem Erkalten mit 5—6 *ccm* einer Schwefelsäure, welche mit gleichviel Wasser verdünnt war, so tritt irgend ein charakteristischer Geruch nach Fuselöl, Buttersäure, Baldriansäure, Essigsäure auf, wenn der Weingeist Fuselöl oder irgend einen Fruchtäther oder Essigäther enthielt. War der Weingeist durch Destillation über Chlorkalk gereinigt, so wird sich in dem alkalischen Verdampfungsrückstande nach der Übersättigung mit verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat Chlor nachweisen lassen. Natürlich ist für diesen Fall die Verwendung einer chlorfreien Ätzlauge unbedingt erforderlich. War der Weingeist mit Holzgeist vermischt, so werden sich mittelst derselben Probe pyrogene Produkte durch den Geruch verraten. Ebenso wird sich hier eine etwaige Verfälschung des Weingeistes mit Runkelrübenspiritus durch einen besonderen Geruch erkennen lassen. Ein mit Runkelrübenspiritus gemischter Weingeist soll mit einem halben Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt eine rosenrote Färbung annehmen.

Prüfung des Weingeistes auf einen Gehalt von Methylalkohol oder Holzgeist. Dieselbe geschieht nach Miller in folgender Weise: In einem Kölbchen löst man 1,25 *g* Kaliumbichromat in 12,5 Wasser, setzt dazu 20 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und dann 2,0 *g* des zu prüfenden Weingeistes, durchschüttelt und stellt 10 Minuten beiseite; alsdann fügt man noch soviel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit alkalische Reaktion zeigt, erwärmt, filtriert und wäscht das Filter mit circa 15,0 *g* Wasser nach. Aus dem Filtrate fällt man den Rest Chromsäure sehr genau mit Bleiacetat, erwärmt gelind und filtriert wieder. Das nun gesammelte Filtrat ist klar, neutral und farblos. Man verdunstet es bis auf circa 8,0 *g*, giebt es in einen Probiereylinder, dazu 1 Tropfen verdünnte Essigsäure und 0,05—0,06 *g* Silbernitrat in circa 1,5 *g* Wasser gelöst. Nun erhitzt man und lässt 2—3 Minuten sieden. Eine dunklere Färbung der Flüssigkeit tritt hierbei in allen Fällen ein. Man giesst einige Minuten nach dem Kochen die Flüssigkeit unter sanftem Neigen des Probiereylinders aus und betrachtet die Innenseite des Cylinders gegen weisses Papier. Ist die Innenseite braun belegt, so liegt ein Gehalt von Holzgeist im Weingeist vor. Da ein roher Weingeist oft eine ähnliche Reaktion giebt, so wäre es richtiger zu sagen, dass eine Beimischung von Holzgeist höchst wahrscheinlich vorliegt. Nach Young dient als Reagenz eine Lösung von Kaliumpermanganat in 1000 Teilen Wasser. 15 Tropfen dieser Lösung färben 20,0 *g* reinen Weingeist blassrot, welche Färbung sich mehrere (10) Minuten lang erhält; enthält aber der Weingeist nur 2 Proz. Holzgeist oder auch anderweitige organische Substanzen (wie Gerbstoff aus dem Fass), so nimmt derselbe sofort eine braune Färbung an, welche um so intensiver wird, je mehr Holzgeist

vorhanden ist. Der *Methylated Spirit* der Engländer färbt auch sofort dunkelbraun.

Nach einer anderen Methode zum besonderen Nachweis beigemischten Methylalkohols verdünnt man 50 *ccm* des Weingeistes mit einem gleichen Volum Wasser, giebt ihn in einen Glaskolben mit kurzem Halse und destilliert aus einem Wasserbade, das man nicht über 80° C hinaus erwärmt, einige *ccm* ab. Dem Destillat setzt man in einem Probierring 1—2 *ccm* einer Tausendstel-Kaliumpermanganatlösung hinzu und mischt. Reiner Äthylalkohol bewirkt nur langsam eine Zersetzung des Permanganats, so dass sich die rote Farbe einige Minuten lang erhält und langsam durch andere rote Nuancen in Braun übergeht. Bei Gegenwart von Methylalkohol findet sofort Reduktion statt und die Flüssigkeit färbt sich braun.

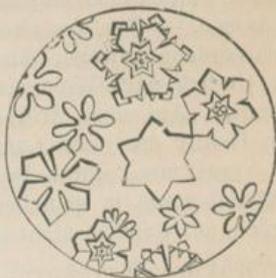
Eine Prüfung des Weingeistes mittelst Silbernitrats, welches in reinem Weingeist keine Veränderung erleidet, giebt keinen Anhalt. Der Weingeist, welcher in eichenen Fässern verschickt und aufbewahrt ist, enthält stets Spuren Gerbstoff, welche auf Silbernitrat reduzierend wirken. Der Gehalt an Gerbstoff und vieler andern organischen Stoffe giebt sich zu erkennen, wenn man den Weingeist mit einem gleichen Volum Ammoniakflüssigkeit mischt und gelind erwärmt, wodurch bei völlig reinem Weingeist keine Färbung eintreten darf.

Irgend ein Gehalt an weniger flüchtigen oder fixen Stoffen ergibt sich, wenn man in flacher Glasschale einige *ccm* des Weingeistes freiwillig verdunsten lässt, durch den dabei bleibenden Rückstand. Metallische Verunreinigungen werden durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen.

Nachweis des Weingeistes. Kleine Mengen Weingeist, welche sich durch Geruch und Geschmack nicht erkennen lassen, müssen durch Destillation aus dem Wasserbade isoliert werden. Man giebt die fragliche Flüssigkeit oder Substanz, zuvor mit Ätzkalilauge schwach alkalisch gemacht, in eine Retorte und destilliert in eine kühlgehaltene Vorlage, in welche man einige Kubikcentimeter destilliertes Wasser gegeben hat, über. Einige Tropfen des Destillats, mit etwas Kaliumbichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, werden bei Gegenwart von Weingeist, welcher hierbei in Aldehyd verwandelt wird, nicht ermangeln, die Flüssigkeit grün zu färben. — Man giebt ferner circa 1 *ccm* des Destillats nebst 0,3—0,5 *g* trocknen Kaliumacetats in ein Probierring und setzt einige Kubikcentimeter konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Es wird sich bei Gegenwart von Weingeist der charakteristische Geruch nach Essigäther ergeben. — Ferner ist die Jodoformreaktion vorzunehmen. Als Reagentien dienen eine mit Jod gesättigte Lösung von Jodkalium in der 5—6 fachen Wassermenge und eine ca. 10prozentige Ätzkalilösung. Zu 3—5 *ccm* des zu prüfenden Destillats giebt man 5—6 Tropfen der Ätzkalilösung, erwärmt bis auf 40—50° C. und setzt dann von der Jodlösung so lange tropfenweise unter gelindem Agitieren

hinzu, bis die Flüssigkeit bräunlichgelb gefärbt ist. Verschwindet diese Farbe nach einigem Agitieren nicht, so setzt man mittelst eines Glasstabes noch 1 oder 2 Tropfen oder so viel der Ätzkalilauge hinzu, bis die agitierte Flüssigkeit völlig farblos erscheint, und stellt sie dann beiseite. War Weingeist gegenwärtig, so entsteht früher oder später eine Ausscheidung des gebildeten Jodoforms in Gestalt gelblicher Partikel am Grunde der Flüssigkeit. Man dekantiert und giebt den letzten Tropfen derselben auf ein Objektglas, bedeckt ihn mit einem Deckgläschen und prüft ihn unter dem Mikroskop, wo sich die Jodoformkrystalle bei 200 bis 400facher Vergrößerung in mannigfacher Gestalt von Ordenssternen dem Auge präsentieren. Alle die vorstehenden Reaktionen zeigen Weingeist zwar an, sie finden aber auch statt bei Gegenwart von vielen anderen Stoffen, welche dem Weingeist verwandt sind. Erfolgt auf jede Reaktion ein Resultat, das die Gegenwart von Weingeist andeutet, so dürfte dieselbe auch mit einiger Sicherheit anzunehmen sein. Jodoform entsteht auch bei Gegenwart von Aceton, Aldehyd, Amylen,

Fig. 165.



Jodoformkrystalle, 300fache Vergr.

Butylalkohol, Essigäther, welche möglicherweise in dem Destillat aus dem Wasserbade enthalten sein könnten. Folgende Substanzen bilden kein Jodoform, Ather, Äthylchlorür, Äthylenchlorür, Amylalkohol, Chloroform. (Die Jodoform gebenden und nichtgebenden Substanzen sind unter „Jodoform“ angeführt.)

Sonnenschein giebt in seinem „Handbuch der gerichtlichen Chemie“ (1869) folgendes von Buchheim herrührendes Verfahren zum Nachweis von Weingeist an: Die Leichenteile dürfen nicht sauer reagieren. Ist dies der Fall, so macht man das Objekt mit Ätzkalilauge alkalisch, giebt es in eine Retorte und schiebt in den Retortenhals ein Schälchen mit Platinmohr möglichst nahe an die Biegungsstelle. An zwei Seiten des Schälchens befinden sich Streifen Lackmuspapier, von denen der eine gegen den Retortenbauch, der andere in entgegengesetzter Richtung plaziert und mit dem Platinmohr in Berührung ist. Bei langsamer, vorsichtiger Destillation werden die Weingeistdämpfe, indem sie mit dem Platinmohr in Berührung kommen, eine Oxydation in Aldehyd und Essigsäure erfahren und das Lackmuspapier röten. Das Destillat kann auch noch mit Silbernitrat auf Aldehyd geprüft werden. Ausser Äther und Methylalkohol kennt man keine andern Körper, welche sich gegen Platinmohr ähnlich verhalten. Bei sehr kleinen Mengen von Weingeist empfiehlt es sich, dem Platinmohr die demselben anhaftenden Spuren von Essigsäure mit einigen Tropfen Wasser zu entziehen, die wässrige Lösung nach Neutralisation durch Alkali zu Trockne zu verdampfen und mit dem Rückstande mittelst einiger Körnchen Arsentrioxyd die „Kakodylreaktion“ zu versuchen.

Weingeist wirkt als Gift, wenn er konzentriert in grösserer Menge genossen wird. Absoluter Weingeist ist in Dosen von 30—50 g ein absolutes Gift. Weingeist von 80—90 Proz. kann in doppelt so starker Dosis als Gift angesehen werden. Eine toxische Gabe für verdünnten Alkohol, wie ihn die verschiedenen Spirituosen bieten, lässt sich nicht gut aufstellen, es hängt dies sehr von der Individualität ab; auch hier spielt die Gewöhnung eine grosse Rolle. Bei einer akuten Alkoholvergiftung hat man in erster Linie auf eine Entleerung des Magens, entweder mit der Magenpumpe oder durch ein Brechmittel Rücksicht zu nehmen; ausserdem empfiehlt es sich, den Patienten viel Wasser trinken zu lassen. — Der Leichenbefund ergibt einen entzündlichen Zustand der Verdauungswege, ein blutreiches Gehirn. Nicht selten lässt sich der Geruch nach Weingeist in der Mund-, Brust- und Magenöhle wahrnehmen. Aus dem Erbrochenen, den Contentis, auch aus dem Harn, dem Gehirn und den Lungen lassen sich, erfolgte der Tod am Tage der Vergiftung, durch Destillation kleine Mengen Weingeist sammeln. Natürlich muss in manchen Fällen auch auf andere giftige Stoffe geprüft werden, mit welchen nicht selten weingeistige Getränke verschärft werden.

Kognak Franzbranntwein (*Spiritus Vini Gallici*), *Esprit, Alcohol de Montpellier*, ist ein Destillat aus Wein und gegohrenen Weintrauben, enthält kein Fuselöl, und zählt zu den feineren Branntweinen. Er ist charakterisiert durch ein eigentümliches, dem Weine angehörendes Arom (Önantäther), welcher den eigenartigen Geschmack und Geruch des Kognaks bedingt. Aus völlig reifen Trauben gewinnt man die feinere, aus Traubentrestern, die man unter Zusatz von Zucker vergähren lässt, eine geringere Sorte. Der Gehalt an Alkohol bewegt sich zwischen 45 und 58 Volum-Prozenten. Frisch bereitet ist er ungefärbt und bleibt auf Flaschen gefüllt farblos, er nimmt aber bei längerer Lagerung in Fässern eine gelbliche Farbe an und zwar durch Aufnahme von etwas Gerbstoff und Extractivstoff aus dem buchenen oder eichenen Holze der Fässer. Diese Färbung wird oft künstlich erzeugt, um eine lange Lagerung zu fingieren. Dazu verwendet man Karamel, Katechu oder Chinesischen Thee oder eine Tinktur aus Eichen- oder Buchenholzspänen. Karamel ist dadurch vor ähnlichen Farbkörpern charakterisiert, dass er durch Eiweiss nicht niedergeschlagen wird. — Auch ein zu grosser Zusatz von den erwähnten Gerbstoffmitteln ist zu beanstanden. Über die Menge dieser Stoffe giebt der Verdampfungsrückstand Aufschluss. Das Gewicht desselben von 1 Liter Kognak darf nicht über 0,05 hinausgehen. Die Natur des Gerbstoffs lässt sich mit starkverdünnter Ferrichloridlösung erproben. — Eine schwache saure Reaktion zeigt der Kognak meistens, sie rührt von Essigsäure her. — Der Kognak ist zu prüfen auf metallische Verunreinigungen, wie z. B. auf Blei, welches durch Schwefelwasserstoffwasser leicht nachzuweisen ist. — Bei weitem der grösste Teil des in Deutschland käuflichen Kognaks ist Kunstprodukt. Obenan steht ein circa 45proz. reiner Weingeist, welcher mit Drusen- oder

Weinöl aromatisiert ist. Andere Kunstprodukte sind Mischungen z. B. aus 2500—3000 Teilen 80—90proz. reinem Weingeist, 1700—2000 Teilen destilliertem Wasser, 10 Teilen *Spiritus Aëtheris nitrosi*, 5 Teilen Gewürztinktur, 1 Teil Essigäther und 2 Teilen Tannin, oder ein Gemisch aus 1 Teil Kognakessenz, 1000 Teilen Weingeist und 500—600 Wasser. Die Kognakessenz besteht z. B. aus einem Gemisch von 15 Teilen Essigäther, 12 Teile *Spiritus Aëtheris nitrosi* und 1 Teil rektifiziertem Holzessig, oder aus 5 Teilen Drusenöl, 4 Teilen Essigäther, 1 Teil Gewürztinktur, 3 Teilen Galläpfeltinktur und 100 Teilen Weingeist. Durch längeres Lagern nehmen diese künstlichen Kognaks Geruch und Geschmack der echten an. Das Drusenöl gewinnt man bei der Destillation der Weinhefe. Seit neuerer Zeit bemüht man sich, Deutschen Kognak in den Handel zu bringen, der dem französischen in keiner Weise nachsteht.

Zur sicheren Entscheidung eines künstlichen Kognaks vom echten fehlt es noch an zuverlässigen Methoden. Man mischt 0,5 Liter mit 10,0 g 10proz. Ammoniakflüssigkeit und stellt unter häufigem Umschütteln der halbgefüllten Flasche einen Tag beiseite. Dann giebt man die Flüssigkeit in eine Retorte und destilliert aus dem Wasserbade bei einer Temperatur von 70—80° circa 20 *ccm* ab, welche man zu Reaktionen aufbewahrt. Hierauf destilliert man den grössten Teil des Weingeistes ab und dampft den Rückstand im Wasserbade bis zur Trockne ein. Einen Teil des trocknen Rückstandes, welcher bei gutem Kognak nicht mehr als 0,025 g wiegen darf, wird auf Platinblech mit etwas Kohlenpulver bestreut und behutsam bis zum Glühen erhitzt. Findet hierbei eine Verpuffung statt, so ist der Kognak unbedingt ein künstlich hergestellter. Das obige erste Destillat darf mit etwas Silbernitrat versetzt und schwach erwärmt nicht sofort, sondern erst nach einigen Minuten reduzierend wirken. Im andern Falle ist der Kognak verdächtig. Eine geübte Zunge entscheidet hier oft besser als die chemischen Reaktionen.

Arrak, ein weingeistiges, 40—55 Volum-Proz. Weingeist enthaltendes Getränk von eigentümlichem Geschmack und Geruch. Der Ostindische ist durch Gährung aus Reis und Zucker, durch Destillation der ausgegohrenen Masse und durch Versetzen des Destillats mit Kokussaft bereitet. Der Batavische enthält keinen Kokussaft. Der beste ist der Arrak, welcher von Goa exportiert wird. Der ausländische und auch der bei uns käufliche Arrak sind meist Kunstprodukte. Die Unterscheidung der echten von der künstlichen Ware muss auch hier vorzugsweise dem Geschmack anheimgegeben werden. Chemische Anhaltspunkte giebt es nicht. Ein guter Arrak darf nicht unter 50 Volum-Proz. absoluten Weingeist enthalten, muss klar und höchstens gelblich sein und darf auf der Zunge weder einen styptischen, noch brennenden Geschmack zurücklassen.

Branntweinarten besonderer Art sind Gin und Whisky in Grossbritannien durch Gährung und Destillation aus Malz und Wacholder-

beeren bereitet, — Kirschwasser, durch Gährung und Destillation aus den schwarzen Kirschen mit den Kernen. Dieses ist unbedeutend blausäurehaltig, oft aber mit Kupfer verunreinigt. Diesem Umstand verdankt die sog. Guajakholzprobe für Kirschwasser ihre Entstehung. Man glaubte in der damit eintretenden Blaufärbung eine sichere Reaktion auf echtes Kirschwasser zu besitzen, hat aber gefunden, dass diese Färbung nur bei einem Kupfergehalt des blausäurehaltigen Kirschwassers eintritt. Hierher gehört auch der Maraskino, bereitet aus einer kleinen in Dalmatien wachsenden Kirsche, Makaschka genannt, und der — Slibowitz aus Pflaumen bereitet. — Rum oder Rhum wird durch Gährung und Destillation aus dem Zuckerrohrsaft oder dem Saft des Zuckerahorns bereitet. Er hat ein eigentümliches Arom, enthält circa 50 Volum-Proz. absoluten Weingeist. Die beste Ware ist der Jamaika-Rum. Die allermeisten Rumsorten im inländischen Handel sind künstliche Nachahmungen. — Tafia ist ein dem Rum ähnliches aus Zuckerrohrsaft bereitetes, gewöhnlich aber reinlicher bereitetes Getränk.

Absinth ist ein 40—60 Volum-Proz. Weingeist enthaltendes Getränk, welches mehrere Proz. flüchtiger Öle, wie Wermutöl, Zimtöl, Anisöl, Nelkenöl, Angelikaöl enthält und gemeinlich durch Auszug frischer Spinatblätter, Eppig und Petersilie grün gefärbt ist. Da man die grüne Farbe auch schon durch Cupriacetat oder durch Gutti und Indigokarmin erzeugt angetroffen hat, so hat man auf diese schädlichen Substanzen sein Augenmerk zu richten. Kupfer entdeckt man durch Schwefelwasserstoff, Gutti in dem Verdampfungsrückstande in der Weise, wie unter Gutti angegeben ist. Das Gelb kann aber auch von Curcuma oder Safran herkommen.

Liköre, Untersuchung derselben. Liköre nennt man geistige Getränke, die 20—30 Vol.-Proz. Rohrzucker und 33—40 Volum-Proz. Weingeist enthalten und mit verschiedenen Gewürzauszügen, Tinkturen, flüchtigen Ölen aromatisiert und verschieden gefärbt sind. Zum Nachweise von Anilinfarbstoffen werden circa 15 *cem* des Likörs in einem Porzellangefäß bis auf  $\frac{1}{2}$  Volum abgedampft (um den Weingeistgehalt zu beseitigen), dann ungefähr bis auf 10 *cem* mit destilliertem Wasser verdünnt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt, welcher jene Anilinfarben löst und beim Abdampfen zurücklässt.

Behufs der Erkennung der einzelnen Bestandteile reicht oft Geruch und Geschmack aus. Bei kompliziert zusammengesetzten Likören verdunstet man den Weingeist bei einer Temperatur von höchstens 45° C. Der Rückstand wird nach dem Erkalten den spezifischen Geruch der etwa gegenwärtigen flüchtigen Öle deutlicher erkennen lassen. Diese flüchtigen Oele lassen sich durch Ausschütteln mit Petroläther sammeln. Die wässrige Flüssigkeit nach dem Ausschütteln mit Petroläther wird im Wasserbade soweit als möglich abgedampft, wenn es sein kann, bis zur Trockne, und dann mit absolutem Weingeist extrahiert. Der Weingeist löst nur unbedeutende Mengen Zucker, besonders aber etwa gegen-

wärtiges Glycerin und Harze von Zittwerwurzel, Ingwer, Aloë und anderen Stoffen. Der Verdampfungsrückstand aus dem weingeistigen Auszuge giebt eingedampft ein Material, das näher untersucht werden muss. Das Ingwerharz ist z. B. unlöslich in Natriumkarbonatlösung, Ammoniakflüssigkeit, Petroläther und Benzol, löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther. Das Harz aus rotem Sandelholz ist unlöslich in Petroläther, löslich mit orangegelber Farbe in Äther. Aloëharz ist unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, löslich in Natriumkarbonatlösung und Ammoniakflüssigkeit. Je nach den Substanzen, deren Gegenwart durch Geschmack und Geruch vermutet werden, hat man die Scheidung vermittelt der verschiedenen Lösungsmittel vorzunehmen.

**Weinmost, Most.** Unter Most versteht man den frisch gepressten Saft der reifen Weintrauben. Derselbe hat keine einheitliche chemische Zusammensetzung, die einzelnen in ihm enthaltenen Bestandteile variieren vielmehr sowohl hinsichtlich der absoluten Menge, als auch dem relativen Verhältnis der einzelnen Stoffe nach. Die für die Qualität des Mostes und des daraus bereiteten Weines in erster Linie in Betracht kommenden Bestandteile sind Zucker und Kaliumbitartrat. Ausserdem sind darin noch enthalten Pektin (Pflanzengallerte), Albumin (0,2—0,8 Proz.)\*, Gummi, Extraktivstoffe, freie Weinsäure (umsomehr, je weniger die Weintrauben ausgereift sind), Calciumtartrat, Traubensäure, Äpfelsäure (oder Citronensäure), Gerbsäure, ferner von rein mineralischen Körpern: Thonerde, Mangan, Eisen, Kaliumsulfat, Natriumchlorid, Spuren von Kieselsäure und als wichtigste unter diesen die Phosphate des Calciums und Magnesiums.

Der Gesamtschengehalt schwankt zwischen 0,25 und 0,4 Prozent. Das Aroma eines Mostes hängt von der Trauben-Sorte und den Boden- und klimatischen Verhältnissen ab. Viele von diesen Bestandteilen werden während der Gärung des Mostes, zum Teil in krystallisierter Form, ausgeschieden, sie finden sich also im fertigen Weine nicht mehr.

Die chemische Untersuchung des Mostes beschränkt sich in der Praxis in der Regel auf die Ermittlung des Gehaltes an Zucker und freier Weinsäure, da das Mengenverhältnis dieser beiden Körper für die voraussichtliche Qualität eines aus dem Moste resultierenden Weines massgebend ist. Wie schon oben angedeutet, geht der Gehalt an freier Säure in der Weinbeere in dem Masse zurück, wie die Zuckerbildung stattfindet. Auch die durch das im Most vorhandene Kaliumbitartrat bedingte Acidität geht während des Gährungsaktes in dem Masse zurück, als der Wein Zucker enthält, da sich in dem gleichen Verhältnis Alkohol bildet und die Ausscheidung des Weinsteines gleichen Schritt damit hält.

— Nach Fresenius zeigten Sylvanertrauben z. B.

\*) 100 Teile Eiweiss entsprechen 15,5 Teilen Stickstoff.

in dem sehr geringen Weinjahre 1847 das Verhältnis von 1 Säure:12 Zucker  
 " " besseren " 1854 " " " 1 " :16 "  
 " " guten " 1848 " " " 1 " :24 "  
 Holdermann fand in 1886er Most aus Margräfler Reben 14,205  
 Proz. Zucker und 5,72 pro Mille Säure, was einem Verhältnis von  
 1 Säure : 24,7 Zucker entspricht.

### Vergleichende Tabelle

der spez. Gewichte des Mostes, mit der Skala des Oechsleschen Musti-  
 meters und dem Zuckergehalte des Mostes.

Spez. Gew.	Grade der Oechsleschen Mostwage	Prozentgehalt Traubenzucker	Spez. Gew.	Grade der Oechsleschen Mostwage	Prozentgehalt Traubenzucker	Spez. Gew.	Grade der Oechsleschen Mostwage	Prozentgehalt Traubenzucker
1,041	41	8,0	1,064	64	14,0	1,087	87	20,2
1,042	42	8,3	1,065	65	14,2	1,088	88	20,4
1,043	43	8,6	1,066	66	14,4	1,089	89	20,7
1,044	44	8,9	1,067	67	14,7	1,090	90	20,9
1,045	45	9,2	1,068	68	15,0	1,091	91	21,2
1,046	46	9,4	1,069	69	15,2	1,092	92	21,4
1,047	47	9,7	1,070	70	15,5	1,093	93	21,7
1,048	48	9,9	1,071	71	15,8	1,094	94	21,9
1,049	49	10,2	1,072	72	16,1	1,095	95	22,2
1,050	50	10,5	1,073	73	16,3	1,096	96	22,5
1,051	51	10,8	1,074	74	16,6	1,097	97	22,7
1,052	52	11,1	1,075	75	16,9	1,098	98	23,0
1,053	53	11,4	1,076	76	17,2	1,099	99	23,2
1,054	54	11,7	1,077	77	17,5	1,100	100	23,4
1,055	55	11,9	1,078	78	17,8	1,101	101	23,7
1,056	56	12,2	1,079	79	18,0	1,102	102	23,9
1,057	57	12,5	1,080	80	18,3	1,103	103	24,2
1,058	58	12,7	1,081	81	18,5	1,104	104	24,5
1,059	59	13,0	1,082	82	18,8	1,105	105	24,8
1,060	60	13,2	1,083	83	19,1	1,106	106	25,0
1,061	61	13,4	1,084	84	19,4	1,107	107	25,2
1,062	62	13,6	1,085	85	19,7	1,108	108	25,4
1,063	63	13,9	1,086	86	20,0	1,109	109	25,7

Bestimmung des Zuckergehaltes. Eine empirische, im  
 gewöhnlichen Leben allgemein angewendete Methode für diesen Zweck  
 gründet sich auf die Ermittlung des spezifischen Gewichtes durch Aräo-  
 meter. Man hat ein spezielles Instrument hierfür konstruiert; es ist  
 bekannt unter dem Namen „Mostwage“ oder „Mustimeter“ und nach  
 seinem ersten Verfertiger „Oechslesche Mostwage“ benannt. Die-  
 selbe besteht in einer silbernen oder neusilbernen Senkspindel, deren  
 Skala die decimalen und centesimalen Abteilungen der spezifischen Ge-  
 wichtszahlen in der Weise angeben, dass z. B. ein Most von dem spe-  
 zifischen Gewichte 1,060 gleich 60<sup>0</sup> Oechsle hat; ein solcher von

1,102 spezifischen Gewicht giebt an der Oechsleschen Mostwage 102<sup>o</sup> an. Die Angaben der Oechsleschen Wage ergeben keine absolut korrekten Resultate, da in dem Moste noch eine Reihe von andern Körpern enthalten sind, die auf das spezifische Gewicht desselben von Einfluss sind. Obige Tabelle gestattet eine Vergleichung der Oechsleschen Grade mit den daraus berechneten Zuckerprozenten.

Ein ähnliches Instrument ist das „Ballingsche Saccharimeter“. Es unterscheidet sich von dem obigen dadurch, dass es an Stelle der Grade direkt Zuckerprocente angiebt und zwar sind diese Zahlen unter Berücksichtigung der obigen Bestandteile des Mostes auf wahren Zuckergehalt korrigiert. Ein weiteres, seit neuerer Zeit vielfach gebrauchtes Aräometer zur Zuckerbestimmung des Mostes ist die von Dr. Schmidt-Achert empfohlene Mostwage. Sie ist eine modifizierte Oechslesche Wage und besteht aus einem gläsernen Senkkörper mit eingeschmolzenem Thermometer und hat eine doppelte Skala, die in der einen Kolumne die Oechsleschen Grade, in der andern die denselben entsprechenden Zuckerprocente anzeigt. Als einheitliche Temperatur sind 14<sup>o</sup> R markiert und in dem Instrument selbst eine kleine Korrektions-tabelle für die während der Ermittlung möglichen Temperaturschwankungen eingeschlossen. Das ganze Instrument ist sehr handlich zusammengestellt; der zu prüfende Most wird in einen verhältnismässig engen Glascylinder gegeben und kann, wenn er zu kalt ist, sehr rasch durch die Handwärme, oder wenn er zu warm wäre, durch Eintauchen in kaltes Wasser auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Die auf dem Instrument angegebenen Zuckerprocentzahlen stimmen mit denen der obigen Tabelle nicht vollkommen überein und sind vermutlich korrigierte Zahlen.

Die exakte Bestimmung des Zuckergehaltes geschieht am bequemsten mit titrierter kalischer Kupferlösung. Um sich dabei von den Nebenbestandteilen des Mostes möglich unabhängig zu machen, vermischt man eine gewogene oder gemessene Menge des Mostes (z. B. 50 bis 100 *cem*) mit dem anderthalbfachen Volum Weingeist von 90 Prozent, verdampft das Filtrat zur Extraktkonsistenz und nimmt den Rückstand, je nach dem vermuteten Zuckergehalte, in soviel Wasser auf, dass man das 10-, 15- bis 20fache Volum des in Arbeit genommenen Mostes bekommt. Mit der so verdünnten Zuckerlösung wird in ein gemessenes Volum „Fehlingscher Lösung“\*) titriert. Jeder *cem* derselben

\*) Dieselbe wird dargestellt, indem man 34,65 *g* chemisch reines krystallisiertes Cuprisulfat in 200 *cem* Wasser auflöst und die Lösung mit einer solchen von 150 *g* neutral. Kaliumtartrat in 200 *cem* Wasser und 250 *g* Natronlauge von 1,3 spez. Gewicht vermischt und das Ganze zum Liter auffüllt. Zur grösseren Haltbarkeit wird ein Zusatz von 150 *g* Glycerin vor dem Auffüllen empfohlen; noch sicherer geht man, wenn man die Cuprisalz-Lösung und die kalische Tartratlösung getrennt aufbewahrt und sich die Fehlingsche Lösung für den Gebrauch durch Vermischen gleicher Volumina *ex tempore* herstellt.

indiziert 5 mg Traubenzucker. Hat man also z. B. 20 *ccm* der Fehlingschen Lösung zum Versuch genommen und zur völligen Reduktion 10 *ccm* des zum 20fachen Mostvolumen aufgefüllten Extrakt verbraucht, so ist in diesem Volum  $20 \times 0,005$  g oder 0,1 g Traubenzucker enthalten, was in Anbetracht der geschehenen Verdünnung einem Gehalt von 20 g Zucker in 100 *ccm* Most entspricht. Sehr gefärbte Moste müssen vor dem Versuch thunlichst farblos gemacht werden. Man erreicht dies entweder durch wiederholte Behandlung mit Tierkohle, oder indem man den Most so lange mit Bleiacetlösung versetzt, als noch — nach Beseitigung des Bleiüberschusses mittelst einer gerade ausreichenden Menge Natriumkarbonat — zur Extraktstärke abdampft.

Die Bestimmung des Traubenzuckers im Moste auf optischem Wege ist unausführbar, da im Traubensaft Dextrose und Lävulose in optisch neutralem Zustande enthalten sind.

Bestimmung der Säure. Die sauren Eigenschaften des Traubensaftes werden sowohl durch das darin enthaltene sauer reagierende Kaliumbitartrat, als auch durch die ungebundene Weinsäure (nebst geringen Mengen anderer Fruchtsäuren) bedingt. Zur Beurteilung der Qualität des Mostes genügt es, den Grad der Acidität summarisch festzustellen und man ist übereingekommen, dieselbe als freie Weinsäure auszudrücken. Die Bestimmung geschieht auf acidimetrischem Wege mittelst Normal-, besser Zehntel-Normalkalilauge. Als Indikator dient empfindliche Lackmuskintur; doch kann man in der Regel auch ohne Indikator titrieren, da der Traubensaft — auch der der weissen Trauben — einen Farbstoff enthält, der den Übergang deutlich erkennen lässt. Da der Most in der Regel stark trüb ist oder sich schon im angegohrenen Zustande befindet, so bedarf er vor der Titration einer kleinen Vorbereitung. Man verdünnt ihn mit dem gleichen Volum Wasser, kocht einige Minuten lang, bringt nach dem Erkalten wieder auf das ursprüngliche Volumen und giebt auf ein Filter. Hat man auf 15 *ccm* des Filtrates beispielsweise 10 *ccm* Zehntel-Normalkali gebraucht, so enthält der Most (da 1 *ccm* Zehntel-Normalkali 0,0075 g Weinsäure entspricht

Für alle Fälle muss man sich durch Aufkochen der Lösung vergewissern, ob nicht etwa eine teilweise Zersetzung der Lösung stattgefunden hat, was sich durch eine Ausscheidung verrät. Die Titration wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man ein gemessenes Volum der Fehlingschen Lösung mit dem doppelten Volum Wasser in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt und in die im beständigen Sieden erhaltene Flüssigkeit die auf Zucker zu prüfende Lösung aus einer Bürette so lange unter fleissigem Umrühren zuliessen lässt bis die über dem roten Cuproxyd stehende Flüssigkeit nicht mehr blau erscheint. Einen sicheren Schluss für die Beendigung der Reaktion erhält man durch eine Tüpfelprobe der überstehenden Flüssigkeit in einer mit Essigsäure angesäuerten Kaliumferrocyanidlösung. Das Resultat lässt sich leicht noch möglichst rasch auf einem Filter sammeln und nach dem Auswaschen in Salpetersäure aufnimmt und als Cuproxyd bestimmt.

und die 15 *ccm* des Filtrates 7,5 *ccm* des zu untersuchenden Mostes enthalten) 10 *g* Säure — als Weinsäure bezeichnet — im Liter. Der Gehalt schwankt zwischen 5 und 15 *g* pro Liter.

Wird die Säurebestimmung des Mostes zum Zwecke des „Chaptalisierens“ vorgenommen, so hat man für den über 0,6 Proz. hinausgehenden Säuregehalt eine äquivalente Menge von Calciumkarbonat zu berechnen, die dem Moste behufs Entsäuerung zugesetzt wird.

Wein, Traubenwein ist der ohne irgend welchen Zusatz vergohrene Traubenmost. Die im Jahre 1884 im Reichsgesundheits-Amte zusammengetretene Sachverständigen-Kommission hat sich in ihren Erwägungen zur gesetzlichen Regelung der Weinfrage dahin geeinigt, dass man die Bezeichnung „Wein“ auch dann noch zulassen solle, wenn dem Moste zum Zwecke der Verbesserung seiner Qualität reiner Zucker zugesetzt worden ist, vorausgesetzt, dass die unmittelbar oder nach vorherigem Ausziehen von Trestern verwendete Wassermenge das doppelte Gewicht des zugesetzten Zuckers nicht übersteigt. Dagegen sei eine Bezeichnung solcher Getränke als „Naturweine“ zum Schutze derjenigen Weinproduzenten, die sich jeden Zusatzes zum Moste enthalten, auszuschliessen.

Die Bestandteile eines Weines sind zum Teil schon in dem Moste enthalten und erleiden bei dem Gärungsvorgange keine Umwandlung; andere sind bei der Gärung durch Spaltung des Zuckers entstanden. Zu den ersteren gehören ein Teil der fixen Säuren, Gummi- und Proteinstoffe, Farb- und Gerbstoffe und Salze, sowie Überreste von unvergohrenem Zucker. Zu den zweiten: Alkohol, freie Säuren, Ätherarten und Glycerin.

Die chemische Prüfung eines Weines besteht entweder in der quantitativen Ermittlung einzelner Bestandteile und dem relativen Verhältnisse, in dem die Gewichte derselben zu einander stehen (Alkohol, Säure, Glycerin), oder in der summarischen Bestimmung ganzer Gruppen von Weinbestandteilen (Extrakt, Asche).

Man erfährt durch die chemische Analyse eigentlich nur die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Weinbestandteile eines vorliegenden Weines und ob nicht etwa Körper darin enthalten sind, die man nicht zu den normalen Weinbestandteilen rechnen kann. Die Beurteilung eines Weines auf Grund der Analysen-Resultate hat nur dann vergleichbaren Wert, wenn alle dazu vorgenommenen Einzelbestimmungen nach einheitlichen Methoden ausgeführt werden und man auch den Schluss nach einheitlichen Grundsätzen aus den gewonnenen Resultaten zieht.

Die Frage, ob ein Wein dieser oder jener Provenienz angehört, oder gar ob man es mit einem bestimmten Jahrgang etc. zu thun hat, lässt sich auf chemischem Wege nicht beantworten.

Dagegen kann es vorkommen, die Identität eines Weines konstatieren zu müssen, der auf Grund eines vor dem Einkauf analysierten

Musters gekauft worden ist oder dessen Zusammensetzung beim Kauf garantiert wurde. In diesem Falle bedarf es beim Empfang des Weines nur einer Kontroll-Analyse. — Eine komplette allgemeine Untersuchung eines Weines hat zu berücksichtigen:

1. Diejenigen normalen Mostbestandteile, die bei der Gärung keine Veränderung erleiden; es gehört hierher der noch unvergohrene Zucker, ein Teil der fixen (nicht flüchtigen) Säuren, Kaliumbitartrat, Gerbstoff, Pektinkörper, Farbstoffe und die Mineralbestandteile, die man gewöhnlich als „Asche“ bezeichnet.

2. Die Gärungsprodukte des Zuckers, in erster Linie Alkohol, sodann als ständiges Nebenprodukt der alkoholischen Gärung Glycerin und Bernsteinsäure, sowie geringe Mengen von flüchtigen organischen Säuren.

3. Stoffe, die dem Weine vor oder nach der Gärung in verbessernder oder verfälschender Absicht zugesetzt werden und keine normalen Weinbestandteile sind.

4. Solche Stoffe, die von der Zersetzung normaler Weinbestandteile infolge einer „Krankheit“ oder fehlerhafter Behandlung herrühren.

Unter der Kategorie der unter 3. erwähnten Verfälschungsmittel könnte man eine ganze Reihe von zucker- oder säurehaltiger Körper, sowie eine ganze Auswahl von Gerbstoffen und ähnlichen Substanzen anführen. Die im Deutschen Reichs-Gesundheits-Amte zusammengetretene Kommission zur Regelung der Weinfrage hat als Substanzen, die zuweilen bei der Darstellung von Kunstweinen beziehungsweise als Zusätze zu Most oder Wein erfahrungsgemäss ausser Wasser verwendet werden, genannt:

Weingeist (direkt oder in Form gespriteter Weine, sogenannte Likörweine).

Rohrzucker, Stärkezucker und sonstige zuckerhaltige Stoffe (Honig etc.)

Glycerin.

Weinstein, (Kaliumbitartrat, Weinsäure, sowie andere Pflanzensäuren und Substanzen, die solche enthalten).

Salicylsäure. (Zur Konservierung).

Mineralstoffe.

Arabisches Gummi.

Gerbsäure. (Tannin und gerbstoffhaltige Materialien z. B. Katechu, Kino).

Fremde Färbstoffe.

Äther-Arten und sonstige zur Erhöhung des Bouquets übliche Zusätze.

Ganz besonders sind noch folgende Materialien zu erwähnen, die zur Vermehrung des Zuckers, der freien Säure und Extraktes Anwendung finden: Dörrobst, Tamarinden, Johannesbrot, Datteln und Feigen.

Unter den schon mehrfach erwähnten Beschlüssen der Sachverständigen-Kommission findet sich folgendes Prüfungs-Schema für die analytischen Bestimmungen des Weines:

1. Prüfung und Bestimmungen, die für die Beurteilung des Weines in der Regel auszuführen sind:

Extrakt,	Gesamtmenge der Mineralbestandteile,
Weingeist,	Polarisation,
Glycerin,	Gummi, qualitativ,
Zucker,	Fremde Farbstoffe bei Rotweinen.
Freie Säuren überhaupt,	
Freie Weinsäure qualitativ,	
Schwefelsäure,	

2. Prüfungen und Bestimmungen, welche ausserdem unter besonderen Verhältnissen auszuführen sind:

Spezifisches Gewicht,	Salicylsäure,
Flüchtige Säuren,	Schweflige Säure.
Weinstein, freie Weinsäure quantitativ,	Gerbstoff,
Bernsteinsäure, Äpfelsäure,	Mannit,
Citronensäure,	Einzelne Mineralbestandteile, Stickstoff.

Zur besseren Vergleichbarkeit der schriftlich mitgeteilten Weinanalysen, hält es die Kommission für wünschenswert, für die unter 1. angeführten Bestimmungen die angegebene Reihenfolge einzuhalten.

Die erste Bestimmung ist:

1. Die Ermittlung des spezifischen Gewichtes. Dieselbe hat mittelst eines genauen Pyknometers mit verengtem Halse oder auch mit Hilfe einer durch ein genaues Pyknometer kontrollierten „Westphalschen Wage“ zu geschehen. In beiden Fällen hat man genau auf die Temperatur des Weines zu achten und, um eine Korrektion zu vermeiden, den Wein auf 15° C zu erwärmen oder abzukühlen. Die Angaben sind bis zur 4. Dezimalstelle zu machen und können sowohl zur Feststellung der Identität eines Weines, als auch zur indirekten Alkohol- und Extraktbestimmung dienen.

2. Weingeistbestimmung. In einem etwa 250 *ccm* fassenden Kochkolben, der luftdicht mit einem Liebigschen Kühler versehen ist, werden 50 oder 100 *ccm* des Weines auf freiem Feuer bis auf ein Drittel des Volumens abdestilliert, das übergelassene, weingeisthaltige Destillat in dem zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Weines benutzten Pyknometer aufgefangen und nachdem wieder bei genau 15° C bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt worden ist, das spezifische Gewicht — ebenfalls bis zur 4. Dezimalstelle — festgestellt. Zur Berechnung des Alkoholgehaltes aus dem spezifischen Gewicht sind verschiedene Tabellen im Gebrauch; die besagte Kommission hat die von Baumhauer oder Hohner als massgebend anerkannt. Die Resultate sind auf das Alkoholgewicht in 100 *ccm* Wein zu beziehen.

### Tabelle von Otto Hehner,

zur Ermittlung des Alkoholgehaltes aus dem spezifischen Gewicht  
(aufgestellt bei 15,5° C).

Spez. Gewicht bei 15,5° C	Weingeist		Spez. Gewicht bei 15,5° C	Weingeist		Spez. Gewicht bei 15,5° C	Weingeist	
	Gew. %	Vol. %		Gew. %	Vol. %		Gew. %	Vol. %
1,0000	0,00	0,00	0,9959	2,33	2,93	0,9919	4,69	5,86
0,9999	0,05	0,07	8	2,39	3,00	8	4,75	5,94
8	0,11	0,13	7	2,44	3,07	7	4,81	6,02
7	0,16	0,20	6	2,50	3,14	6	4,87	6,10
6	0,21	0,26	5	2,56	3,21	5	4,94	6,17
5	0,26	0,33	4	2,61	3,28	4	5,00	6,24
4	0,32	0,40	3	2,67	3,35	3	5,06	6,32
3	0,37	0,46	2	2,72	3,42	2	5,12	6,40
2	0,42	0,53	1	2,78	3,49	1	5,19	6,48
1	0,47	0,60	0	2,83	3,55	0	5,25	6,55
0	0,53	0,66						
0,9989	0,58	0,73	0,9949	2,89	3,62	0,9909	5,31	6,63
8	0,63	0,79	8	2,94	3,69	8	5,37	6,71
7	0,68	0,86	7	3,00	3,76	7	5,44	6,78
6	0,74	0,93	6	3,06	3,83	6	5,50	6,86
5	0,79	0,99	5	3,12	3,90	5	5,56	6,94
4	0,84	1,06	4	3,18	3,98	4	5,62	7,01
3	0,89	1,13	3	3,24	4,05	3	5,69	7,09
2	0,95	1,19	2	3,29	4,12	2	5,75	7,17
1	1,00	1,26	1	3,35	4,20	1	5,81	7,25
0	1,06	1,34	0	3,41	4,27	0	5,87	7,32
0,9979	1,12	1,42	0,9939	3,47	4,34	0,9899	5,94	7,40
8	1,19	1,49	8	3,53	4,42	8	6,00	7,48
7	1,25	1,57	7	3,59	4,49	7	6,07	7,57
6	1,31	1,65	6	3,65	4,56	6	6,14	7,66
5	1,37	1,73	5	3,71	4,63	5	6,21	7,74
4	1,44	1,81	4	3,76	4,71	4	6,28	7,83
3	1,50	1,88	3	3,82	4,78	3	6,36	7,92
2	1,56	1,96	2	3,88	4,85	2	6,43	8,01
1	1,62	2,04	1	3,94	4,93	1	6,50	8,10
0	1,69	2,12	0	4,00	5,00	0	6,57	8,18
0,9969	1,75	2,20	0,9929	4,06	5,08	0,9889	6,64	8,27
8	1,81	2,27	8	4,12	5,16	8	6,71	8,36
7	1,87	2,35	7	4,19	5,24	7	6,78	8,45
6	1,94	2,43	6	4,25	5,32	6	6,86	8,54
5	2,00	2,51	5	4,31	5,39	5	6,93	8,63
4	2,06	2,58	4	4,37	5,47	4	7,00	8,72
3	2,11	2,62	3	4,44	5,55	3	7,07	8,80
2	2,17	2,72	2	4,50	5,63	2	7,13	8,88
1	2,22	2,79	1	4,56	5,71	1	7,20	8,96
0	2,28	2,86	0	4,62	5,78	0	7,27	9,04

Spez. Gewicht bei 15,5° C	Weingeist		Spez. Gewicht bei 15,5° C	Weingeist		Spez. Gewicht bei 15,5° C	Weingeist	
	Gew. %	Vol. %		Gew. %	Vol. %		Gew. %	Vol. %
0,9879	7,33	9,13	0,9839	10,15	12,58	0,9799	13,23	16,33
8	7,40	9,21	8	10,23	12,68	8	13,31	16,43
7	7,47	9,29	7	10,31	12,77	7	13,38	16,52
6	7,53	9,37	6	10,38	12,87	6	13,46	16,61
5	7,60	9,45	5	10,46	12,96	5	13,54	16,70
4	7,67	9,54	4	10,54	13,05	4	13,62	16,80
3	7,73	9,62	3	10,62	13,15	3	13,69	16,89
2	7,80	9,70	2	10,69	13,24	2	13,77	16,98
1	7,87	9,78	1	10,77	13,34	1	13,85	17,08
0	7,93	9,86	0	10,85	13,43	0	13,92	17,17
0,9869	8,00	9,95	0,9829	10,92	13,52	0,9789	14,00	17,26
8	8,07	10,03	8	11,00	13,62	8	14,09	17,37
7	8,14	10,12	7	11,08	13,71	7	14,18	17,48
6	8,21	10,21	6	11,15	13,81	6	14,27	17,59
5	8,29	10,30	5	11,23	13,90	5	14,36	17,70
4	8,36	10,38	4	11,31	13,99	4	14,45	17,81
3	8,43	10,47	3	11,38	14,09	3	14,55	17,92
2	8,50	10,56	2	11,46	14,18	2	14,64	18,03
1	8,57	10,65	1	11,54	14,27	1	14,73	18,14
0	8,64	10,73	0	11,62	14,37	0	14,82	18,25
0,9859	8,71	10,82	0,9819	11,69	14,46	0,9779	14,91	18,36
8	8,79	10,91	8	11,77	14,56	8	15,00	18,48
7	8,86	11,00	7	11,85	14,65	7	15,08	18,58
6	8,93	11,08	6	11,92	14,74	6	15,17	18,68
5	9,00	11,17	5	12,00	14,84	5	15,25	18,78
4	9,07	11,26	4	12,08	14,93	4	15,33	18,88
3	9,14	11,35	3	12,15	15,02	3	15,42	18,98
2	9,21	11,44	2	12,23	15,12	2	15,50	19,08
1	9,29	11,52	1	12,31	15,21	1	15,58	19,18
0	9,36	11,61	0	12,38	15,30	0	15,67	19,28
0,9849	9,43	11,70	0,9809	12,46	15,40	0,9769	15,75	19,39
8	9,50	11,79	8	12,54	15,49	8	15,83	19,49
7	9,57	11,87	7	12,62	15,58	7	15,92	19,59
6	9,64	11,96	6	12,69	15,68	6	16,00	19,68
5	9,71	12,05	5	12,77	15,77	5	16,08	19,78
4	9,79	12,13	4	12,85	15,86	4	16,15	19,87
3	9,86	12,22	3	12,92	15,96	3	16,23	19,96
2	9,93	12,31	2	13,00	16,05	2	16,31	20,06
1	10,00	12,40	1	13,08	16,15	1	16,38	20,15
0	10,08	12,49	0	13,15	16,24	0	16,46	20,24

Höhere Alkoholgehalte kommen bei Naturweinen nicht vor; es folgen daher die höheren Glieder der Hehnernschen Tabelle in grösseren Intervallen.

0,9755	16,85	20,71
0,9750	17,25	21,19
0,9745	17,67	21,69
0,9740	18,08	22,18
0,9735	18,46	22,64
0,9730	18,85	23,10
0,9725	19,25	23,58
0,9720	19,67	24,08
0,9715	20,08	24,58
0,9710	20,50	25,07

Ausser durch diese direkte Methode der Alkoholbestimmung lässt sich derselbe auch auf indirektem Wege ermitteln und zwar gleichzeitig mit der später zu erwähnenden indirekten Bestimmung des Extraktgehaltes. Man dampft zu diesem Zwecke 100 *ccm* des Weines auf dem Wasserbade bis zu einem Rückstand von annähernd 30 *ccm* ab und verdünnt diesen letzteren warm bis beinahe zum ursprünglichen Volumen mit destilliertem Wasser; sobald diese Flüssigkeit bis zu der Temperatur, bei der man anfangs das spezifische Gewicht des Weines ermittelt hatte, abgekühlt ist, stellt man mit destilliertem Wasser genau zur Marke ein und bestimmt das spezifische Gewicht bis zur 4. Dezimalstelle. Das spezifische Gewicht dieses entgeisteten Weines ist in dem Masse grösser geworden als das des ursprünglichen Weines wie der spezifische leichtere Weingeist entfernt worden ist. Durch Subtraktion der beiden spezifischen Gewichte erfährt man den Wert, in welchem der Alkohol das spezifische Gewicht des Weines beeinflusst hatte. Zieht man diese Differenz von 10000 (spezifisches Gewicht des Wassers) ab, so erhält man das spezifische Gewicht für einen Weingeist von dem gleichen Alkoholgehalt, wie ihn der untersuchte Wein besitzt.

3. Extraktbestimmung. Man versteht unter „Extrakt“ des Weines den Verdampfungsrückstand, den ein Wein, die Wasserbadtemperatur nicht überschreitend, zurücklässt. Um hierbei möglichst übereinstimmende Resultate zu erzielen, ist man schon länger übereingekommen, die Extraktbestimmung in der Weise auszuführen, dass man 50 *ccm* des Weines in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz eindampft und diesen Rückstand in einem Thermostaten mit Wasserwänden  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang austrocknet. Ein Austrocknen bis zum konstanten Gewicht ist nicht gut möglich, da auch das schwerer flüchtige Glycerin sich in erheblichen Mengen verflüchtigt. Die erwähnte Austrocknung des Abdampfungsrückstandes im Wasserkasten bezweckt eben der Verdunstung des Glycerins nach Kräften vorzubeugen. — Die Sachverständigen-Kommission geht in ihren Beschlüssen in dieser Hinsicht noch weiter, sie schreibt die Dimensionen und das Gewicht der zu verwendenden Platinschale vor: zu 85 *mm* Durchmesser, 20 *mm* Höhe und bei einem Gewichte von circa 20 *g* eine Kapazität von 75 *ccm*. — Von zuckerreicheren Weinen, d. h. solchen, die mehr als 0,5 *g* in 100 *ccm* enthalten, ist eine geringere Menge nach entsprechender Verdünnung zu nehmen, so dass 1 *g* bis höchstens 1,5 *g* Extrakt erübrigen.

Die Extraktmenge lässt sich auch, ähnlich wie dies bei der Alkoholbestimmung der Fall ist und gleichzeitig mit dieser, auf indirektem Wege ermitteln. Man hat zu diesem Zwecke nur das spezifische Gewicht des entgeisteten Weines (s. o. Alkoholbestimmung) mit einer von Hager aufgestellten Tabelle zu vergleichen:

### Hagersche Tabelle

zur Berechnung des Extraktgehaltes aus dem spez. Gewicht des entgeisteten Weines bei 15° C; für je 1° C ist unter oder über 0,00024 ab- oder zuzurechnen.

Spez. Gewicht	Extrakt %						
1,0010	0,23	1,0057	1,25	1,0103	2,27	1,0149	3,27
11	0,25	58	1,27	104	2,29	150	3,29
12	0,27	59	1,29	105	2,31	151	3,31
13	0,30	60	1,32	106	2,33	152	3,33
14	0,32	61	1,34	107	2,35	153	3,36
15	0,34	62	1,36	108	2,37	154	3,38
16	0,36	63	1,39	109	2,40	155	3,40
17	0,39	64	1,41	110	2,42	156	3,42
18	0,41	65	1,43	111	2,44	157	3,44
19	0,43	66	1,45	112	2,46	158	3,46
20	0,45	67	1,48	113	2,48	159	3,48
21	0,48	68	1,50	114	2,50	160	3,50
22	0,50	69	1,52	115	2,52	1,0171	3,75
23	0,52	70	1,54	116	2,54	1,0183	4,00
24	0,54	71	1,57	117	2,57	1,0194	4,25
25	0,56	72	1,59	118	2,59	1,0205	4,50
26	0,58	73	1,61	119	2,61	1,0216	4,75
27	0,60	74	1,63	120	2,64	1,0228	5,00
28	0,62	75	1,66	121	2,66	1,0239	5,25
29	0,64	76	1,68	122	2,68	1,0251	5,50
30	0,67	77	1,70	123	2,70	1,0263	5,75
31	0,69	78	1,72	124	2,73	1,0274	6,00
32	0,71	79	1,75	125	2,75	1,0286	6,25
33	0,73	80	1,77	126	2,77	1,0298	6,50
34	0,75	81	1,79	127	2,79	1,0309	6,75
35	0,77	82	1,81	128	2,81	1,0321	7,00
36	0,79	83	1,83	129	2,83	1,0332	7,25
37	0,81	84	1,85	130	2,85	1,0343	7,50
38	0,83	85	1,87	131	2,87	1,0355	7,75
39	0,85	86	1,89	132	2,90	1,0367	8,00
40	0,87	87	1,92	133	2,92	1,0378	8,25
41	0,89	88	1,94	134	2,94	1,0390	8,50
42	0,92	89	1,96	135	2,96	1,0402	8,75
43	0,94	90	1,98	136	2,98	1,0414	9,00
44	0,96	91	2,00	137	3,00	1,0426	9,25
45	0,98	92	2,02	138	3,02	1,0437	9,50
46	1,00	93	2,04	139	3,04	1,0449	9,75
47	1,02	94	2,07	140	3,07	1,0461	10,00
48	1,04	95	2,09	141	3,09	1,0485	10,50
49	1,07	96	2,11	142	3,11	1,0508	11,00
50	1,09	97	2,14	143	3,14	1,0532	11,50
51	1,11	98	2,16	144	3,16	1,0555	12,00
52	1,14	99	2,18	145	3,18	1,0591	12,75
53	1,16	1,0100	2,20	146	3,20	1,0626	13,50
54	1,18	101	2,23	147	3,23	1,0663	14,25
55	1,20	102	2,25	148	3,25	1,0700	15,00
56	1,23						

Die direkte Extraktbestimmung hat den Vorteil, dass man das Extrakt sieht. Man kann aus der physikalischen Beschaffenheit desselben schon bisweilen einen Schluss auf eine stattgehabte Verfälschung ziehen und dann um so eingehender darauf prüfen. So verrät sich ein Glycerinzusatz durch die schmierige Konsistenz des Extraktes, Mannit schießt in spiessigen Krystallen an etc. Der Extraktgehalt beträgt im Durchschnitt bei gewöhnlichen deutschen und französischen Weinen zwischen 1,75 und 2,30 g in 100 *ccm.* Bei Edelweinen kann derselbe bis zu 3 Prozent, bei zuckerreichen Weinen noch viel höher steigen. Ein Wein, der weniger als 1,4 bis 1,3 Prozent Extrakt hinterlässt, ist als verdächtig anzusehen. In schlechten Jahrgängen ist der Extrakt, Säure- und Aschengehalt in der Regel grösser.

Nachstehende Zusammenstellung giebt die in einer Reihe von Weinen gefundenen Extraktgehalte an:

Alter Moselwein	2,2	Madeira	4,0
Junger Rheinwein	2,3	Portwein	4,5
Alter Rheinwein	1,5	Tokayer	9,8
Bordeaux	1,6	Griechischer Wein	4,7
Château Margaux	2,3	Ahrwein	2,6
Assmannshäuser	2,6	Markobrunner	5,4

IV. Aschenbestimmung. (Mineralstoffe.) Hierzu kann man den bei der direkten Extraktbestimmung hinterbleibenden Rückstand verwenden. Man erhitzt denselben anfangs vorsichtig über freiem Feuer und verstärkt die Temperatur, wenn die organische Substanz verkohlt ist und keine wahrnehmbare Gasentwicklung mehr stattfindet, bis zur dunkeln Rotglut. Ist die Verbrennung nur unvollkommen vor sich gegangen, so zieht man die Kohle mit etwas Wasser aus und verascht sie für sich, giebt dann die wässrige Lösung in die Platinschale zurück und glüht nach dem Verdampfen des Wassers den Gesamtrückstand noch mässig. In der Regel genügt es, die kohlige Asche durch Besprengen mit Wasser zum Zusammensintern zu bringen und den wieder getrockneten Rückstand in der geeigneten Platinschale unter möglichst ausgiebigem Luftzutritt noch schwach nachzuglühen. Man erhält so eine nahezu weisse (bei manchen Weinen etwas gelb gefärbte) Asche, die beim Auflösen in Säuren nur minimale Spuren von Kohle erkennen lässt.

Der Aschengehalt beträgt bei normalen Weinen meist  $\frac{1}{10}$  des Extraktgehaltes.

In gewissen Fällen wird es sich empfehlen, noch eine spezielle Prüfung der Aschenbestandteile auf ihre chemische Natur vorzunehmen, es kommen jedoch hierbei nur einige der Hauptbestandteile in Betracht: eine genaue Ermittlung der seltener oder nur in geringer Menge im Weine vorkommenden Mineralstoffe, wie Magnesia, Kalk, Eisen, wird nur in vereinzelten Fällen von Wert sein. Hauptsächlich wird es sich handeln um eine Bestimmung der Chloride, Sulfate und Phosphate.

a) Chlorbestimmung. Da sich die Chloride beim Abdampfen zum Teil zersetzen und beim Veraschen spurweise verflüchtigen können, so wird die Chlorbestimmung nicht mit dem bei der summarischen Aschenbestimmung resultierenden Rückstande, sondern mit einer neuen Portion des ursprünglichen Weines ausgeführt. Derselbe wird, mit Natriumkarbonat übersättigt, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und in dem wässrigen Auszuge desselben das Chlor volumetrisch nach Volhard\*) oder auch gewichtsanalytisch bestimmt. Ein erheblicher Chloridgehalt giebt sich in der Regel schon dadurch kund, dass die Asche durch einfaches Glühen nicht weiss wird.

b) Sulfatbestimmung. Auch diese ist direkt mit dem Weine selbst auszuführen und quantitativ nur dann erforderlich, wenn sich bei der qualitativen Prüfung auf abnorme Mengen schliessen lässt. Bei schleimigen oder stark trüben Weinen empfiehlt sich eine Klärung mit spanischer Erde, von der man sich vorher überzeugt hat, dass sie selbst sulfatfrei ist.

Ein Urteil, ob ein vorliegender Wein auch freie Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat enthält, lässt sich nur gewinnen, wenn man feststellt, dass in dem Weine mehr Schwefelsäure vorhanden ist, als sämtliche darin enthaltene Basen zur Bildung von neutralen Salzen erfordern.

c) Die Phosphorsäurebestimmung wird nach der Molybdänmethode ausgeführt. Die direkte Bestimmung in dem nötigenfalls mit Tierkohle entfärbten Weine giebt keine befriedigenden Resultate. Auch die salpetersaure Lösung der direkt gewonnenen Asche lässt sich nur dann anwenden, wenn letztere ausgesprochen alkalisch reagiert. Ist dies nicht der Fall, so dampft man eine Portion des Weins unter Zusatz von Natriumkarbonat und Kaliumnitrat ein, glüht den Rückstand schwach und nimmt ihn in verdünnter Salpetersäure auf. Molybdänmethode vergleiche Band I, Seite 747 unter 12.

Die eventuelle Bestimmung von weiteren Mineralstoffen lässt sich, wo sie nötig sein sollte, mit der Weinasche, beziehungsweise dem Verkohlungsrückstande, nach den gewöhnlichen analytischen Methoden bewerkstelligen.

V. Glycerinbestimmung. Das Glycerin findet sich als ein normales Nebenprodukt der alkoholischen Gärung in jedem Weine. Das Verhältnis, in welchem dasselbe bei dem Zuckerspaltungsprozess gebildet wird, scheint kein konstantes zu sein und bis zu einem gewissen Grade von den bei der Gärung stattfindenden Nebenumständen abzuhängen. Als Maximal- und Minimalgrenzen wurden auf 100 Gewichts-Teile Wein-geist 14 resp. 7 Gewichts-Teile Glycerin gefunden und in dieser Hinsicht

\*) Volhard lässt die stark salpetersaure Lösung des Chlorids mit einem Überschuss von Zehntel-Normalsilberlösung versetzen und diesen Überschuss unter Anwendung von Ferrisulfat als Indikator durch Zehntel-Normal-Kalium- oder Ammoniumrhodanidlösung zurücktitrieren. Die Endreaktion wird durch die rote Färbung des Ferrirhodanids erkannt.

angenommen, dass bei allen Weinen, die ein anderes Verhältnis als ein innerhalb dieser Grenzen liegendes ergeben, auf einen Zusatz von Weingeist oder andernfalls Glycerin zu schliessen ist.

Die Genauigkeit aller zur Glycerinbestimmung angegebenen Methoden ist eine beschränkte; man muss daher bei dieser Bestimmung ganz besonders auf alle, wenn auch geringfügig erscheinenden Kautelen achten, wenn man vergleichbare Resultate erhalten will.

Nach der Hagerschen Methode wird das Weinextrakt mit einigen Tropfen Wasser und einem Überschuss von Natriumkarbonat gemischt, eingetrocknet und zerrieben, mit einem Gemisch aus wasserfreiem Weingeist und Chloroform extrahiert und der so erhaltene Auszug auf dem Wasserbade abgedampft. Das Gewicht des Rückstandes giebt nach der Multiplikation mit 0,95 den wirklichen Glyceringehalt mit ziemlicher Genauigkeit an.

Statt der Hagerschen hat man neuerdings eine Modifikation der Griesmayerschen Methode einheitlich angenommen: 100 *ccm* Wein (Süsswein siehe unten) werden auf dem Wasserbade in einer nicht zu flachen Porzellanschale bis auf einen Rückstand von circa 10 *ccm* eingedampft und dann unter Zusatz von etwas Quarzsand und Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion zur Trockne gebracht. Dieser Rückstand wird mit 50 *ccm* Weingeist von 96 Prozent aufs innigste zerrieben, das Ganze auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit auf ein Filter gegeben. Das Ungelöste wird unter Auskochen mit Alkohol von derselben Konzentration erschöpft (wozu in den meisten Fällen 50 bis 150 *ccm* ausreichen), so dass man ein Gesamtfiltrat von 100 bis 200 *ccm* erhält. Nachdem man von diesem Auszug den Weingeist durch Destillation aus dem Wasserbade nahezu vollkommen entfernt hat, nimmt man den zähflüssigen Rückstand in 10 *ccm* absolutem Alkohol auf, fügt 15 *ccm* Äther hinzu und lässt bis zur Klärung der Flüssigkeit stehen. Die klar abgegossene, eventuell durch Filtrieren durch ein kleines Filterchen geklärte Flüssigkeit wird in einem mit Glasstopfen verschliessbaren leichten Wägegläschen mit senkrechten Wänden und ebenem Boden vorsichtig abgedunstet, bis ein Rückstand hinterbleibt, der nicht mehr leicht fliesst. Dieser wird noch eine Stunde im Wassertrockenschranke stehen gelassen und gewogen.

Bei sogenannten Süssweinen, d. h. solchen, die mehr als 5 *g* Zucker in 100 *ccm* enthalten, setzt man zu 50 *ccm* des Weines in einem geräumigen Kolben etwas Bachsand und eine hinreichende Menge zu Pulver gelöschten Kalkes und erwärmt unter bisweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 *ccm* Weingeist von 96 Volum-Prozent zugesetzt, nach dem Absitzen des sich bildenden Bodensatzes die Flüssigkeit auf ein Filter gegeben und der Rückstand mit Weingeist von demselben Gehalt gründlich ausgewaschen. Der nach Verdampfung des Weingeistes von diesem Filtrat bleibende Rückstand wird dann wie oben weiter behandelt.

VI. Acidität oder freie Säure des Weines. Man fasst hierunter die Gesamtmenge aller sauer reagierenden Bestandteile des Weines zusammen und bezieht den auf alkalimetrischem Wege gefundenen Säurewert auf ungebundene Weinsäure. 1 *ccm* Normalkali indiziert 0,075 g Weinsäure. Man führt die Bestimmung mit einer entsprechend verdünnten (mindestens  $\frac{1}{3}$ ) Normallauge aus und nimmt bei Anwendung von  $\frac{1}{3}$  Lauge mindestens 20 *ccm*, bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  Lauge mindestens 10 *ccm* des Weines in Arbeit. Zur Feststellung der Endreaktion ist die Tüpfelmethode auf empfindlichem Lackmuspapier zu empfehlen. Aus kohlenensäurereichen Weinen entfernt man die Kohlensäure durch Schütteln.

Man erfährt durch diesen Titer nur den Gesamtwert aller in dem Weine enthaltenen sauer reagierenden Körper; es ist jedoch für die richtige Beurteilung des Weines erforderlich, die Menge der flüchtigen (destillierbaren) Säure, sowie das Verhältnis zu ermitteln, in welchem neben dem sauer reagierenden Kaliumbitartrat auch noch freie Weinsäure zugegen ist.

a) Die Menge der flüchtigen Säuren (Essigsäure) wurden früher aus der Differenz der Acidität des ganzen und des entgeisteten Weines berechnet. Man ist aber übereingekommen, dieselbe durch Destillation mit dem Wasserdampfstrom direkt zu bestimmen, und berechnet den gefundenen Wert stets als Essigsäure. Für die so gefundene Menge hat man eine äquivalente Menge Weinsäure von der Gesamtacidität in Abzug zu bringen; diese Umrechnung geschieht durch Multiplikation mit 1,25. — Man führt die Destillation im Wasserdampfstrom in folgender Weise aus: In einem Kochkolben von circa 500 *ccm* Inhalt entwickelt man aus 300 *ccm* Wasser auf dem freien Feuer einen kräftigen Dampfstrom und leitet diesen durch entsprechend gebogene Glasröhren in einen zweiten Kolben von etwa 300 *ccm* Inhalt, in welchem sich 50 *ccm* des zu untersuchenden Weines befinden und der durch eine untergestellte Flamme ebenfalls erwärmt werden kann, so dass sich sein Inhalt in beständigem, lebhaftem Sieden befindet. In den Dampfentwicklungskolben hat man, um ein Zurücksteigen des Weines zu vermeiden, eine Sicherheitsröhre eingesetzt, und bei Weinen, die gerne zur Schaumbildung neigen, giebt man in den Destillationskolben eine kleine Menge Tannin. Der letztere ist mit einem Liebigschen Kühler verbunden, unter den zur Aufsammlung des Destillates ein Masskolben von 200 *ccm* gestellt wird. Man destilliert, bis man 200 *ccm* Destillat erhalten hat und ermittelt dessen Acidität.

b) Die Bestimmung der ungebundenen Weinsäure neben Kaliumbitartrat wird quantitativ nur dann ausgeführt, wenn der qualitative Nachweis erhebliche Mengen von ungebundener Säure vermuten lässt.

Zur qualitativen Prüfung lässt A. Claus 50 bis 100 *ccm* zur Sirupkonsistenz eindampfen den Rückstand wiederholt mit Äther aus-

schütteln und den Äther verdunsten. Bei Gegenwart von freier Weinsäure verbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kaliumacetatlösung versetzt, Weinsteinausscheidung hervorruft. — Nach der von der Kommission einheitlich angenommenen Methode schüttelt man 20 bis 30 *ccm* des Weines mit gefällttem und fein zerriebenem Weinstein längere Zeit kräftig durch, so dass der betreffende Wein mit Weinstein vollkommen gesättigt ist. Nach Verlauf einer Stunde filtriert man, fügt zu der klaren Lösung 2 bis 3 Tropfen einer 20proz. Kaliumacetatlösung und lässt 12 Stunden stehen, wobei man genau darauf zu achten hat, dass während der Zeit eine möglichst gleichbleibende Temperatur herrscht. Ein während dieser Zeit sich bildender erheblicher Niederschlag beweist das Vorhandensein von ungebundener Weinsäure und giebt Veranlassung zur quantitativen Bestimmung derselben und des Weinstein.

Dieselbe kann in verschiedener Weise ausgeführt werden:

In zwei verschliessbaren Gefässen werden je 20 *ccm* Wein mit 200 *ccm* Äther-Alkohol (gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe 2 (bis 3) Tropfen einer 20proz. Kaliumacetatlösung (entsprechend etwa 0,2 Proz. Weinsäure) zugesetzt worden sind. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16 bis 18 Stunden bei einer zwischen 0 und 10° liegenden Temperatur stehen gelassen, die Niederschläge abfiltriert, mit Äther-Alkohol ausgewaschen und durch Rest-Analyse alkalimetrisch titriert. Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch einen Zusatz von Quarzsand zu fördern. Die Kaliumacetatlösung muss neutral oder schwach sauer sein; auch darf der Zusatz derselben nicht beliebig gewählt werden, da ein zu grosser Zusatz der vollkommenen Abscheidung des Kaliumbitartrats hindernd im Wege steht.

Für alle Fälle hat man sich im Filtrat zu überzeugen, ob ein erneuter Zusatz von 2 Tropfen Kaliumacetat keine weitere Weinsteinabscheidung hervorruft.

In besonderen Fällen empfiehlt es sich zur Kontrolle folgende Methode auszuführen:

50 *ccm* Wein werden zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand), der Rückstand in einen Kolben gebracht, mehrmals mit jeweils geringen Mengen von Weingeist (96 Proz.) und nötigenfalls unter Zuhilfnahme eines Platinspatels sorgfältig der ganze Schaleninhalt in den Kolben nachgespült und unter kräftigem Umschütteln noch soviel Weingeist zugesetzt, bis man im ganzen 100 *ccm* hiervon verbraucht hat. Man lässt verkorrt etwa 4 Stunden an einem kühlen Ort stehen, giebt auf ein Filter, spült den Niederschlag mit Weingeist von 96 Volum-Proz. auf das Filter und wäscht dieses mit demselben Weingeist aus. Nun giebt man das Filter mit dem teils flockig-klebrigen, teils krystallinischen Niederschlag in den Kolben zurück, fügt etwa 30 *ccm* warmes Wasser hinzu, titriert nach dem Erkalten und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Re-

sultat fällt zu hoch aus, wenn sich zähklumpige Pektinkörper ausscheiden, die geringe Mengen von gebundener Säure mechanisch in sich einschliessen. Man begegnet diesem Umstande nahezu vollkommen durch einen genügenden Sandzusatz und kräftiges Schütteln.

Nachdem man aus dem weingeistigen Filtrate den Alkohol verjagt hat, fügt man 0,5 *ccm* der 20proz., mit Essigsäure deutlich angesäuerten Kaliumacetatlösung hinzu und ermöglicht so, dass sich die im ungebundenen Zustande vorhanden gewesene Weinsäure aus der wässrigen Flüssigkeit ausscheiden kann. Das Ganze wird, wie der erste Eindampfungsrückstand mit 100 *ccm* 96proz. Weingeist behandelt etc. In diesem Falle bedeutet 1 *ccm* Normal-Alkali 0,15 *g* Weinsäure.

Die Gegenwart erheblicher Mengen von Sulfaten beeinträchtigt den Wert der Methoden.

Zur exakten quantitativen Sonderbestimmung der nur in geringen Mengen vorhandenen Äpfelsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure giebt es keine empfehlenswerten Methoden. Es gilt für diese Säuren das früher bei ihrer speziellen Beschreibung Gesagte.

Als weitere Säure, die zwar kein normaler Weinbestandteil ist, findet sich zuweilen Salicylsäure in geringen Mengen dem Weine als Konservierungsmittel zugesetzt. Ihr Nachweis lässt sich sehr leicht erbringen, da sie sich durch Chloroform ausschütteln und in dem Verdampfungsrückstande davon durch die bekannte Eisenreaktion erkennen lässt. Sollte ihre Menge, was übrigens nur selten von Wert sein dürfte, annähernd quantitativ bestimmt werden müssen, so genügt es, den Verdampfungsrückstand des Chloroforms von 100 *ccm* Wein aus Chloroform umzukristallisieren und zu wägen.

VII. Bestimmung des Zuckers. Der Zucker, der im unvergohrenen Zustande in einem fertigen Weine von normaler Beschaffenheit verblieben ist, beträgt in der Regel höchstens 1 Prozent. Er ist als Traubenzucker anzunehmen und nach der Fehlingschen Methode (siehe Zuckerbestimmung des Mostes) in dem mit Natriumkarbonat versetzten Weine zu bestimmen. Stark gefärbte Weine werden bei niederem Zuckergehalt durch Tierkohle, zuckerreiche Weine durch Bleiessig entfärbt und dann mit Natriumkarbonat versetzt. Lässt die Polarisation auf das Vorhandensein von Rohrzucker schliessen, so kann die Menge dieses nach der Inversion (Kochen mit verdünnter Salzsäure) durch einen erneuten Kupfertiter aus der Differenz berechnet werden.

Polarisation. Das optische Verhalten eines Weines giebt oft schon für sich allein hinreichende Veranlassung zur Beanstandung desselben. Man hat früher den entgeisteten Wein durch Tierkohle oder Bleiessig entfärbt und zur optischen Prüfung herangezogen; es hat sich aber herausgestellt, dass die Beseitigung des Alkohols für die Polarisationprobe durchaus überflüssig ist. Die Vorbereitung des Weines zur optischen Prüfung besteht in folgendem: Von Weissweinen werden 60 *ccm* in einem graduirten Cylinder mit 3 *ccm* Bleiessig versetzt und

von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert. Zu 31,5 *ccm* (der Hälfte des Gesamtvolums) des Filtrates setzt man 1,5 *ccm* einer gesättigten Natriumkarbonatlösung, filtriert abermals und verwendet das so erhaltene Filtrat unter Berücksichtigung des Umstandes, dass eine Verdünnung von 10 zu 11 stattgefunden hat, zur Polarisation in der 220 *mm* langen Röhre, die etwa 28 *ccm* fasst.

Bei Rotweinen versetzt man 60 *ccm* derselben mit 6 *ccm* Bleiessig und fügt zu 33 *ccm* des Filtrates 3 *ccm* von der gesättigten Natriumkarbonatlösung, polarisiert die durch abermalige Filtration gewonnene Flüssigkeit unter Berücksichtigung der stattgehabten Verdünnung von 5 zu 6.

Weine, die bei dieser Behandlung eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3° Wild aufweisen, erheischen das folgende Verfahren: 210 *ccm* des Weines werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen 20proz. Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade bis zur dünnen Sirupkonsistenz abgedampft und zu dem Rückstande unter beständigem Umrühren 200 *ccm* Weingeist von 90 Volum-Prozent hinzugefügt. Die spirituöse Lösung wird, wenn sie vollständig klar geworden, in einen Kolben abgegossen oder nötigenfalls filtriert und der Weingeist bis zu einem Rückstand von 5 *ccm* abdestilliert. Diesen versetzt man mit etwa 15 *ccm* Wasser und mit etwas in Wasser angeriebener Tierkohle, filtriert in einen graduierten Cylinder und wäscht den Filterinhalt so lange mit destilliertem Wasser nach, bis das Filtrat 30 *ccm* beträgt.

Ergibt die durch diese Behandlung gewonnene Flüssigkeit bei der Polarisation eine Drehung von mehr als + 0,5° Wild, so enthält der Wein die unvergärbaren Bestandteile des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin.)

Bei einem Weine, der nach der Fehlingschen Methode mehr als 0,3 *g* Zucker in 100 *ccm* ergeben hat, kann der rechtsdrehende Einfluss des Amylins durch den linksdrehenden Zucker gänzlich oder zum Teil aufgehoben werden. In diesem Falle ist die erwähnte Alkoholfällung auch dann vorzunehmen, wenn die Drehung des direkt entfärbten Weines geringer ist, als + 0,3° Wild, der Zucker ist aber vorher durch Zusatz von reiner Hefe zum Vergähren zu bringen, um das Vorhandensein von Amylin zu konstatieren.

Bei einem sehr erheblichen Gehalt an Kupfer reduzierendem Zucker, ohne dass der betreffende Wein eine starke Linksdrehung zeigt, kann die Verminderung der Linksdrehung durch einen Gehalt an Rohrzucker, Dextrin oder Amylin bedingt sein. Den ersteren weist man nach, indem man 50 *ccm* Wein mit 5 *ccm* Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,10 erhitzt und nochmals polarisiert. Es ist Rohrzucker vorhanden, wenn die Linksdrehung zunimmt. — Der Nachweis des Dextrins ist weiter unten bei „Gummi“ angegeben. Bei Gegenwart von Rohrzucker muss man den Wein unter Zusatz von reiner Hefe ausgähren lassen und dann die Schlussfolgerung in derselben Weise ziehen, wie bei zuckerarmen Weinen.

Die Drehungswerte der verschiedenen Apparate und Skalen werden nach Landolt, wie folgt, auf Wildsche Grade umgerechnet:

1° Wild	= 4,6043° Soleil.
1° Soleil	= 0,217189° Wild.
1° Wild	= 2,89005° Ventzke-Soleil.
1° Ventzke-Soleil	= 0,346015° Wild.

VIII. Gerbstoff. Der normale Gerbstoffgehalt der Weine ist nur gering und tritt in den Weissweinen bis fast zum gänzlichen Verschwinden zurück. Eine Bestimmung des Gerbstoffgehaltes beschränkt sich daher vorzugsweise auf Rotweine, die dadurch, dass bei ihrer Herstellung die Hülsen, Kerne und Kämme in der gährenden Flüssigkeit bleiben, Gelegenheit haben, mehr Gerbstoff aufzunehmen, als dies bei den Weissweinen der Fall ist. Dagegen wird Tannin als Klärungsmittel beim Weine angewendet und können so kleine Mengen davon in den Wein gelangen.

Der quantitative Nachweis ist mit Schwierigkeiten verknüpft und wird, wo er verlangt werden sollte, auf Grund der Neubauerschen Chamäleonmethode ausgeführt. \*)

In der Regel genügt es, den Gerbstoffgehalt auf folgende Weise zu schätzen: In 10 *ccm* des Weines wird die Acidität nötigenfalls soweit abgestumpft, dass sie nur noch 0,5 *g* in 100 *ccm* beträgt, alsdann 1 *ccm* einer 40proz. Natriumacetat- und schliesslich unter Vermeidung eines Überschusses tropfenweise eine 10proz. Ferrichloridlösung zugesetzt. Ein Tropfen der Ferrichloridlösung genügt zur Ausfällung von etwa 0,05 *g* Gerbstoff. Aus jungen Weinen ist die Kohlensäure durch kräftiges Umschütteln thunlichst zu beseitigen. Barth giebt in seiner „Weinanalyse“ eine Tabelle an, um aus der Höhe des sich innerhalb 24 Stunden absetzenden Eisenniederschlages einen Schluss auf den Gerbstoffgehalt zu ermöglichen und vervollständigt dieselbe noch durch kolorimetrische Angaben.

IX. Farbstoff. Die Versuchung, einen im Handelswerte gemeiniglich billigeren Weisswein durch künstliche Färbung in den wertvolleren Rotwein zu verwandeln, liegt zu nahe, als dass man nicht schon seit den frühesten Zeiten bemüht gewesen wäre, Fälschungen auf diesem

\*) Dieselbe ist in Fresenius „Quantitativer Analyse“ als Löwenthalsche Methode beschrieben und beruht auf der Oxydation, die sowohl Indigolösung, als auch Gerbsäure in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat erfahren. Zum Einstellen der Permanganatlösung, die man etwa zu  $\frac{1}{20}$  Normal wählt, dient eine Auflösung von 1 *g* trockener Gerbsäure zum Liter, sowie eine Indigolösung, die etwa 25 bis 30 *g* teigförmigen Indigokarmin im Liter enthält. Man stellt zunächst den Wirkungswert der Chamäleonlösung gegen ein gemessenes Volumen, z. B. 20 *ccm*, fest und ermittelt dann, wie viel dasselbe Volum Permanganat verbraucht, wenn man ein gemessenes Volum der Tanninlösung zugesetzt hat. Statt der Tanninlösung von bekanntem Gehalt wird ein gemessenes Volum des Weines zugesetzt und der jetzt stattfindende Mehrverbrauch mit dem früheren verglichen.

Gebiete auszuführen. Man findet auch eine Unzahl von Farbstoffen angegeben, die zur künstlichen Färbung des Weines Verwendung finden sollen. Die Zahl derer, die eine Fälschung zulassen, die sich nicht auf den ersten Blick oder schon durch die Geschmacksprobe zu erkennen geben, ist eine verhältnismässig beschränkte. Es ist in erster Linie auf einen Zusatz von Teerfarbstoffen zu fahnden, die zuweilen zur Auffrischung der roten Weinfarbe verwendet werden. Zum Nachweis derselben schüttelt man 100 *ccm* des Weines vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak mit Äther aus und prüft die ätherischen Auszüge getrennt in der bei „Anilinfarben“ angegebenen Weise.

Von pflanzlichen Farbstoffen werden genannt: Malvenblüten, Heidelbeersaft, der Saft der Hollunderfrüchte, Ligusterbeeren, Blauholz etc. Die Reaktionen zum Nachweis der einzelnen sind an und für sich keine ganz sicheren; der letztere wird ausserdem dadurch noch besonders erschwert, dass die genannten Stoffe wohl nur selten für sich allein zur Hervorbringung der roten Farbe des Rotweins genommen werden, sondern meist nur in der Weise, dass man mit ihnen einen Rotwein streckt oder einen missfarbigen auffärbt. Der Unterschied der einzelnen beruht auf der verschiedenen Färbung, die sie beim Auftropfen auf ein Stück Kreide oder Ätzkalk oder beim Fällen durch Bleiessig geben.

Schmidt hat in seinem Lehrbuch der organischen Chemie die Reaktionen der einzelnen zur künstlichen Färbung des Rotweins verwendeten Farbstoffe und ihrer Mischungen mit ächtem Rotwein in nachstehender, sehr brauchbare Tabelle zusammengestellt.

Unter Farbstofflösungen sind Lösungen oder Auszüge von annähernd der gleichen Farbenintensität, wie der damit verglichene Rotwein, verstanden. Zu der Bleiessigfällung sind stets 25 *ccm* des Weines oder der betr. Mischungen mit der erforderlichen Menge Bleiessig auszufällen und der Niederschlag behufs Beurteilung einer Färbung auf einem Filter zu sammeln; beim Trocknen des Niederschlages geht die charakteristische Färbung mehr oder weniger verloren. — Die Proben mit Kreide führt man in der Weise aus, dass man etwa 5 Tropfen des Weines von einem Stück Tafelkreide aufsaugen lässt, während bei der Magnesiaprobe eine kleine Messerspitze voll frisch geglühter Magnesia auf einem Porzellanteller mit einigen Tropfen Wein zu einem mässig dicken Brei angerührt wird. — Zur Ausschüttlung mit Amylalkohol verwendet man auf je 10 *ccm* des Weines 2 *ccm* des letzteren.

Eine sehr einfache Vorprüfung auf Farbstoffzusatz besteht darin, dass man eine kleine Menge des Rotweins in einem Porzellschälchen, ohne umzurühren verdampfen lässt; bei reinem Rotwein bilden sich an der Gefässwand braun gefärbte Ringe, während diese bei Vorhandensein künstlicher Weinfarbstoffe meist schön rot gefärbt sind.

	Bleissig		Filtrat vom Bleiesigniederschlage		Kreide		Gebrannte Magnesia		Amylalkohol	
	Reiner Farbstoff	25% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Farbstofflösung, 75% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Wein	Reiner Farbstoff	25% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Farbstoff 75% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Wein	Reiner Farbstoff	25% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Farbstoff 75% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Wein	Reiner Farbstoff	25% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Farbstoff 75% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Wein	Reiner Farbstoff	25% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Farbstoff 75% <sup>0</sup> / <sub>0</sub> Wein
<b>Echter Rotwein</b>	graublau, hell schieferfarben	farblos	farblos	farblos	blass rötlich Stich ins Violette	(schmutzig) violettblau	schieferfarben, Stich ins Grünliche, rasch braun mit Stich ins Violette	rosa	schön rotviolett	schön rot
<b>Malvenblüten</b>	grünblau	farblos	farblos	farblos	schönblau	violettblau	schön grünblau	schön allmählich schmutzig violett	schön rotviolett	schön rot
<b>Hollunderbeeren</b>	schön blau	bläulich	bläulich	Stich ins Bläuliche	violett	schmutzig violett	schön blaugrün (sehr beständig)	schmutzig blaugrün, Stich ins Violette.	schön rot	do
<b>Heidelbeeren</b>	blaugrün	farblos	farblos	farblos	bläulich violett	violett	schön blaugrün	schmutzig blaugrün, allmählich schmutzig violett	heidelbeer-saftfarben	do
<b>Cochenille</b>	schön blauviolett	gelblich	gelblich	do.	schwarzgrün	schmutzig dunkelviolett	carminrot	schön purpurviolett	intensiv rotbraun	rotbraun
<b>Orseille (Persio)</b>	schön rotviolett	rosa	rosa	Stich ins Rötliche	intensivrot	schön rotviolett	schön rotviolett	schmutzig violett	intensiv kirschrot	schönrot
<b>Klatschrosenblüten</b>	schieferblau	Stich ins Rötliche	Stich ins Rötliche	farblos	sehr blass rötlich	schmutzig rotviolett (blass)	schmutzig blau, Stich ins Violette.	do.	blassrot	rosa
<b>Fuchsin</b>	rosa	fuchsinrot	fuchsinrot	fuchsinrot	fuchsinrot	fuchsinrot Stich in's Violette	fuchsinrot (rasch verbl.)	schmutzig grauviolett	fuchsinrot	fuchsinrot
<b>Kirschsaff</b>	schmutzig blau	bläulich	bläulich	Stich ins Bläuliche	schmutzig violett	violett	blaugrün	schmutzig grauviolett	fast farblos	rosa
<b>Campecheholz</b>	do. (dunkel)	farblos	farblos	farblos	schmutzig blau	schmutzig blauviolett	dunkelviolett	schmutzig blauviolett	gelbbraun	rotbraun
<b>Fernambukholz</b>	rotviolett	blassrosa	blassrosa	Stich ins Rötliche	sehr blass rötlich (schmutzig)	blassviolett	schön rosarot	do.	gelb	gelbbraun
<b>Kermesbeeren</b>	belligrau Stich ins Gelbliche	gelblich	gelblich	farblos	schmutzig rot	schmutzig violett, Stich in's Präunl.	schmutzig rot	schmutzig graublau, allmählich schmutzig violett	gelbbraun	rotbraun

Die gelb gefärbten Weine, in erster Linie die südlichen Weissweine Xeres, Malaga etc., sowie auch inländische Weine, die man „älter“ machen will, werden häufig mit Zuckerkouleur (Karamel) tingiert angetroffen; man erkennt einen solchen Zusatz sehr leicht in dem Verhalten gegen Hühnereiweiss. Der echte Weinfarbstoff wird dadurch gefällt und man erhält beim Behandeln von echtem Weisswein damit ein Filtrat, das farblos oder wenigstens heller gefärbt ist als der ursprüngliche Wein.

X. Arabisches Gummi wird dem Weine bisweilen zugesetzt, um bei einer geschehenen Verdünnung das Extraktmanko zu verdecken. Zur Ermittlung eines etwaigen Zusatzes versetzt man 4 *ccm* des Weines mit 10 *ccm* 96 proz. Weingeist, wodurch bei Anwesenheit von Gummi eine milchige Trübung entsteht, die auch nach mehrstündigem Stehen nicht verschwindet; der entstandene Niederschlag ist dadurch charakterisiert, dass er zum Teil in Form von festen Klümpchen der Glaswandung anhaftet, während die im echten Weine entstehenden Flocken sich rasch absetzen und ziemlich locker bleiben. Zur näheren Prüfung dampft man den Wein bis zur Sirupkonsistenz ein, zieht den Rückstand mit Weingeist von obiger Konzentration aus und nimmt das darin Unlösliche in Wasser auf, erhitzt diese Lösung unter Druck\*) 2 Stunden lang mit etwas Salzsäure von 1,1 spezifischem Gewicht und ermittelt den Reduktionswert der entstandenen Dextrose mit Fehlingscher Lösung; echte Weine geben, auf diese Weise behandelt, kaum eine nennenswerte Reduktion. (Dextrine sind auf die gleiche Weise zu ermitteln.)

Nachdem bisher die Methoden beschrieben worden sind, nach welchen die einzelnen Bestandteile des normalen Weines und etwa gemachte Zusätze, sowohl solcher, die normal im Weine vorkommen, als auch fremdartiger Stoffe, ermittelt werden, erübrigt es noch anzugeben, wie die gewonnenen Analysen-Resultate für die Beurteilung eines Weines zu verwerten sind. Es ist dies durchaus nicht leicht, da man keine absoluten und allgemein gültigen Grenzwerte für den Gehalt des normalen Weines an seinen wesentlichen Bestandteilen aufstellen kann. Innerhalb je weiterer Grenzen der Gehalt an solchen Bestandteilen bei reinen Naturweinen schwankt, ein um so grösserer Spielraum ist der Verwendung von Wasser und Zusätzen gegeben. Der heutige Stand der Weinanalyse berechtigt zu dem Schlusse, dass Zusätze von Stoffen, die im Moste an und für sich enthalten sind, soweit damit keine erhebliche Erhöhung der Quantität, sondern nur eine Verbesserung der Qualität bezweckt wird, durch die chemische Untersuchung nicht mit absoluter Sicherheit erkannt werden können. Sind jedoch derartige Zusätze in dem Masse gemacht worden, dass eine erhebliche Vergrösserung der Quantität erzielt wurde, so weicht die chemische Zusammensetzung des Weines — das relative Verhältnis der einzelnen Bestandteile — in einer Weise von der bei Naturweinen beobachteten

\*) Es geschieht dies, indem man den mit Salzsäure angesäuerten Wein in einem Glase mit überbundenem Stopfen im Kochsalzbade erhitzt.

ab, dass derartige Fälschungen bei der Analyse sicher zu Tage treten. Um ein Bild zu geben, in wie weit der Gehalt der einzelnen Weinsorten an den hauptsächlichsten Bestandteilen schwanken kann, sei nachstehend eine auf Grund eines reichhaltigen Analysenmaterials von J. König ausgearbeitete tabellarische Zusammenstellung von Weinen der verschiedenartigsten Provenienz wiedergegeben (s. folg. Seite).

Im allgemeinen lassen sich für die Beurteilung des Weines nach dem Analysenresultate folgende Sätze aufstellen:

Da bekanntlich ein Most mit relativ hohem Säuregehalt stets einen entsprechend niederen Zuckergehalt aufweist, so wird aus einem solchen Moste bei der Vergärung auch nur ein alkoholarmes Wein entstehen können. Findet man daher in einem Weine, der einen hohen Säuregehalt besitzt, gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt, so lässt dies mit grosser Wahrscheinlichkeit (nicht mit absoluter Bestimmtheit) darauf schliessen, dass dem Moste Zucker oder dem vergohrenen Weine Alkohol zugesetzt worden ist.

Die Menge des Extraktes der einzelnen Weine hängt zwar von der Traubensorte, von der Beschaffenheit des Bodens, sowie von der Kellerbehandlung und auch von dem Alter der Weine ab, doch schwankt dieselbe innerhalb verhältnismässig enger Grenzen, die nur von einigen sehr körperreichen und den sogenannten Süssweinen überschritten werden. Gewöhnlich geht der Gehalt an Extrakt nicht unter 17 g pro l herunter, nur selten beträgt er nur 16 g und ausnahmsweise ist derselbe bei reinem Naturwein zu 15 g pro l gefunden worden. Zieht man von dem Extraktgehalte den gefundenen Säuregehalt ab, so muss der sich hierbei ergebende „Extraktrest“ mindestens noch 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen, andernfalls hat ein Zusatz von Wasser stattgefunden. Enthält ein Wein noch unvergohrenen Zucker, was bei gewöhnlichen Weinen zwischen 0,01<sup>0</sup>/<sub>0</sub> bis 0,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Fall ist, so muss auch der Extraktrest in dem gleichen Masse über den niedersten Gehalt von 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> hinausgehen. Befindet sich unter der Gesamtsäure des Weines (die zur Ermittlung des „Extraktrestes“ von dem Extraktgehalte subtrahiert wird) ein erheblicher Gehalt an Essigsäure, so fällt der „Extraktrest“ zu niedrig aus, ohne dass man den betreffenden Wein für verfälscht erklären könnte, da ja diese Essigsäure erst nachträglich aus dem im Weine enthaltenen Alkohol entstanden ist, und der Alkohol bei der Extraktbestimmung keine Rolle spielt. In diesem Falle hat man nur den Gehalt an fixer\*) Säure von dem Extrakt abzuziehen, wobei der erhaltene Extraktrest nicht unter 1,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> heruntergehen darf. Man findet auf diese Weise heraus, ob dem Weine als Most Zuckerwasser oder dem fertigen Weine Weingeist und Wasser zugesetzt worden sind, worin ja die üblichsten Streckungsmethoden gipfeln. Hätte man z. B. einen Hektoliter Wein mit 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Extrakt und

\*) Unter fixer Säure versteht man die Differenz zwischen der als Weinsäure gerechneten Gesamtsäure und der der gefundenen flüchtigen Säure äquivalenten Menge Weinsäure.



9<sup>0</sup>/<sub>00</sub> Säure 25 l eines Gemisches von Weingeist und Wasser zugesetzt, so würde die Mischung einen Extraktgehalt von 16<sup>0</sup>/<sub>00</sub> bei einem Säuregehalt von 7,2<sup>0</sup>/<sub>00</sub> aufweisen, der Extraktrest sich mithin nur auf 8,8<sup>0</sup>/<sub>00</sub> belaufen.

Was den Säuregehalt des Weines zur Beurteilung der Echtheit desselben anbelangt, so hat man sehr wesentlich den in Form von Kaliumbitartrat und den als freie Weinsäure sich ergebenden Anteil an der Acidität zu berücksichtigen. Hinsichtlich des ersten Punktes sollte man annehmen, dass jeder Wein eine gesättigte Lösung von Kaliumbitartrat sei; es trifft dies jedoch insofern nicht zu, als ein Wein bei vorübergehender Temperaturerniedrigung Weinstein in krystallinischer Form fallen lässt, ohne denselben bei nachträglicher Temperaturerhöhung wieder zu lösen. Man kann daher aus dem Gehalt an Weinstein keinen sicheren Schluss auf die Echtheit des Weines ziehen und nur sagen, dass ein Wein, der gar keinen Weinstein enthält, kein Traubenwein ist.

Die freie Weinsäure giebt einen besseren Anhaltspunkt für die Beurteilung eines Weines, da sie nur in sehr geringen Mengen als normaler Weinbestandteil auftritt, dagegen häufig verwendet wird, um bei einer vorgenommenen Vermehrung des Weines das Säuremanko zu decken. Freie Weinsäure fehlt gänzlich in besseren, aus vollkommen gereiften Trauben bereiteten Weinen, und auch in den geringeren Naturweinen übersteigt ihre Menge den sechsten Teil der fixen Säure nicht. Von den selteneren in Naturweinen vorkommenden Säuren ist nur die Citronensäure zu berücksichtigen, da sie, in ähnlicher Weise wie Weinsäure, zur Auffrischung gestreckter Weine Verwendung findet.

Als flüchtige Säure findet sich in dem Weine normal die Essigsäure in sehr geringer Menge, dagegen tritt sie in erheblicher Menge auf in einem Weine, der eine mangelhafte Behandlung erfahren hat. Sie entsteht aus dem Alkohol des Weines infolge der Oxydation, die durch den auf der Oberfläche des Weines sich ansiedelnden Essigpilz (*Mycoderma aceti*) hervorgerufen wird.

Die Aschenbestandteile geben sowohl hinsichtlich ihrer Menge, als auch in gewissen Fällen durch ihre chemische Natur sehr brauchbare Anhaltspunkte für die Beurteilung der Echtheit und Güte des Weines. Was die absolute Menge anbelangt, so wurde weiter oben schon angegeben, dass dieselbe bei normalen Weinen stets annähernd 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> von dem Extraktgehalte beträgt, und in der Regel unter 1,4<sup>0</sup>/<sub>00</sub> nicht herunter geht. Die chemische Zusammensetzung der Weinasche ist keine ganz konstante, sie wird von der Bodenart, auf der der Wein gewachsen ist, sowie auch von der Düngung, die der Boden erfahren hat, wesentlich beeinflusst. Der Phosphatgehalt, der für die Asche eines Naturweines charakteristisch ist, kann von 1,5 bis 5 cg Phosphorpentoxyd in 100 cem Wein schwanken. Der Gehalt an Sulfaten ist in der Regel nicht grösser, als 5 cg Schwefeltrioxyd in 100 cem Wein entspricht; in der Regel ist er erheblich geringer, bei gegipsten Weinen jedoch, sowie bei Weinen, die in Fässern gelagert haben, die vorher häufig geschwefelt

und vor dem Füllen nicht hinreichend ausgelaugt waren, erhebt er sich häufig um ein Bedeutendes über das angegebene Maximum. Bezüglich der gegipsten Weine — wie es die südländischen meistens sind — deren Sulfatgehalt infolge des Gipsens wesentlich gesteigert ist, haben zuerst die französischen Militärhospitäler als Norm aufgestellt, dass die für sie gelieferten Weine keinen höheren Schwefelsäuregehalt aufweisen dürfen, als 2 g neutr. Kaliumsulfat im l entspricht. Derartige Weine wurden früher bei der chemischen Untersuchung in Deutschland häufig beanstandet; in letzterer Zeit pflegt man der südländischen Weinproduktionsmethode auch bei uns insofern Rechnung zu tragen, dass man die gleiche Maximalgrenze für den Sulfatgehalt der importierten Weine gelten lässt, wie die französischen Militärhospitäler.

An Chloriden ist die Asche des Naturweines arm, der Chlorgehalt kann zwischen 2 und 6 mg in 100 ccm Wein betragen. Ein höherer Chlorgehalt kann durch Verwendung von stark chloridhaltigem Brunnenwasser, das zum Strecken verwendet wurde, herrühren oder auch durch einen absichtlichen Zusatz von Kochsalz bedingt sein, wie er schon von Weinkünstlern zur Verdeckung des Aschenmankos gemacht worden ist.

Im allgemeinen kann man sagen, dass der Aschengehalt der Weine, bei denen ein Zusatz von Wasser, Weingeist oder Zucker gemacht worden ist, sofern nicht gerade ein sehr hartes Wasser zur Verwendung kam, geringer ist, als der der Naturweine. Weine, die durch Vergährenlassen von Zuckerwasser auf Hefe oder Trestern dargestellt sind, weisen meist einen höheren Aschengehalt auf und diese Asche ist besonders reich an schmelzbaren Bestandteilen.

Bisweilen findet man in der Weinasche erhebliche Mengen von Thonerde, die sich in der Asche der Naturweine nur in minimalen Mengen vorfindet (nie über 1 cg in 100 ccm Wein). Bei Rotweinen kann dies von einem Zusatz von Alaun herrühren, der zur Erhöhung der Farbenintensität oder auch zur Imitation des adstringierenden Geschmacks der natürlichen Rotweine stattgefunden hat.

In früheren Zeiten sollen häufig Zusätze von Bleizucker zum Wein üblich gewesen sein, um demselben einen süßlichen Geschmack zu erteilen. Heutzutage dürfte dies verwerfliche Treiben kaum noch vorkommen, und wenn je einmal Spuren von Blei in einem Weine vorkommen sollten, so ist dies in der Regel dem unsinnigen Gebrauche zuzuschreiben, die zur Aufnahme von Wein bestimmten Flaschen mit Bleischrot zu reinigen, wobei häufig einzelne Körner in der Flasche zurückbleiben, die dann Veranlassung geben, dass der Wein beim Lagern Blei auflöst. Es ist dies jedoch nur ein ganz abnormer Fall, der hier nur deshalb Erwähnung findet, weil er schon Gegenstand der chemischen Untersuchung geworden ist.

In dem optischen Verhalten des Weines hat man ein sehr rasch und bequem auszuführendes Mittel an der Hand, um gewisse Verfälschungen, die am häufigsten vorkommen, sofort erkennen zu können.

Der in dem Moste enthaltene Traubenzucker besteht aus rechts- und linksdrehendem Zucker in einem optisch neutralen Verhältnisse. Da die Dextrose zuerst vergährt, so zeigt ein Wein, der noch erhebliche Mengen von unvergohrenem Zucker enthält, stets eine Ablenkung der Polarisationsebene nach links; bei fertig vergohrenen Weinen ist jedoch diese Drehung höchst unbedeutend und es wird in der Mehrzahl der Fälle der Wein, infolge der neben Zucker darin enthaltenen Körper, die ebenfalls optisch aktiv sind, eine ganz gelinde (höchstens  $0,3^{\circ}$ ) Rechtsdrehung zeigen. Eine stärkere Rechtsdrehung rührt in der Regel von unvergärbaren Bestandteilen des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin) her, die darin von 15 bis  $18\%$ , zuweilen noch viel mehr enthalten sind. Eine 1proz. Lösung dieser unvergärbaren Bestandteile des Kartoffelzuckers bewirkt im Soleil-Ventzkeschen Polarisationsapparat bei einer 200 mm langen Röhre eine Drehung von  $4,5^{\circ}$  R; eine Rechtsdrehung von  $1^{\circ}$  V. S. im ursprünglichen Weine, die durch die unvergärbaren Kartoffelzuckerbestandteile hervorgerufen wird, entspricht nach Nessler einem Zusatze von etwa 1,5 kg Kartoffelzucker per hl.

Das Glycerin, das bei der Spaltung des Zuckers neben Alkohol und Kohlensäure entsteht, ist zwar hinsichtlich seiner Menge von gewissen bei der Gärung statthabenden Umständen abhängig, man hat jedoch konstatiert, dass seine Menge zu der im Weine enthaltenen Alkoholmenge in einem Verhältnis steht, das unter 1:14 nicht heruntergeht und 1:7 nicht übersteigt. Ein über das Maximum hinausgehender Glyceringehalt beweist einen absichtlichen Glycerin-Zusatz, während ein sich unter der Minimalgrenze bewegender Glyceringehalt auf eine Streckung mit Alkohol und Wasser schliessen lässt.

Der Gehalt eines Weines an Gerbstoff hängt zu sehr von den bei dessen Bereitung obwaltenden Verhältnissen ab, als dass man aus der Menge desselben einen sicheren Schluss auf die Echtheit des Weines ziehen könnte. Weissweine enthalten in der Regel höchstens bis zu 2 cg in 100 cm Wein. Sogenannte Tresterweine, die durch Vergären von Zuckerwasser auf Trestern gewonnen und häufig zum Verschnitt der Weissweine benützt werden, nehmen bei ihrer Bereitung stets grössere Mengen von Gerbstoff aus den Trestern auf, so dass der Gerbstoffgehalt in diesen Weinen bis zu 1 cg im 100 cm steigen kann. Mit Sicherheit kann man aber aus einem hohen Gerbstoffgehalt nur dann auf das Vorhandensein von Tresterwein schliessen, wenn gleichzeitig in der Zusammensetzung der Asche die obenerwähnten Abweichungen von dem normalen Verhältnisse auftreten.

Dies sind die Grundsätze, die für die Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Analyse massgebend sind. Sogenannte Likörweine (z. B. Malaga), Ausbrüche (Tokayer), sowie auch Schaumweine lassen sich nach diesen Gesichtspunkten nicht beurteilen, da sie eigentlich streng genommen in das Gebiet der Kunstweine gehören, indem mit ihnen Manipulationen vorgenommen worden sind, wie Eindampfen des

Mostes beim „Malaga“ oder nachträgliche Extraktion von trockenen Weinbeeren mittelst des fertigen Weines, wie bei den Ungar-Weinen, wodurch der Charakter als Naturwein verloren geht.

Zum Schlusse seien noch einige nachträgliche Veränderungen, denen der Wein bisweilen ausgesetzt ist, erwähnt, die in gewissen „Krankheiten“ ihre Ursache haben und die die chemische Zusammensetzung oft so verändern, dass der Wein nicht mehr als Naturwein erscheint, ohne dass gerade eine Fälschung vorzuliegen braucht. — Der Wein kann auf diese Weise schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; er kann auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; auch kann sich der Farbstoff der Rotweine in fester Form abscheiden, ohne dass alle diese Erscheinungen für sich allein berechtigenden, den Wein als verfälscht zu erklären.

Die „Schleimkrankheit“ oder das sogenannte „Zähwerden“, „Langwerden“ oder „Fadenziehen“ des Weines wird dadurch hervorgerufen, dass der in dem Weine enthaltene Zucker in Schleim verwandelt wird, mit welchem Vorgange meist eine frühzeitige Essigbildung Hand in Hand geht; der Zucker geht dabei anfangs in Mannit über, der sich in einem gewissen Stadium des „Zähwerdens“ nachweisen lässt. Der Übelstand tritt besonders häufig auf, wenn einem Weine, der verhältnismässig wenig Hefe enthält, Rohrzucker zum Vergähren zugesetzt war, da in diesem Falle die Thätigkeit der Hefe in erster Linie zur Inversion des Rohrzuckers beansprucht wird, was einen hemmenden Einfluss auf den Verlauf des Gährungsprozesses zur Folge hat. Der Schleim aus „zähe“ gewordenen Naturweinen fällt durch Alkohol flockig aus, während sich der von Rohrzucker herkommende im gleichen Falle in Form von kurzen Fäden ausscheidet.

Die Farbenveränderungen, die in einem Weine bisweilen auftreten, können verschiedene Ursachen haben. Sehr häufig liegt der Grund in einem Gehalt an Eisen, das beim Lagern in Fässern aufgenommen wird, bei denen im Innern Eisenteile blossliegen; die schwarze Trübung besteht in diesem Falle aus Ferrotannat, das sich mit der Zeit wieder in unlöslicher Form abscheidet. — Ferner kommt es vor, dass ein Wein, der in der Flasche eine ganz normale Färbung zeigt, im offenen Glase von der Oberfläche her dunkler wird und sich mit der Zeit gänzlich braun färbt; es ist dies durchaus kein Zeichen für ein Verfälschtsein des Weines, hat vielmehr seinen Grund darin, dass bei der Weinbereitung faulige Beeren mit zur Anwendung kamen. Dadurch gelangen Stoffe in den Wein, die besonders oxydationsfähig sind und die bei richtig geleiteter Kellerbehandlung schon vorher oxydiert werden und zur Ausscheidung gelangen.

Das „Bitterwerden“, welches häufiger bei alten als bei neuen, am häufigsten bei Rotweinen vorkommt, wird bald als durch die Thätigkeit eines eigenen Fermentes hervorgerufen erklärt, bald als auf der Zersetzung des im Weine enthaltenen Gerbstoffes beruhend, angesehen. Der

Wein enthält in diesem Falle einen noch nicht näher bekannten Bitterstoff, der ihn nahezu ungeniessbar macht. Bei neuen Weinen verschwindet der bittere Geschmack mit dem Klarwerden, und aus älteren Weinen soll er sich durch wiederholtes Schönen mittelst Hausenblase beseitigen lassen.

Unter dem „Kahmigwerden“ (oder „Kuhnen“) des Weines versteht man eine eigentümliche Umwandlung, die derselbe beim Lagern in nicht gänzlich gefüllten Fässern dadurch erleidet, dass sich auf seiner Oberfläche eine Pilzvegetation entwickelt, die Ähnlichkeit mit dem Schimmelpilze hat und als *Mycoderma vini* bezeichnet wird. Hierdurch wird der Alkohol und andere Bestandteile (Säure) desselben oxydiert und zwar so, dass nicht, wie dies bei der Thätigkeit des *Mycoderma aceti* der Fall ist, Essigsäure entsteht, sondern direkt eine Verbrennung zu Kohlensäure stattfindet. Einen im Anfangsstadium dieses Umsetzungsprozesses befindlichen Wein bezeichnet man als „wahn“.

Weniger durch Krankheit verursacht, als wahrscheinlich durch einen hohen Gehalt des Bodens an Schwefelverbindungen bedingt, tritt im Wein bisweilen in einem gewissen Gährungsstadium ein an Schwefelwasserstoff und an schweflige Säure erinnernder Geruch und Geschmack auf, was man in Süddeutschland mit dem Namen „Böckser“ zu bezeichnen pflegt. In der Regel sind es keine geringen Weinsorten, bei denen dies vorkommt, und nach Verfluss einer gewissen Zeit ist der abnorme Geruch und Geschmack verschwunden. Anders verhält es sich mit dem ähnlichen, wirklich durch Schwefelwasserstoff verursachten Geruch, der hie und da im Weine entsteht, wenn Schwefel — vom Einschweifeln oder von geschweiften Trauben herrührend — während der Gährung in dem Weine verbleibt, oder wenn sich gar in dem Fasse durch Auftropfen von brennendem Schwefel auf Eisenteile zufällig Schwefel-eisen gebildet hat. Der so entstandene Schwefelgeschmack verliert sich durch wiederholtes „Ablassen“.

In dem Vorhergehenden ist das Wissenswerte über Wein oder besser gesagt Traubenwein abgehandelt worden, es werden aber auch weinähnliche und als solche bezeichnete Getränke aus andern Obstarten und Beerenfrüchten hergestellt, wie Apfelwein oder Cider, Stachelbeer-, Johannis- und Heidelbeerwein etc. Dieselben haben jedoch fast ausschliesslich die Bedeutung eines Haustrunkes und kommen als Handelsartikel wohl nur ausnahmsweise in Betracht. Da über die Herstellung dieser Produkte einheitliche Vorschriften nicht bestehen, so ist es auch wohl kaum möglich, einheitliche Untersuchungsmethoden und Normen zur Beurteilung ihrer Reinheit oder Echtheit aufzustellen.

**Bier.** Unter Bier versteht man ein in schwacher Nachgährung befindliches geistiges Getränk, das durch Gährung eines in der Siedehitze bereiteten und durch Zusatz von Hopfen geklärten und aromatisierten Auszuges aus angekeimten und gedarrten Getreidearten, vorzugs-

weise der Gerste, gewonnen wird. In den Motiven zu dem Gesetze über den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. wurde der Begriff „Bier“ noch dahin präzisiert, dass zu seiner Darstellung ausser Wasser und Hefe nur Gerstenmalz und Hopfen Verwendung finden dürften. Tatsächlich werden aber bekanntlich noch eine Reihe anderer stärkehaltiger Substanzen in ähnlicher Weise zur Bierbereitung gebraucht, wie Weizen und Reis, Mais sowie Stärkezucker. Derartige Biere müssen streng genommen eine Bezeichnung erhalten, die den Ursprung derselben erkennen lässt.

Die in einem Biere enthaltenen Bestandteile sind sowohl hinsichtlich ihrer Menge, als auch in qualitativer Beziehung von der Natur der zur Bierbereitung dienenden Rohmaterialien, sowie ganz besonders auch von der Art und Weise, wie der Brauprozess und die damit verbundenen Nebenarbeiten geleitet wurden, abhängig. Während beim Weine die Ursprungsbestandteile fix und fertig von der Natur geliefert werden, ist es Aufgabe des Bierbrauers, denjenigen Bestandteil, der die wesentlichen Eigenschaften des Bieres bedingt, den Traubenzucker, durch Umwandlung der in den Rohmaterialien enthaltenen Stärke zu bilden und seine Spaltung durch eine auf entsprechende Weise eingeleitete Gärung zu veranlassen.

Die zur Bierbereitung erforderlichen Arbeiten setzen sich im Wesentlichen aus drei Phasen zusammen, aus der Bereitung des Malzes („Mälzerei“), aus der Herstellung der Würze („Maischen“) und aus der Kellerbehandlung (Gärung) der gewonnenen Würze. Dazu gesellen sich noch gewisse Nebenarbeiten, die mit dem eigentlichen chemischen Vorgange nichts zu thun haben, wie z. B. die Klärung etc.

Für den Analytiker bietet sich bisweilen Gelegenheit zu Untersuchungen oder Bestimmungen von Produkten der Mälzerei. Gehaltsprüfungen der Würze werden wohl seltener vom Chemiker verlangt werden, sondern meistens von dem Brauer durch aräometrische Proben ausgeführt, während das fertige Bier einen sehr wesentlichen Gegenstand der „Nahrungsmittelchemie“ ausmacht, dem man leider seitens der Behörden nicht die dem Weine zugewendete Aufmerksamkeit widmet, obschon das Bier in weit grösserem Masse Anspruch auf den Begriff „Nahrungsmittel“ hat, und auch mehr von allen Schichten der Bevölkerung genossen wird.

Da die Malzbereitung in neuerer Zeit einen Industriezweig für sich bildet und das Malz infolge dessen ein sehr bedeutender Handelsartikel geworden ist, der nicht selten zur Untersuchung und Gehaltsprüfung eingesandt wird, ist es erforderlich, verschiedene hierher gehörige Definitionen voranzuschicken und dann die zur Vornahme der vorkommenden Bestimmungen üblichen Methoden anzugeben. — Das Malz wird bekanntlich in der Weise dargestellt, dass man die Gerste in aufgeweichtem Zustande in etwa 12—15 cm dicker Schicht liegen lässt, wobei infolge der auftretenden Selbsterwärmung die Keimung eintritt.

Mit dieser findet in dem Korn die Bildung eines eigenartigen Fermentes, der „Diastase“, statt, welches die Eigenschaft besitzt, Stärkemehl in Dextrin und Zucker zu verwandeln. Die Thätigkeit dieses Fermentes findet zum Teil schon während des Mälzens statt, das Malz enthält infolge dessen stets schon kleinere oder grössere Mengen von fertig gebildetem Zucker neben Dextrin und unveränderter Stärke. Die eigentliche Zuckerbildung findet erst später beim Maischprozesse statt. Das Malz, wie es bei dem künstlich eingeleiteten Keimprozesse direkt resultiert, bezeichnet man als „Grünmalz“. Der Keimungsprozess muss, wenn nicht ein unnötiger Verlust an Material stattfinden soll, in einem gewissen Stadium unterbrochen werden, was durch Erniedrigung der Temperatur und Entziehung von Feuchtigkeit erreicht wird. Die Temperaturerniedrigung wird dadurch hervorgerufen, dass man das Grünmalz in dünner Schicht ausbreitet und so der vorher beabsichtigten Selbsterwärmung entgegentritt. Die Feuchtigkeitsentziehung wird entweder ohne Anwendung von künstlicher Wärme nur durch einen energischen Luftstrom ausgeführt — „Luftmalz“ — oder sie wird in eigens dazu konstruierten Trockenvorrichtungen, Malzdarren, bei erhöhter Temperatur vorgenommen; das so gewonnene Malz heisst „Darrmalz“. Ein Teil des Malzes wird häufig absichtlich noch höher erhitzt, ja förmlich geröstet, um den Zucker desselben teilweise in Karamel überzuführen; dieses geröstete Malz dient zur Erzielung der dunkleren Färbung des Bieres und wird als „Farbmalz“ bezeichnet.

Inwieweit die in der Gerste enthaltenen Körper bei der Mälzung eine Umänderung erleiden, geht aus folgender von Mulder aufgestellten Tabelle zum Vergleich der proz. Zusammensetzung der vollkommen getrockneten Gerste und der verschiedenen Malzsorten und deren Rückstände hervor.

	Gerste	Luftmalz	Gedarrtes Malz	Treber	Farbmalz	Treber
Röstprodukte	—	—	7,8	—	14,0	—
Dextrin	5,6	8,0	6,6	—	10,2	—
Stärkemehl	67,0	58,1	58,6	16,6	47,6	5,7
Zucker	—	0,5	0,7	—	0,9	—
Cellulose	9,6	14,4	10,8	10,8	11,5	11,5
Eiweissstoffe	12,1	13,6	10,4	7,1	10,5	6,4
Fett	2,6	2,2	2,4	0,7	2,6	0,4
Asche	3,1	3,2	2,7	2,0	2,7	1,6

Der Feuchtigkeitsgehalt schwankt bei der Gerste und dem Luftmalz zwischen 12 und 15 Proz. Das Darrmalz enthält, mit Ausnahme kleiner Mengen Feuchtigkeit, die es nachträglich anziehen kann, kein Wasser. Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht durch Austrocknen des grob zerkleinerten Getreides oder Malzes bei 110° bis zu konstantem Gewichte.

Da, wie schon oben angedeutet, das Malz an und für sich nur geringe Mengen von wasserlöslichen Bestandteilen enthält, die Dextrin- und

Zuckerbildung erst nachträglich bei dem Maischprozesse vor sich geht, und die Qualität des Malzes von der Menge der dabei entstehenden wasserlöslichen Bestandteile abhängt, so müssen auch bei der Ermittlung des voraussichtlichen Extraktgehalts, den ein zur Untersuchung vorliegendes Malz erwarten lässt, genau die Maischbedingungen eingehalten werden.

Um daher diesen Extraktgehalt zu bestimmen, durchmischt man 100 g des geschroteten Malzes mit 400 g Wasser von 30° und lässt das Gemisch unter häufigem Umrühren bei einer Temperatur von 70°—75°\*) zwei Stunden lang stehen. Nachdem man alsdann in der wieder erkaltenen Maische das verdunstete Wasser ergänzt hat, giebt man das Ganze auf ein dichtes Koliertuch und ermittelt das spezifische Gewicht der klar abgelaufenen Flüssigkeit mittelst des Pyknometers oder auch mit der Westfalschen Wage oder schliesslich mittelst des für diesen Zweck speziell konstruierten Aräometers, des „Saccharimeters“. Mit den so gefundenen Zahlen erfährt man mit Hilfe der weiter unten folgenden Tabelle den Extraktgehalt der fraglichen Maische. (Vgl. S. 396 u. flg.)

Wird das Malz in geschrotetem Zustande gekauft, so kann eine Beschwerung desselben durch mineralische Beimengungen, ähnlich wie dies beim Getreidemehl der Fall ist, vorkommen, deren Nachweis vom Chemiker verlangt wird. Eine solche ergibt sich aus dem vermehrten Aschengehalt; der normale Aschengehalt beträgt nach der oben angeführten Tabelle 2,7 bis 3,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Die Bestandteile eines normalen, durch Gärung von gehopftem Malzauszug gewonnenen Bieres sind: Alkohol, Kohlensäure, kleine Mengen von unzersetzter Maltose (Dextrose), Dextrin, ferner von dem Hopfenzusatz herrührende ölige und bittere Stoffe, (aber keine Gerbsäure,) Proteinsubstanzen, kleine Mengen von Fett, sowie die bei der Spaltung des Zuckers auftretenden Nebenbestandteile, wie Glycerin und Bernsteinsäure, und schliesslich die in Lösung gegangenen mineralischen Substanzen aus der Gerste (Asche), worunter vorzugsweise Kaliumphosphat. Den letzteren, sowie einem normalen Gehalte an freier Milchsäure verdankt das Bier die schwach saure Reaktion, die dasselbe auch dann noch behält, wenn man die halb gebundene Kohlensäure durch kräftiges Schütteln und Erwärmen entfernt hat. Kleine Mengen von Essigsäure lassen sich auch bei ganz normalen Bieren kaum vermeiden.

Ähnlich wie es beim „Wein“ der Fall war, werden auch bei der Untersuchung des Bieres sowohl ganze Klassen von Bestandteilen summarisch ermittelt, wie der „Extrakt- und Aschengehalt“, als auch einzelne spezielle Körper ihrer Menge nach festgestellt, wie Weingeist, Glycerin, der Phosphatgehalt der Asche.

Unter dem Gehalt eines Bieres, versteht man die Summe sämtlicher

\*) Die Temperatur darf während der Zeit nicht unter 60° heruntergehen und nicht wesentlich 70° übersteigen.

darin, ausser Wasser, vorhandenen Bestandteile, während man die Summe der nicht flüchtigen Bestandteile als Extraktgehalt zu bezeichnen pflegt. Extraktreiche Biere werden substanziös (reich, fett, vollmundig\*) genannt, solche dagegen, die durch nahezu vollkommen stattgehabte Vergärung einer zuckerreichen Würze entstanden sind, heissen „trockene“ (magere oder arme). Je nachdem der Gährungsakt bei höherer oder niedriger Temperatur vor sich gegangen ist, unterscheidet man obergährige und untergährige Biere. Ausserdem hat man noch eine ganze Reihe von Bezeichnungen, die sich zum Teil auf die Farbe beziehen (Braun- und Weissbier), zum Teil auf eine modifizierte Bereitung und den relativen Gehalt schliessen lassen. So bezeichnet man ein Bier, das auf raschen Verzapf berechnet und dementsprechend weniger gehaltreich ist, als Jung- oder Schankbier, ein solches, das zur Erzielung grösserer Haltbarkeit weiter eingesotten wurde, als Lagerbier, und schliesslich sind für Biere, die besonders gehaltreich sein sollen, Bezeichnungen üblich wie Doppelbier, Bockbier und Exportbier.

Die für die Untersuchung des Bieres aufgestellten Methoden schliessen sich zum Teil eng an die beim „Weine“ üblichen an, als neue kommt beim Biere hinzu:

1. Ermittlung des Kohlensäuregehaltes. Zu diesem Zwecke hat man empfohlen, eine gemessene oder gewogene Menge des Bieres in einem durch ein aufgesetztes Chlorcalciumrohr geschlossenen Kochkolben unter häufigem Umschütteln einige Zeit gelinde zu erwärmen und die Kohlensäure durch den dabei eintretenden Gewichtsverlust zu ermitteln; das Chlorcalcium hat dabei den Zweck, den sich bildenden Wasser- und Alkoholdampf zurückzuhalten. — Genauere Resultate erhält man, wenn man die abgemessene oder gewogene Menge Bier ebenfalls in einem Kochkolben zum Kochen erhitzt, die Kohlensäure aus dem sich entwickelnden Dampf in einer ammoniakalischen Calciumchloridlösung in fester Form abscheidet und die Menge des entstandenen Calciumcarbonates entweder mit der Wage oder einfacher auf acidimetrischem Wege feststellt. — Der absolute Gehalt eines Bieres an Kohlensäure ist ein sehr schwankender, er ist in erster Linie davon abhängig, dass der Brauer den Zeitpunkt richtig wählt, in welchem er die Nachgärung im geschlossenen Fasse vor sich gehen lässt, oder, wie man sich gewöhnlich auszudrücken pflegt, dass das Bier zur richtigen Zeit gespundet wird.

\*) Man drückt bisweilen die Vollmundigkeit des Bieres durch eine Zahl aus und hat zu deren Ermittlung einen kleinen Apparat, das „Viskosimeter“, konstruiert. Der wesentliche Teil desselben besteht in einer Saugpipette, aus der man zunächst unter genauem Feststellen der dazu erforderlichen Zeit ein bestimmtes Volumen Wasser und dann hinterher unter abermaliger Beobachtung der Zeit und unter strikter Einhaltung aller Versuchsbedingungen das gleiche Volumen des Bieres ausfliessen lässt. Wären beispielsweise 25 *ccm* Wasser in 300 Sekunden ausgeflossen und die Ausflusszeit für das gleiche Volumen Bier zu 430 Sekunden gefunden worden, so würde sich der Zahlenausdruck für die Vollmundigkeit des Bieres nach folgender Proportion:  $300 : 430 = 1 : x = 1,43$  berechnen.





Ferner kann sich ihre Menge noch während des Verzäpfens verringern, indem Luft in den leeren Teil des Fasses eintritt, oder bei den üblichen Bierpressionen absichtlich in komprimierten Zustände auf das Bier gesetzt wird. Seit man die verflüssigte Kohlensäure für diesen Zweck verwendet, ist die zuletzt genannte Verlustquelle erheblich geringer geworden. Die Kohlensäure ist ein sehr wesentlicher Bestandteil des Bieres, da man ein Bier, das arm daran ist, auch wenn es sonst sehr gehaltreich ist, als schal, abgestanden, matt oder leer, kaum geniessen kann. Bei gewöhnlichem Luftdrucke beträgt der Gehalt des direkt von der Gährung kommenden Bieres 0,1 bis 0,2 Gewichtsprocente. Durch das „Spunden“ ist man in der Lage, die 7 bis 8fache Menge hinein-zupressen.

2. Der Milchsäuregehalt des Bieres wird direkt auf acidimetrischem Wege festgestellt, und für jeden *ccm* einer Zehntel Normal-Alkalilösung 0,009 *g* gerechnet. — Ein kleiner Anteil der Acidität des Bieres kommt stets auf Rechnung der in demselben enthaltenen Essigsäure. Will man ihre Menge getrennt erfahren, so geschieht dies durch Vornahme eines Resttiters mit dem bis zur Sirupskonsistenz eingedampften Biere. Die Differenz zwischen der Gesamtacidität (nach Beseitigung der Kohlensäure) und der bleibenden Acidität wird als Essigsäure gerechnet und zwar für jeden *ccm*  $\frac{1}{10}$  Normalalkali 0,006 *g*. Nach Vogel besteht zwischen dem Gehalte an diesen beiden Säuren, den er bei einer Anzahl von Münchener Bieren ermittelt hat, das konstante Verhältnis von 32 Milchsäure auf 1 Essigsäure. Bei kranken Bieren verändert sich dieses Verhältnis in dem Sinne, dass auf 32 Milchsäure bis zu 27 Essigsäure enthalten sein können. Griessmayer führt an, dass der Milchsäuregehalt im Jungbiere  $\frac{1}{50}$  und beim Lagerbiere  $\frac{1}{25}$  des Extraktgehaltes nicht überschreite.

3. Die Bestimmung des Extraktgehaltes im Biere kann, ebenso wie die analoge Bestimmung im Wein, entweder direkt oder auf indirektem Wege durch Ermittlung der Dichtigkeit des entgeisteten Bieres ausgeführt werden. Es gilt hier das beim „Weine“ Gesagte. Für die indirekte Bestimmung hat man eine ähnliche Tabelle aufgestellt, wie beim Weine; dieselbe ist nur, da der Extraktgehalt des Bieres grösseren Schwankungen unterworfen ist und auch der Extraktgehalt in den ursprünglichen Bierwürzen zu bestimmen ist, entsprechend umfangreicher geworden.

Bei der direkten Methode erhält man nur sehr schwer vergleichbare Resultate, da das Austrocknen im Wassertrockenkasten nur sehr langsam vor sich geht und bei einer Temperatur von 110°, wie sie von verschiedenen Seiten in Vorschlag gebracht worden ist, stets Gewichtsverluste eintreten, die nur sehr schwierig gleichmässig gehandhabt werden können.

Um ein Bild zu geben, in welchem Masse der Extraktgehalt in einem Biere schwankt, mögen folgende Angaben von J. Gschwändler und C. Prandtl Erwähnung finden:

Schankbier (München)	5,5—6,0	Teile
Lagerbier (München)	6,1	"
Schankbier (Würzburg)	4,6	"
Lagerbier (Würzburg)	4,4	"
Bock (München)	8,6—9,8	"
Salvator (München)	9,0—9,4	"
Rheinisches Reisbier	7,3	"
Porter (Barkley, Perkins & Co. London)	5,9—6,9	"
Scotch Ale (Edinburg)	10,0—11,0	"
Burton Ale	14,0—19,29	"
Milwaukeebier	} nordamerik. Biere	{ 3,2—3,4 "
Cincinnatiabier		

In sächsischen Lagerbieren fanden sich (nach H. Fleck 1870) und zwar in „Waldschlösschen“ 4,8 Prozent, in „Feisenkeller“ 5,4 Prozent, in „Feldschlösschen“ 5,9 Prozent, in Bier aus der Reiserwitzer Aktienbrauerei 6,0 Prozent Extrakt.

In gewissen Fällen wird es sich empfehlen, das Extrakt eingehender auf seine Bestandteile zu untersuchen. In erster Linie wird die Bestimmung des Zuckergehaltes (Maltose) und des Gehaltes an Dextrin von Wert sein. Zu diesem Zwecke wird mit dem Extrakte zunächst eine Zerlegung in in Weingeist lösliche (Malzzucker) und darin unlösliche Bestandteile (Malz gummi, Eiweisskörper) vorgenommen, indem man dasselbe mit mässig starkem Weingeist durchrührt und längere Zeit stehen lässt. In dem weingeistigen Filtrate befindet sich der Zucker und es kann derselbe mit Fehlingscher Lösung titriert werden. Will man den im Biere befindlichen Gehalt an Dextrin ermitteln, so muss man dieses in dem ursprünglichen Biere durch geeignete Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker umwandeln und diesen durch eine Differenzbestimmung mit Fehlingscher Lösung ermitteln; die dabei gefundene Zuckermenge wird durch Multiplikation mit 0,9 in Dextrin umgerechnet. Zur Ermittlung des Proteingehaltes im Biere ist es erforderlich, eine Stickstoffbestimmung nach Will Varrentrapp auszuführen und aus der gefundenen Stickstoffmenge den entsprechenden Proteingehalt durch Multiplikation mit dem Faktor 6,452 zu berechnen.

4. Die Bestimmung der in einem Biere enthaltenen Mineralbestandteile (Asche) wird mit dem bei der direkten Methode resultierenden Extrakte in gleicher Weise, wie es beim „Wein“ der Fall war, ausgeführt. Die Aschenmenge normaler Biere beträgt 0,25 bis 0,35 Proz. Etwa der dritte Teil der Gesamtasche besteht je aus Phosphorsäure und Kali. Der Rest setzt sich zusammen aus Kieselsäure, Kalk und Magnesia. Die normale Bierasche ist dadurch charakterisiert, dass sie relativ arm an Karbonaten ist, und infolge dessen beim Über-

giessen mit einer Säure kaum eine Entwicklung von Kohlendioxyd zeigt. Etwa stattgehabte Zusätze von Natriumbikarbonat, Pottasche, Calciumsulfid, Borax und Chlornatrium sowie andere Körper mineralischen Ursprungs machen sich durch entsprechende Erhöhung der Aschenmenge bemerkbar und lassen sich durch qualitative Analyse ihrer chemischen Natur nach erkennen. Eine Verminderung der Aschenmenge lässt auf eine Substitution des Zuckergehaltes der Würze durch andere zuckerhaltige Surrogate, oder auch auf einen Zusatz von Spirituosen, wie Arrak, zu fertigem Biere schliessen. Eine allgemein bindende Minimalgrenze des Aschengehaltes, wie man eine solche beim Weine normiert hat, lässt sich jedoch für das Bier nicht aufstellen. Von den Einzelbestimmungen, die in der Praxis mit der Bierasche ausgeführt werden, ist die Ermittlung des Phosphatgehaltes die wichtigste. Sie wird nach einer der bei „Phosphorsäure“ angegebenen Bestimmungsmethoden ausgeführt und das Resultat als Phosphorpentoxyd ausgedrückt. Bisweilen wird es verlangt, ein Bier auf einen Gehalt an schwefliger Säure oder Sulfiten, die demselben häufig als Konservierungsmittel beigegeben werden, zu prüfen. Qualitativ genügt es, ein nicht zu geringes Quantum, 100 bis 200 *ccm*, mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern und in einem Kolben, der in seinem Pfropfen einen mit jodsäurehaltigem Stärkekleister imprägnierten Papierstreifen eingeklemmt enthält, einige Zeit bei gelinder Wärme stehen zu lassen. Zum quantitativen Nachweise wäre das gleiche Quantum Bier ebenfalls mit Schwefelsäure und in einem Destillationsapparate, in dessen Vorlage man ein abgemessenes Volum Zehntel Normal-Jodlösung, die man mit einer genügenden Menge Wasser verdünnt hat, vorschlägt, so lange der Destillation zu unterwerfen, bis durch die sich entwickelnden Dämpfe eine merkliche Hellerfärbung des Vorlageninhaltes nicht mehr beobachtet wird. Die schweflige Säure wird aus der stattgehabten Jodverminderung berechnet. Zur Vervollständigung dieses Kapitels dient noch folgende von Lermer auf Grund zahlreicher Analysenergebnisse zusammengestellte Tabelle:

	I	II	III	IV	V
Kali	29,31	33,25	24,88	34,68	29,32
Natron	1,97	0,45	20,23	4,19	0,11
Chlornatrium	4,61	6,00	6,56	5,06	6,00
Kalk	2,34	2,98	2,58	3,14	6,21
Magnesia	11,87	8,43	0,34	7,77	7,75
Eisenoxyd	1,01	0,11	0,47	0,52	0,84
Phosphorsäure	1,18	32,05	26,57	29,85	29,28
Schwefelsäure	34,29	2,71	6,05	5,16	4,84
Kieselsäure	12,43	14,12	7,70	2,86	8,01
Sand	0,83	0,67	2,30	5,20	6,27
Kohle	0,49	0,81	0,40	0,65	0,28

Es bezeichnet hierbei I Bockbier, II Sommerbier, III Weissbier, IV Weisses Bockbier (obergähriges Weizenbier), sämtlich vom königl. Hofbräuhaus, V Bockbier vom Spatenbräu.

Die für die Beurteilung des Wertes eines Bieres wichtigste Bestimmung ist

5. die Ermittlung des Alkoholgehaltes desselben. Hierzu können wieder die beiden bei der analogen Untersuchung des Weines angeführten Methoden der direkten Bestimmung und der indirekten Berechnung aus dem spezifischen Gewichte des entgeisteten Bieres zur Anwendung kommen, sowie man noch eine spezielle technische Prüfung kennt, die auf dem verschiedenen Lösungsvermögen von alkoholreichem und alkoholärmerem Biere gegen Chlornatrium beruht. Diese letztere Bestimmungsmethode heisst die halymetrische Bierprobe. Dieselbe wurde von N. v. Fuchs aufgestellt und gründet sich darauf, dass 36 Teile Natriumchlorid 100 Teile reines Wasser zu ihrer Lösung bedürfen, während von einer Bierwürze um so mehr hierzu erforderlich sind, je höher der Extraktgehalt derselben ist. Beim fertigen Biere spielt ausserdem der Gehalt von Alkohol eine Rolle.

Da die auf diesem Wege gewonnenen Zahlen alle Geltung verlieren, sobald die Anwendung von Malzsurrogaten bei der Bereitung des vorliegenden Bieres vermutet werden kann, und sich nur auf ein Getränk beziehen, von dem man überzeugt ist, dass es lediglich aus Malz, Wasser und Hopfen gewonnen wurde, wollen wir uns mit der Erwähnung der Methode begnügen. — Wer im Besitze eines Geisslerschen Vaporimeters ist, kann den Alkoholgehalt des Bieres auch mit Hilfe dieses Instrumentes erfahren (vergleiche Seite 351). Bei der direkten Alkoholbestimmung, bei der der Alkohol durch Destillation des Bieres in Substanz gewonnen wird, empfiehlt es sich, das Bier zuvor mit Natriumkarbonat in geringem Überschusse zu versetzen, um die in dem Biere stets vorhandene Essigsäure zurückzuhalten. Der Alkohol- und Extraktgehalt eines Bieres steht in einem wechselseitigen Verhältnis, das sehr wesentlich von dem Vergährungsgrade abhängt. Bei gut gebrauten Bieren soll zwischen dem Alkohol- und Extraktgehalt das Verhältnis von 1:1,75 bestehen. Was die absolute Grösse des im Biere vorkommenden Alkoholgehaltes anbelangt, so pflegt dieselbe bei schwächeren und Schankbieren 2,5 bis 3,5 Proz., bei stärkeren Versandbieren 3,5 bis 5 Proz. zu betragen. Da, wie schon erwähnt, der Extrakt- und Alkoholgehalt in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehen, so lässt sich, wenn man die Mengen beider kennt, auf den Vergährungsgrad einerseits und andererseits auf den Prozentgehalt der dem vorliegenden Biere zu Grunde liegenden Stammwürze schliessen. Das letztere geschieht nach der Formel  $2a + e = w$ , wobei  $a$  die Alkohol-,  $e$  die Extraktprocente des Bieres und  $w$  die Procente oder Grade der Stammwürze vorstellen.

Der Vergährungsgrad giebt an, in wie weit das in der Würze vorhandene Extrakt auf Kosten der stattgehabten Alkoholbildung seiner Menge nach zurückgegangen ist. Um einen vergleichbaren Wert hierfür aufzustellen, hat man das Verschwinden des Extraktes als Attenuation bezeichnet und zu deren Berechnung folgende Formel aufgestellt:

$w: 100 = 2a : x$ , wobei  $w$  wieder die Würzeprocente,  $a$  den Prozentgehalt an Alkohol und  $x$  den Vergährungsgrad ausdrückt.

6. Die Glycerinbestimmung wird am besten nach der von Griessmayer angegebenen Methode ausgeführt, obschon dieser selbst zugiebt, dass das bei dieser Methode resultierende Glycerin stets noch mit Spuren von Lupulin verunreinigt bleibe. Nach ihr werden 200 *ccm* des Bieres in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Austreibung der Kohlensäure erwärmt und nach Zusatz von 5 *g* Magnesiahydrat bei einer Temperatur von 70° bis 80° vorsichtig abgedampft. Sobald der Rückstand so zäh geworden ist, dass man ihn mit dem Glasstabe nicht mehr umrühren kann, nimmt man die Schale vom Bade, fügt circa 100 *ccm* absoluten Alkohol hinzu zerreibt nun die Masse mittelst eines Pistilles möglichst fein und lässt eine halbe Stunde mit dem Alkohol stehen. Sodann filtriert man den überstehenden Alkohol durch ein Filter in ein geräumiges Becherglas (circa ein *l* fassend) und behandelt den Rückstand noch zweimal, zuerst mit 50, dann mit 30 *ccm* Alkohol. Nachdem man alsdann den Rückstand möglichst vollständig auf das Filter gebracht und auf demselben nochmals mit 50 *ccm* Alkohol nachgewaschen hat, giesst man unter Umrühren mit einem grossen Glasstabe zu dem Inhalte des Becherglases circa 700 *ccm* Äther, wodurch sofort ein Niederschlag entsteht, den man in grosse Schalen abfiltriert, während man das Filter mit einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 3,5 Teilen Äther nachwäscht. (Entsteht der Niederschlag nicht sofort, sondern an Stelle dessen nur eine Trübung, so muss man 24 Stunden stehen lassen.)

Das ätherische Filtrat lässt man zur freiwilligen Verdunstung des Äthers 12—18 Stunden in der offenen Schale stehen, dunstet dann die alkoholische Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rückstand ein, den man in ein Wägegläschen mit ebenem Boden und senkrechten Wänden (unter Nachspülen mit absolutem Alkohol) bringt und darin bis zur Sirupkonsistenz eindunstet. Nachdem man dann das Wägegläschen samt Inhalt 24 Stunden unter dem Rezipienten einer Luftpumpe stehen gelassen hat, behandelt man den Rückstand, unter lebhaftem Umrühren mit dem Glasstabe, mit etwa 10 bis 15 *ccm* absolutem (durch Cuprisulfat entwässertem) Alkohol, filtriert durch ein möglichst kleines Filterchen — welches ebenfalls mit absolutem Alkohol nachzuwaschen ist — in ein ähnliches Wägeglas, in welchem man wieder anfangs auf dem Wasserbade und zum Schlusse unter dem Rezipienten eindunstet, bevor man zur Wägung schreitet. In normalen Bieren schwankt der Glyceringehalt von 0,02 bis 0,05 Prozent. Bei einem über 0,06 Prozent betragenden Gehalte soll nach Griessmayer offenbar ein künstlicher Glycerinzusatz vorliegen. Nach Angaben von Clausnitzer, von welchem ein modifiziertes Verfahren der Glycerinbestimmung herrührt, soll der Glyceringehalt in normalen Bieren von 0,05 bis 0,3 Proz. betragen und nur darüber hinausgehende Glycerinmengen zu einer Schlussfol-

gerung auf künstlichen Glycerinzusatz berechnen. Für die Richtigkeit der letzteren Ansicht würden die, in der weiter unten stehenden Tabelle angeführten Werte von J. König sprechen.

Um aus den bei den einzelnen Untersuchungen und Bestimmungen der verschiedenen in einem vorliegenden Biere enthaltenen Körper sich ergebenden Zahlen ein Urteil über die Beschaffenheit des betreffenden Bieres bilden zu können, ist es wünschenswert, eine Zusammenstellung von Analysenergebnissen zu besitzen, die bei anerkannt guten Bieren gefunden wurden. So finden wir in J. König „Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel“ folgende Zusammenstellung:

	Spezifisches Gewicht	Wasser	Kohlens-anhydrid	Alkohol	Extrakt	Eiweiss-stoffe	Zucker	Dextrin u. Gummi	Milch-säure	Glycerin	Asche	Phosphor-säure
	Proz.	Proz.	Vol. Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Winterbier (Schankbier)	1,0142	91,81	0,228	3,206	4,988	0,811	0,442	2,924	0,116	0,202	0,200	0,066
Sommerbier (Lagerbier)	1,0159	90,71	0,218	3,679	5,612	0,491	0,872	4,390	0,128	0,218	0,223	0,070
Exportbier	1,0237	88,72	0,245	4,066	7,227	0,710	0,900	—	0,166	—	0,276	0,082
Porter u. Ale	4,0153	88,52	0,213	5,164	6,321	0,730	0,884	—	0,325	—	0,273	0,088

Von Lermer haben wir eine speziell auf einige Münchener Bier-sorten bezugnehmende Tabelle:

In 100 Teilen Bier sind enthalten:

	Alkohol	Extrakt	Eiweiss	Asche	Phosphorsäure in 100 T. Asche
Hofbräuhaus-Bockbier	5,08	7,83	0,87	0,28	34,18
Hofbräuhaus-Sommerbier	3,88	4,93	0,43	0,23	32,05
Hofbräuhaus-Weissbier	3,51	4,73	0,53	0,15	26,57
Spaten-Bockbier	5,23	8,50	—	—	—
Zacherl-Salvatorbier	4,49	9,63	0,67	—	—
Löwenbräu-Winterbier	3,00	5,92	—	0,25	29,28

Eine Tabelle, welche nur den Alkohol- und Extraktgehalt verschiede-  
dener deutscher und auswärtiger Biere veranschaulicht, ist folgende:

100 Teile enthalten:

	Alkohol	Extrakt
Bayerisches Jungbier	3,3—4	5—6
„ Lagerbier	4,4—5,1	4—5
Münchener Schenkbiere	3,8—4	5,4—6,3
„ Lagerbier	4,3—5,1	5
Würzburger Lagerbier	4,0—4,7	4,4
Münchener Bockbier	4,3—4,8	8,6—9,4
„ Salvatorbier	4,6	9,0—9,4

	Alkohol	Extrakt
Prager Lagerbier	4,8	10
Nürnberger Lagerbier	3,8—4	4—6
Bamberger Schankbier	4,2	5,9
„ Lagerbier	4,1	4—6
Brüsseler Lagerbier	5,5	3—4
Culmbacher Lagerbier	4,2	4—6
Erlanger Lagerbier	3,8	4—6
Porter (Barclay & Perkins, London)	5,4	6
London Porter	6,9	6,8
Burton Ale	5,9	14—19,3
Scotch Ale	8,5	10,9
Braunschweiger Mumme	2,4	39,0—45

Zu den im vorhergehenden genannten Methoden zur Untersuchung und Bestimmung der normalen Bierbestandteile gesellt sich noch bisweilen der Nachweis einiger Körper, die dem Biere bald als Konservierungsmittel, bald, um entstandene Veränderungen zu verdecken, beigeetzt werden, oder auch später beim „Verderben“ des Bieres entstehen; hierher gehören die schon früher erwähnten Sulfite, sowie die in gleicher Absicht und zugleich, um eine Nachgärung zu vermeiden, dem Biere häufig zugesetzte Salicylsäure. Dieselbe wird bisweilen von unkundigen Brauern dem Biere in einer Menge zugeführt, deren anhaltender Genuss für die menschliche Gesundheit nicht ohne schlimme Wirkung sein kann. Der Nachweis ist ausserordentlich leicht: Man säuert 10 *ccm* des Bieres mit einem halben *ccm* Schwefelsäure an und schüttelt das Gemisch mit 10 *ccm* Äther kräftig durch. Wenn man die in der Ruhe sich oben ansammelnde ätherische Schicht abgiesst und Ferrichlorid zusetzt, so erhält man, wenn Salicylsäure oder ein Salz derselben vorhanden war, die bekannte violette Farbenreaktion. Handelt es sich um den Nachweis einer geringen Spur von Salicylsäure, so hat man eine grössere Menge des Bieres bis zur Sirupskonsistenz einzuziehen und den Rückstand auf die gleiche Weise zu behandeln.

Weinsäure ist zwar kein normaler Bestandteil des Bieres, ihre Gegenwart giebt daher unter allen Umständen Veranlassung, ein Bier zu beanstanden. Sie wird entweder gleichzeitig mit Alkalibikarbonaten als „Mussierpulver“ dem Zapfbier zugemischt, wenn dasselbe von sich aus keinen rechten Trieb zeigt. Andererseits kann dieselbe durch „Klär- oder Schönungsmittel“, zu welchem Zwecke im Handel eine Menge von Flüssigkeiten zu finden sind, die mit den vielversprechendsten Namen bezeichnet zu werden pflegen, und die sich bei der näheren Untersuchung im wesentlichen als mit Hilfe von Weinsäure bewirkte Lösungen von Hausenblase oder Rochenhaut entpuppen. In ganz derselben Weise teilt Griessmayer mit, dass es ihm gelungen ist, in einem „Weissbiere“ einen Gehalt von freier Schwefelsäure zu konstatieren. Da er gleichzeitig Leim nachzuweisen vermochte, so nahm er an, dass eine Lösung

davon in konzentrierter Schwefelsäure dem zur Gärung angestellten Weissbier zugesetzt worden war. Diese Ansicht wurde durch die quantitative Bestimmung bestätigt, indem der Schwefelsäuregehalt des geklärten Bieres zu 0,0492 Proz. gefunden wurde, während das ungeklärte Weissbier derselben Brauerei nur 0,0088 Proz. davon enthielt.

Um sich von der Gegenwart freier Schwefelsäure im Biere zu überzeugen, dampft man etwa  $\frac{1}{2}$  l des verdächtigen Bieres auf dem Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz ab, nimmt den Rückstand in 10 *ccm* Wasser auf und giebt auf ein kleines Filter, um mit dem Filtrate folgende Proben zu machen: a) nach Nessler befeuchtet man damit Filtrierpapier und trocknet dieses bei 100° bis 105°, wobei die Peripherie der Befuchungsstelle bräunlich bis schwarz gefärbt erscheint, wenn freie Schwefelsäure zugegen war; b) nach Donath fügt man zu dem Filtrate — und zwar auf je 10 *ccm* 2 bis 3 *g* — Bleichromat kocht einige Minuten damit und schüttelt das Filtrat nach dem Abkühlen mit einem Körnchen Kaliumjodid und Schwefelkohlenstoff. Eine violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs deutet auf das Vorhandensein von freier Schwefelsäure im Biere.

Die Anwendung von Klärmitteln zum Biere ist zwar eine ganz allgemeine, es sollten jedoch nur solche Klärmethoden zugelassen werden, bei denen der zur Klärung zugesetzte Körper quantitativ wieder vollkommen zur Ausscheidung gelangt, oder bei denen die Beseitigung trübender Bestandteile lediglich auf mechanischen Prinzipien beruht, wie dies z. B. bei der allgemein üblichen Anwendung der Haselholzspäne durch reine Oberflächenanziehung der Fall ist.

Die beim Biere vorkommenden Verfälschungen können zweierlei Natur sein; sie bestehen entweder in einer Substitution des Zuckergehaltes der Würze durch anderweitige zuckerhaltige Surrogate oder es handelt sich um einen Ersatz der bitteren und aromatischen Bestandteile des Hopfens durch fremdartige Bitterstoffe. — Ausserdem findet man auch noch Angaben, dass das Bier scheinbar stärker gemacht werden soll, indem man ihm an Stelle des Alkohols narkotische, zum Teil sehr giftig wirkende Substanzen zusetzt. Die in letzterer Beziehung gemachten Angaben leiden jedenfalls an Übertreibung, denn es lässt sich nicht denken, dass unsere Behörden einen derartig verwerflichen Betrug unbestraft dulden würden und es kommt auch bei Bieranalysen sozusagen gar nie vor, dass Verfälschungen der gedachten Art gefunden werden. Die Verwendung von Malzsurrogaten ist dagegen eine ziemlich verbreitete; sie macht sich durch eine Verschiebung der wiederholt angegebenen Normal-Verhältniszahlen der Bierbestandteile bemerkbar. Bei einem mit Hilfe von Kartoffelzuckerzusatz bereiteten Biere lässt sich die Gegenwart der unvergärbaren Bestandteile des Kartoffelzuckers — des sog. Amylins — auf ähnliche Weise durch ihr Verhalten gegen die Circumpolarisation des Lichtes erkennen, wie dies beim „Wein“ angegeben ist.

Zum Nachweise der fremden Bitterstoffe im Biere, deren Zahl als sehr gross geschildert wird, verdanken wir Dragendorff und Kabicki einen analytischen Gang, der es ermöglicht, die einzelnen in der beifolgenden Tabelle genannten Körper oder deren wesentlichen Bestandteile in einer Form abzuscheiden, dass man die Identitätsreaktionen derselben damit ausführen kann. Das Verfahren der genannten Autoren besteht darin, dass man das Bier (600 bis 1000 *ccm*) kurze Zeit erwärmt, bis die grössere Menge der Kohlensäure entfernt ist, abkühlt und mit Bleiessig versetzt, so lange dieser einen Niederschlag hervorbringt. Man filtriert letzteren ab, beseitigt im Filtrate den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure und verdunstet nach Abscheidung des Bleisulfates bis auf ca. 200 *ccm*. Das Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzin etc. kann dann sogleich vorgenommen werden. Einige der Bitterstoffe werden durch Bleiacetatzusatz ebenfalls in unlöslicher Form abgeschieden; zu ihrem Nachweise muss das Dragendorffsche Ausschüttungsverfahren zur Ermittlung der Gifte (vergleiche Seite 296 ff.) angewendet werden. Als Grenze dessen, was man noch mit dieser Methode leisten kann, lässt sich folgendes angeben: Bei Anwendung von 600 bis 1000 *ccm* Bier lässt sich noch darthun der Zusatz von 0,25 g *Lignum Quassiae*; 1 g *Herba Ledi palustris*; 0,1 g *Herba Absynthii*; 1 g *Herba Trifolii*; 3 g *Herba Cnici benedicti*; 2 g *Herba Centaureae minoris*; 3 g *Cortex Salicis*; 0,05 g *Aloë*; 0,5 *Colocythides*; 0,5 g *Fructus Cocculi Indici*; 1 g *Semen Colchici*; 3 g *Cortex Mezerei*; 0,1 g *Fructus Capsici annui*. Weniger befriedigende Resultate wurden mit der *Gentiana* erhalten. (Hierzu die Tabelle.)

In seiner „gerichtlich-chemischen Ermittlung von Giften“ (Petersburg 1876) ergänzt Dragendorff die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Resultate durch das folgende, seiner Übersichtlichkeit wegen sehr brauchbare Schema.

#### Ausschüttelung aus saurer Lösung.

##### Petroleumrückstand.

a) Er ist amorph, mit Schwefelsäure färbt er sich zuerst braun, dann violett und schliesslich rot-violett.

Spuren des Absynthiins.

b) Er ist amorph, farblos, scharfschmeckend und hautrötend; Schwefelsäure färbt ihn braunrötlich.

Spuren des Capsicins.

c) Er ist amorph, grün, färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker rot und giebt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag.

Harz der Wacholderbeeren.

d) Er ist krystallinisch, gelb und wird beim Erwärmen mit Cyankalium blutrot.

Pikrinsäure.\*)

##### Benzinrückstand.

A. Hinterbleibt krystallinisch.

\*) Wird aber mitunter von der wässrigen Flüssigkeit so fest gehalten, dass in den Petroleumäther nichts übergeht und muss dann später nach Brunners Methode aufgesucht werden.

Ba

Ba

Hj

Be

Ca

Da

Se

Ca

W

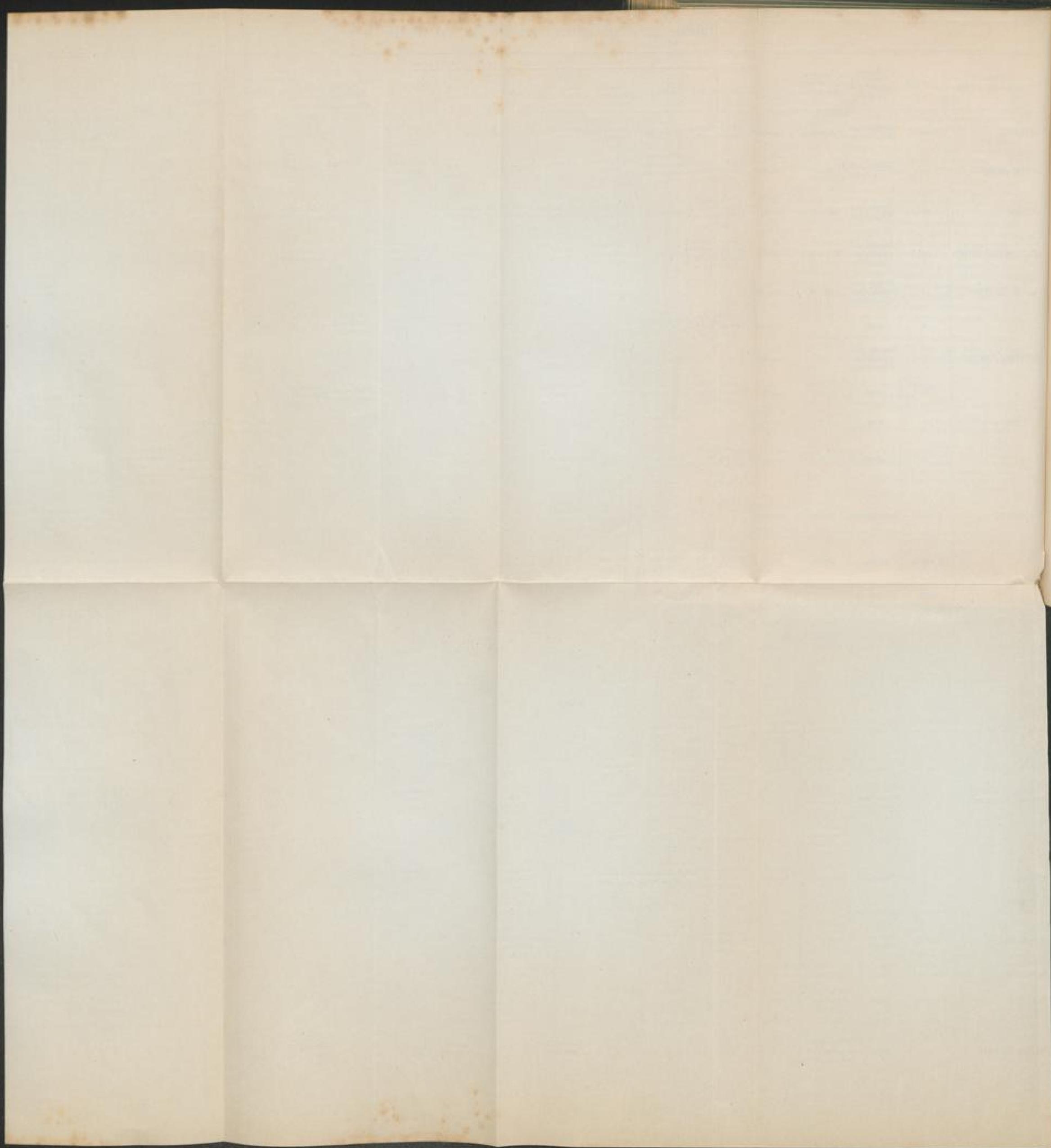
Ca

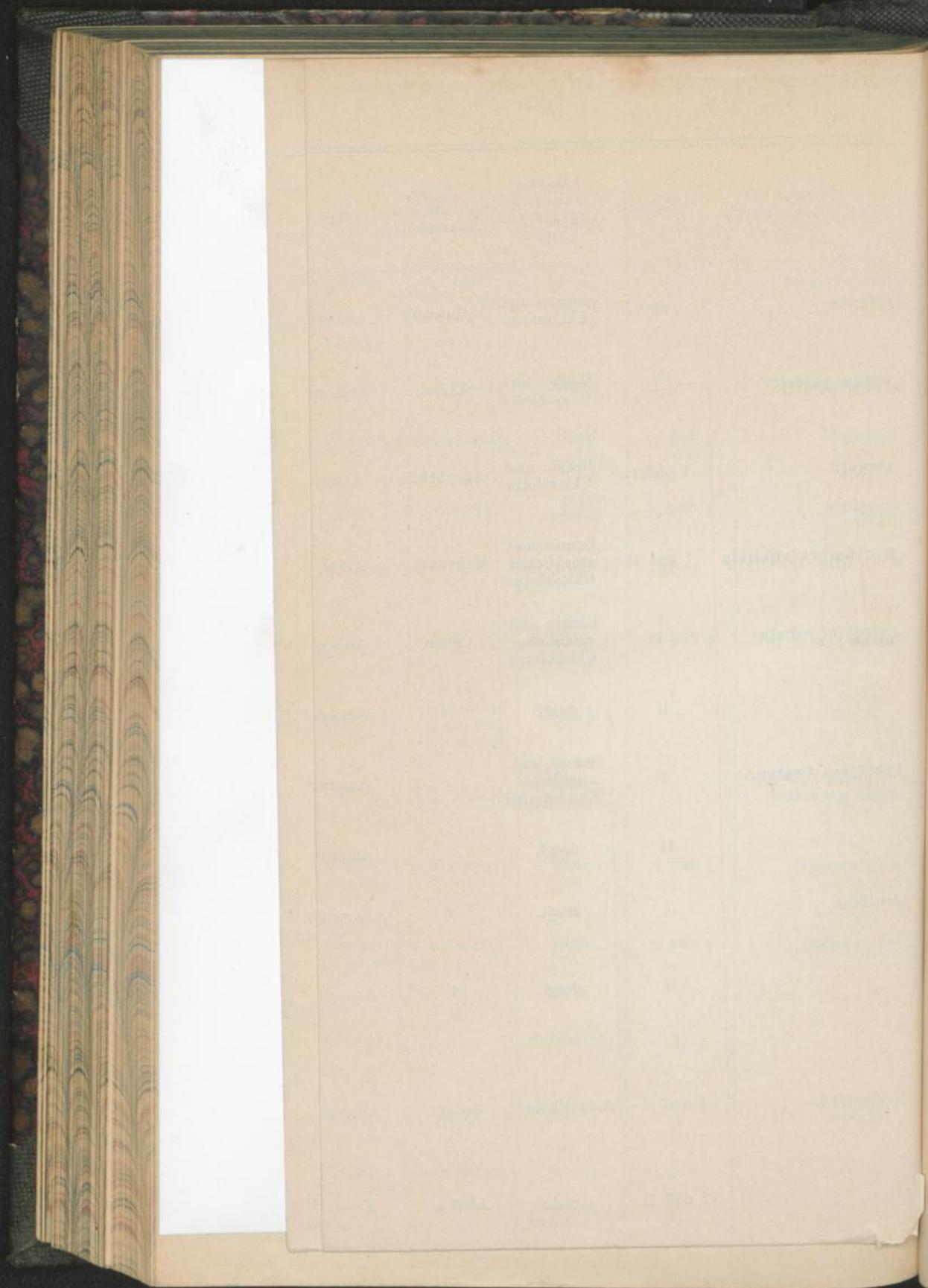
Pl

A

Tabelle zur Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere.

Name der bitteren Droge	Methode	Mittelst welcher Lösungsmittel isoliert	Name des isolierten Bitterstoffes	Form	Verhalten gegen										Geschmack	Bemerkungen			
					Goldchlorid	Tannin	Bis. Iliacetat	Ammoniak-Silberlösung	Konz. Schwefelsäure	Fröhdes Reagens	SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> und Zucker	SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O beim Erhitzen	Erwärmte verdünnte Schwefelsäure	Kalilauge			Eisenchlorid beim Erwärmen		
Quassia	I und II	Benzin und Chloroform	Quassin	Amorph	Keine Trüb. Keine Redukt.	Niederschlag	Schwache Trübung	Keine Reduktion		Dunkelbraun		Allmähliche rote Färbung		Kein Geruch		Braune Färbung	Sehr bitter	Die Rotfärbung mit SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> u. Zucker weniger deutlich bei Meth. II.	
Ledum palustre	II	Benzin und Chloroform	Ericolin	Amorph	Keine Trüb. In der Wärme Reduktion	Spurenweise Trüb. Stärkerer Chloroform-Rückstand	Kein Niederschlag oder Trübung	Keine Reduktion		Gelbbraun	Schwarzbraun	Allmähliche schön rote Färbung		Geruch nach Ericinol			Ziemlich bitter		
Absynth	I und II	Benzin und Chloroform	Absynthin	Amorph	In der Kälte Niederschl. In der Wärme Reduktion	Niederschlag	Kein Niederschlag	Keine Reduktion		Braun, dann violett blau	Braun, dann violettblau			Kein besonderer Geruch			Bitter	Salzsäure von 1,135 färbt grün, dann blau	
Menyanthes trifoliata	I und II	Benzin und reichliches Chloroform	Menyanthin	Amorph	Keine Niederschläge in der Kälte, Redukt. in der Wärme	Niederschlag	Trübung oder Niederschlag	Wird reduziert			Braune Färbung	Schön rote Färbung		Geruch nach Menyanthol			Wenig bitter		
Colerus benedictus	I	Benzin und reichliches Chloroform	Colicin?	Amorph							Blutrote Färbung						Bitter	Salzsäure färbt grün und braun, HClgas rot und braun	
	II	desgl.	?	Amorph	Kein Niederschlag, Keine Reduktion	Nur in der Chloroformaus-schüttelung Niederschlag		Keine Reduktion		Braune Färbung	Braungrüne Färbung	Hellkirsch-rote Färbung	Geruch nach Benzoesäure	Kein Geruch			Bitter	Salzsäure färbt nicht	
Erythraea Centaur.	I	Benzin und reichliches Chloroform	?	Amorph		Niederschlag		Wird reduziert			Braune Färbung						Bitter	Salzsäure färbt grün, dann beim Erwärmen braun	
	II	desgl.	?	Amorph	In der Kälte Niederschlag, Keine Redukt.	Niederschlag	Trübung	Der Chloroformrückstand red.			desgl.		Geruch nach Benzoesäure	Geruch an Menyanthol erinnernd				Bitter	Salzsäure löst braun, dann schwarz
Gentiana	I	desgl.	?	Amorph		Kein Niederschlag					Braune Färbung				Löst gelb, dann braun	Keine Färbung	Bitter	Salpetersäure von 1,40 löst rotbraun	
	II	desgl.	?	Amorph	Kein Niederschlag, Keine Reduktion	Flockiger Niederschlag	Trübung	Keine Reduktion			Braune Färbung				Keine gelbe Färbung	Braune Färbung beim Erwärmen	Bitter	Der Benzolrückstand wenig d. Chloroformrückstand stark bitter	
Weidenrinde	I und II	Amylalkohol	Salicin	Amorph		Kein Niederschlag				Rote Lösung	Violette Lösung					Braune Färbung schon in der Kälte	Bitter	Verd. Schwefelsäure und Kaliumbichromat beim Erwärmen Geruch nach salicyliger Säure	
Alci	I und II	Benzin	Alcin	Kryst.	Kein Niederschlag in der Kälte, Redukt. in der Wärme	Schwache Trübung	Rötliche Trübung			Rote Lösung, dann orangef. werdend					Prachtvoll rote Lösung		Geschmacklos	Bauchende Salpetersäure giebt Chrysanthine	
	desgl.	Chloroform	?	Amorph	desgl.	Kein Niederschlag									Rotbraune Lösung		Wenig bitter	Wolle wird gefärbt ECy giebt leopardsäure	
Pikrinsäure	I und II	Petrol.	Pikrinsäure	Kryst.															
Colocynthis	I	Benzin	Colocynthis	Amorph		Niederschlag				Rote Färbung	Rotviolette Färbung	Rote Färbung						Sehr bitter	
	II	Chloroform	?	Amorph	Kein Niederschlag, Keine Reduktion	Niederschlag	Keine Trübung				Diese Färbungen bleiben aus							Unangenehm bitter	
Cocculi Indiel	I und II	desgl.	Pikrotoxin	Amorph, aber aus Alkohol kristallin	Kein Niederschlag, In der Wärme geringe Redukt.	Kein Niederschlag				Gelbe Färbung		Wenig rötliche Färbung						Bitter	Besteht Fische. Giebt, gereinigt, die Langley'sche Reaktion
Semen Colchici	I und II	desgl.	Colchicin	Amorph	Niederschlag, Keine Reduktion	Niederschlag	Geringe Trübung			Gelbbraune Färbung								Bitter	Salpetersäure violette Färbung
Daphne Mezereum	I	Benzin und Chloroform	Daphnin etc.	Kryst.		Niederschlag	Niederschlag			Braune Färbung		Allmähliche rote Färbung			Gelbe Lösung	Färbt nicht grün	Scharf	Barytwasser wirkt wie Kali	
	II	desgl.	Scharfe Bestandteile des Seidelbaums	Amorph	Kein Niederschlag, Keine Reduktion	Kein Niederschlag	Geringe Trübung								Nicht gelbe Färbung	Trübung und beunliche Färbung	Scharf		
Capsicum	I und II	desgl.	Capsicin	Amorph	Kein Niederschlag, Keine Reduktion	Kein Niederschlag, höchstens schwache Trübung				Braunrote Färbung		Geringe Rötung				Beim Erwärmen bräunlich	Scharf	Wirkt hautirritierend	
	desgl.	Amylalkohol	?	Amorph						Rote Färbung								Petroleum entsteht der ammoniakalische Lösung flüchtiges Alkaloid	
Belladonna	I und II	Benzin-alkohol	Atropia	Kryst.	Niederschlag, Keine Reduktion	In konz. Lösung Niederschlag				Löst farblos b. Erwärmen eigenartigen Geruch							Bitterlich	Erweitert die Pupille	
Hyoscyamus	I und II	desgl.	Hyoscyamin	Amorph	desgl.	desgl.				desgl.							desgl.	Desgl., Platinchlorid färbt u. löst im Überschusse wieder	
Brechuus	I und II	desgl.	Strychnin	Kryst.	desgl.	desgl.				desgl.							Sehr bitter	Schwefelsäure und Kaliumbichromat blaue Färbung	
	desgl.	desgl.	Brechin	Amorph	desgl.	desgl.				desgl.	desgl.						desgl.	Salpetersäure löst rot	
Baccae Juniperi	I	Petrol.	Wahrscheinlich das diuretische Harz	Amorph		Kein Niederschlag	Höchstens Trübung	Kleiner Niederschlag, Keinelledukt.		Löst braun, dann orangef.	Löst grün, schwarz	Schön rot		Schwacher Geruch nach Wacholderbeeren		Keine Färbung	Bitterlich		
	II	desgl.			Dieselben Reaktionen nur weit geringer														





rot.  
H

röte  
schn  
tüm  
allm  
ziert  
lösur  
Fröh

reduz  
des M  
er in  
er sch  
d  
er in  
mähli  
säure

a  
färbt  
b

es bra

I.  
1. R

2. R  
II.

\*\*\*  
\*\*\*  
†  
††

Er ist nicht bitter, Kalilauge färbt ihn purpurrot, Schwefelsäure zuerst rot, dann orange.

B. Hinterbleibt amorph.

Aloëtin.

a) Der in Wasser gelöste Rückstand trübt und reduziert Goldchlorid nicht.

α) Tannin fällt die Wasserlösung nicht; Rückstand scharfschmeckend.

1. Schwefelsäure färbt ihn rotbraun.

Capsicin.\*)

2. Schwefelsäure färbt ihn braun.

Daphnebitter.\*\*)

β) Tannin fällt die Wasserlösung, Rückstand bitterlich oder bitter.

1. Basisches Bleiacetat trübt schwach, Schwefelsäure und Zucker röten kaum.

1. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung beim Erwärmen braungrün; schmeckt kaum bitterlich.

Gentianabitter.

2. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung braun; schmeckt eigentümlich, fast unerträglich bitter.

Quassiin.

II. Basisches Bleiacetat fällt stark, Schwefelsäure und Zucker färben allmählich schön kirschrot. Schwach bitterlich.

Cnicin.\*\*\*)

b) Der in Wasser gelöste Rückstand trübt in der Kälte nicht, aber reduziert in der Wärme Goldchlorid.

α) Tannin trübt die Wasserlösung schwach; ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich Ericinolgeruch. Fröhdes Reagens färbt schwarzbraun; Schwefelsäure und Zucker schön rot.

Ledumbitter.

β) Tannin fällt die Wasserlösung, ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich schwacher Geruch des Menyanthols.

Trifoliumbitter.

c) Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme nicht reduziert.

Mit verdünnter Schwefelsäure (1 Fl. auf 5 Fl. Wasser) erhitzt, giebt er schwachen Benzoësäuregeruch.

Centaureabitter.†)

d) Der in Wasser gelöste Rückstand fällt in der Kälte Goldchlorid, welches er in der Wärme reduziert. Schwefelsäure löst ihn zuerst braun, dann allmählich violett, nach dem Zusatze von Wasser schnell schön violett. Salzsäure von 1,135 spez. Gewicht färbt ihn zuerst grün, dann schön blau.

Absynthiin.

#### Chloroformrückstand.

A. Goldchlorid fällt nicht und wird nicht reduziert.

a) Gerbsäure fällt nicht. Der Rückstand schmeckt scharf. Schwefelsäure färbt ihn dunkelbraunrot. Er wirkt hautrötend.

Capsicin.

b) Gerbsäure fällt.

α) Basisches Bleiacetat fällt deutlich.

Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, trübt es sich zuerst, dann wird es braunrot und entwickelt schwachen Benzoësäuregeruch.

Cnicin.

β) Basisches Bleiacetat trübt schwach oder gar nicht.

1. Schwefelsäure färbt braun.

1. Rückstand bitter.

aa) Stark bitter.

bb) Rückstand bitterlich.

Quassiin.

2. Rückstand scharfschmeckend.

Gentianabitter.

II. Schwefelsäure färbt wenig gelb oder nicht.

Daphnebitter,  
Coloquintenbitter.††)

\* Man versuche das flüchtige Alkaloid nachzuweisen.

\*\* Man versuche nach Meth. I Daphnin aufzufinden.

\*\*\* Man untersuche in einem andern Teile des Bieres nach Meth. I.

† Desgl.

†† Man suche nach Meth. I Colocynthin auf.