

### Vaccinum.

*Vaccinium macrocarpum* AITON, *Oxycoccus macrocarpus* PERSOON, eine in Nord-Amerika, auch in Russland einheimische Vacciniee.

**Fructus Oxycoccos**, grosse Moosbeere wird wie die Preisselbeere als Genussmittel benutzt. Sie ist daher ein bedeutender Handelsartikel. MOODY untersuchte sie und fand er darin Proc. 9,64 Samen, vegetabilische Faser, 2,27 Citronensäure, 2,23 Zucker, 6,27 Pectinstoffe, 72,23 Feuchtigkeit, 1,25 Asche. Nicht darin vorhanden sind Tannin, Weinsäure, Aepfelsäure, Oxalsäure. Aus 37,3 kg Beeren bereitete MOODY 746 g Citronensäure und 373 g absoluten Weingeist.

**Succus s. Extractum Oxycocci inspissatum** (Handb. II, S. 1216). MARTENS fand den Saft, welchen die gefrorenen, gequetschten Beeren beim Aufthauen ausfliessen lassen, in wohlgeschlossenen Glasflaschen unendlich ausdauernd. So auch den eingedickten Saft. Weder die Farbe noch der Geschmack unterliegen einer Veränderung (ph. Zeitschr. f. Russland 1876, S. 1). Auch diese Moosbeeren scheinen neben Citronensäure reichlich Benzoësäure zu enthalten.

**Fructus Vitis Idaeae**, Preisselbeeren (Handb. II, 1216). Diese Beeren dienen jetzt zur Darstellung der Citronensäure, welche ihre Säure hauptsächlich repräsentirt. NAEGELI und O. LÖW haben auch in diesen Beeren Benzoësäure aufgefunden.

Der Preisselbeersaft wurde von MYLIUS (ph. Centralh. 1881, Nr. 39) einer Prüfung unterworfen und fand er darin Säure, berechnet auf 1,98 Proc. Citronensäure. Der Farbstoff verhielt sich abweichend von demjenigen alter eingemachter Beeren. Natronlauge färbte ihn zuerst violett, nach weiterem Zusatz grün. Der Niederschlag durch Bleiessig war anfänglich blauviolett, nach weiterem Bleiessigzusatz grün. Kaliumacetat und Alaun färbten lebhaft blauviolett. Der Farbstoff wird während der Aufbewahrung verändert und verhält sich dann gegen Reagentien abweichend. Von den 1,98 Proc. der als Citronensäure berechneten Säure waren in der That nur 1,43 Proc. Citronensäure. Der Saft ist blausäurefrei. Eine Verfälschung mit Kirschsaft soll durch die Gegenwart von Blausäure (durch Destillation abzuschneiden) erkannt werden. Da der Saft der Preisselbeeren nur unter Zusatz von Wasser genügend abgepresst werden kann, so muss eine Verdünnung mit einigen 20 Proc. Wasser als zulässig angenommen werden. Der Zuckergehalt, als Levulose berechnet, beträgt 3—4 Proc.

### Valeriana.

**Radix Valerianae** (Handb. II, S. 1217). Hier sind die Verwechslungen mit falschen Wurzeln angegeben, aber nicht diejenige mit dem Rhizom und den Wurzeln von *Veratrum album*, der weissen Nieswurzel. Von einer solchen Beimischung berichtete vor einigen Jahren Prof. BENTLEY (ph. Centralh. 1877, S. 309). Der Schopf an dem Veratrum-Rhizom zeigt concentrisch stehende Blattscheiden und fehlt an der Baldrianwurzel, welche meist viel kleiner ist. Die Nieswurzel hat eine dunklere Farbe. Die oberhalb aus dem Veratrum-Rhizom austretenden Wurzeln sind blasser an Farbe als die des Valeriana-Rhizoms, sind auch weit runzeliger. Der innere Bau der beiden Rhizome lässt

keinen Zweifel zu. Da also diese giftige Beimischung vorkommen kann, so ist eine Musterung der angekauften Waare unerlässlich.

Eine andere gefährliche Verwechslung der Valeriana-Wurzel ist die Wurzel von *Sium longifolium*, welche BERNBECK für eine Abart des *Sium latifolium* L. (Archiv der Pharm. 1880, 2. Hälfte, S. 431, 432 und ph. Centralh. 1881, Nr. 6) hält, was vielleicht ein Irrthum ist, denn *Sium longifolium* PURSH ist DECANDOLLE's *Archemora ambigua*, eine südamerikanische Giftpflanze, welche nach BERNBECK's Angabe auch in Deutschland in der Rheinniederung vorkommen scheint. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Wurzel einer *Sium*-Art, welche als Varietät des *Sium latifolium* gelten kann. Die Wurzeln vieler *Sium*-Arten sind giftig oder enthalten im frischen Zustande eine giftige Substanz wie z. B. Radix *Sii palustris* s. *Pastinacae aquaticae* (von *Sium latifolium*), die Wurzel von *Sium angustifolium* L. (*Berula angustifolia* KOCH), während Wurzeln anderer *Sium*-Arten angenehme Nahrungsmittel sind. BERNBECK beschreibt den Habitus des *Sium longifolium*. Von der Wurzel sagt er: „Getrocknet sind die Wurzelstöcke denen des Baldrians sehr ähnlich, die von *Sium* jedoch viel leichter, die einzelnen Fasern weniger markig und von mehr runzeligem, nicht hornartigem Aussehen. Da BERNBECK i. e. den Pflanzennamen den Autornamen beizufügen vergessen hat, so sind Bedenken über die gemachten Angaben selbstverständlich.“

Wie BRUYLANTS beobachtet hat, so nimmt der Valeriansäuregehalt der Baldrianwurzel mit der Länge der Lagerungszeit zu.

**Öleum Valerianae.** Von G. BRUYLANTS ist (Journ. de Ph. et de Chim. 1878, S. 349, 434) das Oel der Baldrianwurzel chemisch untersucht worden und es ergaben sich Resultate, welche von den bisher bekannten Angaben über Baldrianöl bedeutend abweichen. Das Oel der frischen Wurzel ist verschieden von dem einer alten Wurzel. Bei 120° beginnt es zu siedeln, die Temperatur steigt aber rasch auf 160° und gegen das Ende der Destillation auf 350°. G. B. unterwarf es einer fractionirten Destillation. Der zwischen 155 und 165° siedende Theil bestand wesentlich aus C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, gehörte also den Terpenen an. Ihm war wenig Valerian- und Essigsäure beigemischt. Der zwischen 205—210° destillirende Theil bestand aus Ameisensäure, essigsäurem und valeriansäurem Borneol, ebenso drei zwischen 220—245° übergehende Theile. Der zwischen 285 und 290° gesammelte Theil hatte eine ölige Consistenz, grünliche Farbe und schwachen Geruch. Die elementare Zusammensetzung liess ein Oxyd des Borneols erkennen. Durch gasförmigen Chlorwasserstoff färbte sich die Flüssigkeit purpurroth, durch Phosphorperchlorid erst roth, dann blau und schliesslich grün. Diese selben Reactionen lassen auch das rohe Oel und Tinct. Valerian. aeth. zu.

Valeriana-Oel präexistirt in der Wurzel. Es besteht aus einem Kohlenwasserstoff (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) und mehreren Oxyden desselben, nämlich einem Alcohol = C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (Borneol), zusammengesetzten Aethern (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>CHO<sub>2</sub> — C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> — C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>) und einem einfachen Aether = (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>O.

Die Valeriansäure präexistirt nebst Formylsäure und Essigsäure in der Wurzel verbunden mit Borneol, Natron und Kali und sind in alter Wurzel zum Theil auch frei, also in keiner Verbindung.

Zur Darstellung der Valeriansäure soll man eine alte grob gepulverte Wurzel verwenden, diese mit dünner Aetzlauge erwärmen, dann mit Schwefelsäure übersättigt der Destillation unterwerfen.

(1) **Pulvis antepilepticus** (RAGOLO).  
RAGOLO'sches Pulver gegen Epilepsie.

℞ Radicis Valerianae 50,0  
Foliorum Aurantii  
Corticis Aurantii ana 10,0  
Ammonii muriatici 7,5  
Magnesiae subcarbonicae 5,0  
Visci quercini 15,0  
Olei Cajaputi 3,0.  
M. fiat pulvis subtilis. D. ad vitrum.

S. Täglich 3—5-mal (je nach der Schwere der Krankheit) einen Theelöffel mit Kaffeeaufguss zu nehmen. (Diese Zusammensetzung soll in mehreren Fällen Heilerfolg, wenigstens eine langzeitige

Sistirung des Leidens bewirkt haben. Jedenfalls lässt dieses Pulver eher eine Wirkung erwarten, als das entsprechende Geheimmittel).

(2) **Vinum nervinum** ANDREWS.

Nervenstärkender Wein. Nervenwein.

℞ Acidi phosphorici 20,0  
Vini Chinae 120,0  
Tincturae Valerianae ammoniatae 60,0  
Glycerinae 100,0  
Vini Xerensis 200,0.

M. D. S. 3—4-mal täglich einen bis zwei Esslöffel voll zu nehmen (für nervöse und hinfällige Frauen).

## Vanilla.

Nach den Mittheilungen HORNE's (Gardener's Chronicle 1881, S. 620) wird auf den Seschellen (Seychelles Islands) eine bedeutende Vanille-Cultur betrieben und soll die Waare eine ganz vorzügliche sein.

Die in Mexico cultivirten Vanille-Arten sind, wie POISSON (Journ. de Ph. et de Ch. XXX, S. 27—32) berichtet: *Vanilla sativa* LINDLEY, *V. silvestris* LINDL., *V. planifolia* ANDREWS, *V. Pompona* SCHIEDE. Letztere liefert die geringwerthige, mit Vanillon bezeichnete Vanillensorte. In Guyana wird *V. Guyanensis* SPLITTGERBER, bei Bahia *V. palmarum* LINDLEY, in Peru und Brasilien meist *V. aromatica* SWARTZ, auf Réunion zwei Varietäten von *V. planifolia* cultivirt. *V. aromatica* soll nach DE VRIESE nur eine Varietät der *V. planifolia* sein. Meist wird die Vanille an Holzgittern aufgezogen. Man vermehrt sie durch Stecklinge und erntet erst die Früchte der 3 Jahre alten Pflanze, welche im 10.—12. Lebensjahre abstirbt. Zur Erzielung reichlicher Ernten wird die künstliche Befruchtung getübt und zwar werden in einer Aehre nur 2—3 Blüten befruchtet. An hellen warmen Tagen braucht man die Pollenmasse nicht in die Narbenhöhle einzuführen, vielmehr übt diese eine mächtige Attraction auf die Pollenmasse aus und sobald man ein Häufchen der letzteren nähert, so löst sich dasselbe von dem tragenden Instrument ab und fährt wie ein Pfeil in die Narbenhöhle hinein, gleich wie ein Eisenpartikel vom Magnet angezogen wird. In 4—5 Wochen zeigt die Frucht ihre Grösse, das Reifen erfordert aber 7 Monate. Auf Réunion wird vom Mai bis August, in Mexico im December geerntet. Das Trocknen der Früchte geschieht an der Luft oder in der Ofenwärme oder man zieht sie durch kochend heisses Wasser und trocknet sie an der Luft. Schliesslich werden die getrockneten Früchte sortirt und in Blechbüchsen eingeschichtet in den Handel gebracht.

Eine ausführliche Beschreibung der Vanillencultur findet sich von JAILLET im Rep. de Pharm. (LEBAIGUE's) 1880, S. 357 u. f. und S. 411 u. folg., ferner in Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1881, S. 155 u. f.

Eine mit Vanillegeruch reichlich ausgestattete Composite ist *Liatris odoratissima*, den Eupatoriaceen angehörend, in Nord-Amerika, besonders in Nord-Carolina einheimisch, über welche THOMAS F. WOOD berichtet (Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1881, S. 224 u. f.).

Bestimmung des Vanillingehaltes in der Vanillenfrucht, Methode von

TIEMANN und HAARMANN. Feingeschnittene Vanille wird mit Aether ausgezogen (worin sich das Vanillin vollkommen löst), bis der Rückstand vollständig geruch- und geschmacklos ist. Nachdem der Aether verdunstet ist, wird der Aether-Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Th. Wasser und einer gesättigten Lösung von Natriumhydrosulfit (saurem Natriumsulfit) vermischt. Nach heftigem Schütteln sondert sich die gelb gefärbte Aetherschicht von der fast farblosen wässrigen Lösung ab. Erstere wird wiederum mit gesättigter Natriumhydrosulfitlösung und Wasser geschüttelt, die Aetherschicht von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere mit der beim ersten Ausschütteln erhaltenen zusammen gemischt. Diese wässrige Flüssigkeit enthält alles Vanillin in Verbindung mit schwefligsaurem Natrium. Um diese Verbindung zu zerstören, wird Schwefelsäure hinzugesetzt, welche die Schwefligsäure frei macht. Durch Erhitzen im Wasserbade wird die Schwefligsäure fast vollständig ausgetrieben, ohne dass ein Verlust an Vanillin eintritt. Schüttelt man nun die Lösung mit Aether, so geht die gesamte Menge des darin vorhandenen Vanillins in diesen über, und kann durch Abheben, vorsichtiges Abdestilliren oder Verdunstenlassen des Aethers im reinen Zustande gesammelt werden. Das Vanillin wird über Schwefelsäure, also ohne Wärmeanwendung getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Vanillina, der Aldehyd der Vanillinsäure (Handb. II, S. 1224). Das Vanillin wird je nach seiner Verwendung in vier Formen in den Handel gebracht: 1) Als reines, krystallisirtes Vanillin in Päckchen von 10, 20, 50 und 100g, welche immer die 50fache Menge der feinsten und circa die 70fache Menge guter Vanille repräsentiren; insbesondere für die Chocoladenfabrikation. — 2) In solchem Verhältniss mit Zucker gemengt, dass eine bestimmte Menge feinsten Vanille durch das gleiche Gewicht Vanillinzucker vertreten wird; in Dosen für die Bonbonfabrikation, Coniserie und Conditorei. (Der übliche Vanillinzucker wird aus 1 Vanillin und 100 Zucker zusammengesetzt.) — 3) Für den Privatgebrauch in der Küche in derselben Mischung, jedoch in Päckchen zum Einzelpreise von 35 Pf., deren Inhalt gleich einer Schote feinsten Vanille ist. Der Vanillinzucker wird genau in derselben Weise gebraucht wie die Vanille. — 4) Als Vanillinessenz für die Liqueurfabrikation, die 2 Proc. Vanillin enthält und von welcher 2g 1 Ltr. Grundliqueur aromatisiren.

Ueber Vanillin als ein Aldehyd der Vanillinsäure und die synthetische Bildungsweise haben FERD. TIEMANN, K. REIMER, BENNO MENDELSON, KAETA OKIMORI MATSMOTO und Andere Arbeiten geliefert und wolle man nachsehen: pharm. Centralh. 1876, S. 27, 268. Ber. d. d. chem. Ges. 1876, 1877, 1879.

Aus dem Coniferin eines mittelgrossen Fichtenbaumes sollen nach A. W. HOFMANN für 80 Mk. Vanillin zu gewinnen sein.

TIEMANN hat erkannt, dass Coniferylalcohol und Ferulasäure nur verschiedene Oxydationsstufen des Eugenols, dass Vanillylalkohol, Vanillylaldehyd (Vanillin) und Vanillinsäure nur verschiedene Oxydationsstufen des Kreosols sind. Die Verhältnisse der Coniferylreihe zur Vanillinreihe entsprechen denen der Zimmtsäurereihe zur Benzoësäure. Wie die Glieder der Zimmtsäurereihe durch Oxydation in Benzaldehyd resp. Benzoësäure übergehen, ähnlich verwandeln sich die Glieder der Coniferylreihe durch Oxydation in Vanillin und Vanillinsäure.

Auf die Darstellung des Vanillins aus Gewürznelkenöl resp. Eugenol (Handb. II, S. 1224) hat TIEMANN ein Engl. Patent genommen. Das mit der 3-fachen Menge Aether verdünnte Oel wird mit schwacher Aetzkallilauge geschüttelt, die wässrige alkalische Lösung wird mit Säure zersetzt und das Eugenol daraus mittelst Aethers ausgeschüttelt. Das vom Aether befreite Eugenol wird durch Kochung mit Essigsäureanhydrid in Aceto-Eugenol übergeführt, dieses mit

verdünnter Kaliumhyperpermanganatlösung oxydirt und aus dieser Flüssigkeit durch Sättigen mit Alkali, Eindampfen, Säurezusatz und Ausschütteln mit Aether das Vanillin gesondert.

Nach dem Ber. d. d. chem. Ges. 1878, S. 1634 entdeckte CHR. RUMP in Hannover in der Siam-Benzoë eine Substanz von den Eigenschaften des Vanilins, welche nach P. JANNASCH'S Untersuchungen auch dieselbe chemische Zusammensetzung hat. Zu ihrer Abscheidung aus der Siam-Benzoë, wird eine Menge von 2 Th. des Harzes und 1 Th. Kalkhydrat mit Wasser zu einem Breie gemischt, gekocht, colirt, aus der Colatur mittelst Salzsäure die Benzoësäure abgeschieden und nach Beseitigung derselben die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt verdunstet Vanillin.

Wie Bullet. de la Société chim. de Paris 1878, S. 527 berichtet, hat EUGEN SÉRULLAS eine Methode erfunden, aus Haferkleie, wie sie bei der Bereitung der Hafergrütze abfällt, oder vielmehr aus einem darin befindlichen Stoffe (Avenin) Vanillin oder einen wie Vanillin riechenden Stoff darzustellen. Die Methode ist in einer Oxydation begründet und hat der Erfinder ein Patent darauf genommen.

Von A. MEISSNER in Olmütz ist, trotz des Rückganges der Nachfrage nach Vanillin, ein D. R.-Patent (17107) genommen worden, aus der Acet- $\alpha$ -homovanillinsäure und Acetferulasäure in neutraler Lösung durch Oxydation mit Chromat und unter Erhitzen Vanillin darzustellen.

Vanillin ist auch in einigen Rohzuckern angetroffen worden. SCHEIBLER und ED. O. V. LIPPMANN lösten Rohzucker mit Vanillegeruch aus einer Böhmischen Fabrik bezogen) in wenig Wasser, neutralisirten die Lösung mit Salzsäure und schüttelten mit Aether aus. Der Aetherverdunstungsrückstand war von öligem Consistenz und starkem Vanillegeruch. Er wurde mit Natriumhydro-sulfit- (doppelt schwefligsaurem Natrium) Lösung gebunden und aus dieser Verbindung nach der Methode von TIEMANN und HAARMANN abgeschieden. Dieses Vanillin verhielt sich in seiner elementaren Constitution und seinem chemischen und physikalischen Verhalten wie Vanillin aus der Vanillenfrucht. Die Bildung dieses Aldehyds oder dessen Abspaltung scheint die Einwirkung der Kalkerde auf einen noch nicht gekannten Bestandtheil im Rübensafte zu veranlassen. (Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. XVII, S. 134—138. Chem. Centralbl. 1880, S. 205, 206. Pharm. Centralh. 1880, S. 176. Ber. d. d. chem. Ges. 1880, S. 335 u. 662.)

Vanillin ist in kleinen Gaben ein völlig unschädlicher Körper. Dosen von 2g, Kaninchen gegeben, blieben ohne jede Wirkung und erst nach Dosen von 8g fanden sich krankhafte Erscheinungen ein (C. PREUSSE, Zeitschr. für physiol. Ch. IV, S. 209).

Hin und wieder haben sich bekanntlich nach dem Genuss von mit Vanille aromatisirten Genussmitteln Vergiftungssymptome eingestellt, welche bisher noch keine Erklärung fanden. Da die Vanillenpflanze eine Schlingpflanze ist und (z. B. auf Réunion) an den Stämmen der *Jatropha Curcas* L. (*Curcas purgans* ENDLICHER), deren Samen das Oleum infernale oder Höllenöl liefern und deren Milchsaft sehr giftig ist, aufgezogen wird, so kann hierin vielleicht die Ursache der Giftigkeit mancher Vanillensorte gesucht werden.

HAGER sprach in der pharm. Centralh. 1876, S. 76 die Erwartung aus, dass Vanillin den ekelhaften Moschus als Stimulans verdrängen, diesen sogar obsolet machen werde, und bezeichnete er die Beseitigung des Moschus aus dem Arzneischatze als einen Fortschritt. Diese Erwartung ist in keiner Weise in Erfüllung gegangen. Dass das Vanillin in seiner Wirkung mit derjenigen des Moschus rivalisirt, kann nicht in Abrede gestellt werden. Zum Aromatisiren der Mixturen hat man Vanillin selten versucht, obgleich 0,05—0,1g

der Vanillina saccharata ausreicht, eine Mixtur angenehm im Geruch und Geschmack zu machen.

## (1) Aqua stomatica elegans.

Der Kaiserin Mundwasser.

R: Vanillinae 0,1  
Acidi benzoici sublimati  
Thymoli ana 1,0.  
Solve in  
Tincturae Benzoë's 25,0.  
Tum adde  
Aqua Rosae 175,0.  
Post agitationem seponere per horam unam,  
tum per chartam bibulam funde.  
D. S. suo nomine.

## (2) Aqua Vitae vanillinata.

Vanilla-Liqueur.

R: Syrupi Sacchari 1100,0  
Spiritus Vini (90%) 900,0  
Aqua Rosae 100,0 (—200,0)  
Tincturae aromaticae 10,0.  
Mixtis adde  
Vanillinae 0,5 (—1,0)  
contritum cum  
Saccharo 10,0.

## Veratrinum.

Veratrinum (Handb. II, S. 1227). Zur Prüfung auf Veratrin und andere Pflanzengifte empfiehlt O. PAPE, den fraglichen Stoff mit der 10-fachen Menge Stärkemehl zu vermischen und mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure zu versetzen. Es tritt bei Gegenwart von Veratrin eine braungelbe, beim Umrühren mit einem Glasstabe eine braunrothe Färbung ein. Salpetersäure und dann Wasserzusatz färben gelb. Morphin erleidet unter gleichen Verhältnissen durch Schwefelsäure keine Veränderung, setzt man aber dann Salpetersäure dazu und agitirt, so wird die morphinirte Stärke orangefarben (Archiv der Ph. 1876, 1. Hälfte S. 233).

ROBIN mischt das Alkaloid mit dem doppelten Zucker, giebt auf eine nadelkopfgrosse Menge einen Tropfen conc. Schwefelsäure und rührt um. Veratrin färbt sich dunkelgrün, Strychnin röthlich, später kaffeebraun, Atropin violett, Chininsulfat grün, dann hellgelb, später kaffeebraun, Morphinhydrochlorid rosa.

WRIGHT und LUFF unterwarfen die Veratrum-Alkaloide einer besonderen Untersuchung. (Ber. d. D. ch. Ges. XI S. 1267.) Der pulverisirte Samen von *Veratrum Sabadilla* wurde mit alkoholischer Weinsäurelösung ausgezogen, der Auszug verdampft, die conc. Flüssigkeit vom Harze befreit und nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Jene Chemiker schieden drei Alkaloide durch Ausschütteln der mit Natriumhydroxyd versetzten Lösung mittelst Aethers ab. — 1. Veratrin (COUERBE's oder amorphes Veratrin),  $C_{37}H_{53}NO_{11}$ , das beim Verseifen in Dimethylprotocatechusäure und eine neue Base, Verin,  $C_{28}H_{45}NO_8$  zerfällt. Verf. schlagen vor, die Bezeichnung Veratrin nur für obiges Alkaloid zu gebrauchen. — 2. Cevadin (MERCK's Veratrin),  $C_{32}H_{49}NO_9$ . Alkalien spalten es in Methylcrotonsäure (Cevadinsäure von PELLETIER und CAVENTOU) und eine Base Cevin,

$C_{27}H_{43}NO_8$ . Die Structur des Cevadins dürfte sein  $C_{27}H_{41}NO_6 < \begin{matrix} OH \\ O.COC(CH_3)=C_2 \end{matrix}$ .  
— 3. Cevadillin (Sabadillin), eine amorphe Base von der Zusammensetzung  $C_{34}H_{53}NO_8$ , und von einiger Aehnlichkeit mit WEIGELIN's Sabadillin, von der übrigens keine Spur entdeckt werden konnte.

Dieselben Chemiker extrahirten die Alkaloide des *Veratrum album* in ähnlicher Weise und schieden daraus ab: 1. Pseudojervin ( $C_{29}H_{43}NO_7$ ) ist weiss, krystallisirt aus Weingeist wasserfrei, schmilzt bei  $299^{\circ}$ , giebt mit  $H_2SO_4$  eine gelbe Lösung, welche allmählich grün wird. — 2. Veratralbin,  $C_{28}H_{43}NO_5$  ist amorph. — 3. Jervin,  $C_{26}H_{37}NO_3$ , bildet ein in kaltem und heissem Wasser

fast unlösliches Sulfat, krystallisirt mit  $2H_2O$  und giebt mit  $H_2SO_4$  dieselbe Reaction wie das Pseudojervin, dessen Sulfat in Wasser ziemlich löslich ist. — 4) Rubijervin,  $C_{26}H_{43}NO_2$ , sogenannt, weil es sich mit  $H_2SO_4$  roth färbt. Es giebt krystallinische Salze und ein in Wasser leicht lösliches Sulfat aus. Schmelzpunkt  $237^\circ$ . Die Aetherlösung der Mutterlaugen trocknet zu einem Firniss ein, welcher ein Alkaloid von der Formel  $C_{28}H_{43}NO_5$  enthält. Diesem Rubijervin war noch eine Base beigemischt, welche beim Verseifen Veratrinsäure ausgab. Die Mischung dieser Base mit Veratralbin reizt stark zum Niesen, verliert aber diese Eigenschaft beim Kochen mit weingeistiger Kaliumhydroxydlösung. Jedenfalls kommt die Niesen erregende Eigenschaft dem Veratrin zu, denn weder Jervin, noch Pseudojervin, Rubijervin oder Veratralbin haben diese Eigenschaft. Die rothe Lösung des Veratralbins in  $H_2SO_4$  gleicht der mit Cevadin und Veratrin erzeugten. — 5) Veratrin, amorph, niesenerregend, beim Verseifen mit Kaliumhydroxyd Veratrinsäure ausgebend.

Veratrin wurde von SCHMIDT und KÖPPEN näher untersucht (Ber. d. D. ch. Ges. 1876, S. 1115) und kamen sie zu der Formel  $C_{32}H_{50}NO_9$ . Veratrinmercurichlorid erhielten sie als weissen Niederschlag von der Formel  $C_{32}H_{50}NO_9 HCl + HgCl_2$ . Veratrinsulfat und Veratrinhydrochlorid erhielten sie in Krystallen von den Formeln  $(C_{32}H_{50}NO_9)_2 H_2SO_4$  und  $C_{32}H_{50}NO_9 HCl$ . Von den isomeren Modificationen des Veratrins erlangten sie diejenige, welche entsteht, wenn die saure Veratrinlösung unvollständig mit Aetzammon gefällt wird und der Niederschlag beim Auswaschen sich wieder in Wasser löst, beim Erhitzen aber wieder abscheidet. Diese Modification im Vacuum vom Wasser befreit bildet eine gelbliche amorphe, leicht lösliche Masse. Ihre wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen die unlösliche Modification ab, welche man auch durch Fällen mit Ammon aus saurer Lösung erhält. Die elementare Zusammensetzung dieser Modificationen und ihrer Salze ist eine und dieselbe.

Beim Ueberführen des Veratrins mittelst verdünnten Weingeistes in die krystallisirende und eine in Wasser lösliche Modification tritt eine braune harzähnliche Masse auf, welche ein Umwandlungsproduct aus der krystallisirenden Modification des Veratrins ist und als eine zweite amorphe Modification angenommen werden muss, insofern auch die elementare Zusammensetzung nicht abweicht. Sie ist im käuflichen Veratrin immer mehr oder weniger vertreten.

SCHMIDT und KÖPPEN prüften mehrere Veratrine des Handels. Sämmtliche waren weiss, anscheinend amorph, zwischen  $150$  und  $155^\circ C.$  schmelzend, in Aether völlig löslich (Abwesenheit von Sabadillin), an Wasser nur Spuren abgebend (Sabadillin und Sabatrin).

Die Wurzel des *Veratrum viride* enthält nach CH. BULLOCK nur ein Alkaloid, und zwar nicht Veratrin, sondern Jervin.

Das angebliche Veratroïdin ist ein Gemenge von Jervin und einem hellfarbigen Harze; je mehr letzteres vorherrscht, um so reichlicher löst es sich in Aether.

Um das Jervin ganz farblos herzustellen, soll man das Nitrat mit Natronlauge zersetzen, den Niederschlag auswaschen, ihn in Essigsäure lösen, mit Soda fällen, den gewaschenen Niederschlag in heissem Weingeist lösen und zur Krystallisation abdunsten. Es krystallisirt in dem Morphinsulfat ähnlichen weissen Prismen, schmilzt bei  $193 - 195^\circ C.$ , löst sich nicht in Aether und wird von fixem und flüchtigem Alkali vollständig niedergeschlagen.

In *Veratrum album*, *V. viride* und *V. Lobelianum* soll auch nach TOBIEN Veratrin nicht vorkommen, wohl aber Jervin vorwaltend vertreten sein. Dieses Alkaloid stellte TOBIEN her, indem er die gepulverten Rhizome mit Wasser, welches mit Phosphorsäure stark sauer gemacht war, durchfeuchtete und nach 24-

stündiger Maceration mit 95-proc. Weingeist extrahirt. Die im Vacuum bis zur Extractdicke eingeeugte Tinctur wurde mit Wasser extrahirt, aus dem Auszuge das Jervin durch Natriumcarbonat gefällt, dieses Alkaloid mit thierischer Kohle etc. behandelt. Der bei Behandlung des Rückstandes aus den eingedampften Tincturen mit Wasser erhaltene Harzrückstand enthält noch Jervin. Er wird mit Aetzkalk und Wasser gemischt, getrocknet und dann mit Weingeist extrahirt und der weingeistige Auszug wie vorhin angegeben behandelt. Das in verdünnter Essigsäure gelöste Jervin liefert schöne Krystalle, aus deren Lösung es durch Natriumcarbonat gefällt und dann aus Weingeist umkrystallisirt wird. So wurde das Alkaloid in blendend weissen nadelförmigen Krystallen gewonnen und seine Formel zu  $C_{27}H_{47}N_2O_8$  befunden. Das Hydrochlorid enthielt 6,7 Proc.  $HCl(=C_{27}H_{47}N_2O_8, HCl)$ , das Sulfat 15,4 Proc.  $H_2SO_4(=C_{27}H_{47}N_2O_8, H_2SO_4)$ . Letzteres ist also ein saures Salz.

(1) *Stentium veratrinatum* (MIELOK). (2) *Unguentum veratrinum-morphinatum*

℞ Sebi taurini 85,0  
Cerae albae 10,0.  
Liquatis immisce  
Veratrinum 1,0  
solutum in  
Spiritus Vini 10,0  
Olei Ricini 15,0  
Olei Menthae piperitae  
Olei Lavandulae ana 0,5,  
antea mixtis.

WALDENBURG.

℞ Veratrinum 0,15  
Morphini acetici 0,1  
Acidi acetici concentrati guttas 3  
Unguenti cerei 10,0.  
Exactissime misce  
D. S. Zum Einreiben (auf die Wange  
gegen Zahnschmerz, auch zum Einreiben  
anderer Körpertheile, welche rheumatisch  
schmerzen).

**Tie pills**, F. EARLE's, Chemist zu Hull, sollen gegen Gesichtsschmerz und Migräne gebraucht werden. Es sind 16 Pillen à 0,2g schwer, mit *Lycopodium conspergirt*. Jede Pille enthält 0,009g Veratrin und 0,02g Opium, Rhabarber, *Gentiana-Extract*.

## Veratrum.

Handbuch der pharm. Praxis II, S. 1231. Ueber *Veratrum album* und *Veratrum nigrum* in biologischer und morphologischer Beziehung veröffentlicht ARTHUR MEYER im Archiv der Pharm. 1882, 1. Hälfte S. 81—101 eine ausführliche, mit Abbildungen ausgestattete Arbeit.

WRIGHT und LUFF schieden aus den trocknen Rhizomen beider *Veratrum*-Arten folgende Alkaloidmengen ab:

	Jervin	Pseudo-jervin	Rubi-jervin	Veratral-bin	Veratrin	Cevadin	
<i>Veratrum album</i>	1,3	0,4	0,25	2,2	0,05	—	Proc.
<i>Veratrum viride</i>	0,3	0,15	0,02	Spur	0,004	0,43	"

ROBBINS (Proceed. Amer. Pharm. Association) hat im *Veratrum viride* ein neues Alkaloid entdeckt, welchem er den Namen Veratridin beilegt und das auf Thiere nach Art des Veratrin, jedoch in schwächerem Maasse wirken soll. Dieses Alkaloid findet sich nur zu  $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{20}$  0/0 in dem Rhizom. Characteristisch ist die Reaction dieses Alkaloids mit Schwefelsäure, wobei nach mehrstündigem Stehen eine blauviolette Farbe resultirt, welche Veratrin mit Schwefelsäure niemals giebt. Das Veratridin soll krystallinisch und amorph im Rhizom des *Veratrum viride* vorkommen. Man vergleiche auch unter Veratrinum, S. 1205.

### Vetiveria.

*Oleum Geranii Indicum*, Handb. II, S. 1241. Geranium- oder Rosenblattgeranium-Oel, französisches Geranium- oder Palma-Rosae-Oel kommt nach GINTL von *Pelargonium Radula*. Es ist entweder farblos, oder grünlich oder gelblich, selbst bräunlich. Das letztere ist das am meisten geschätzte. Es siedet bei 216—220° C. und erstarrt bei 16° C. Sein Geruch ist dem des Rosenöls ähnlich. Es polarisirt nach rechts. Dieses sowie das als Algier'sches Rosenöl bezeichnete, aus *Pelargonium roseum* WILLD. und *P. odoratissimum*, ursprünglich im Oriente einheimischen, gegenwärtig aber auch mehrfach in Frankreich und a. a. O. cultivirten Pflanzen gewonnene Oel, welches dem französischen sehr ähnlich ist, aber links polarisirt, dienen häufig zur Verfälschung des Rosenöles, während es selbst mit dem Oele von *Andropogon*-Arten (Grasöl) verfälscht wird.

Das türkische Geraniumöl (rosé — roshe oil, oil of rosegeranium, gingergras-oil) ist das ätherische Oel von *Andropogon Pachnodes* IRIN., einer in Ostindien, Persien und Arabien einheimischen Graminee. Dieses Oel ist gelblich, dünnflüssig, von angenehm gewürzhaftem Geruche, nicht leicht erstarrend, und kommt vorzüglich über Smyrna und Bombay in den Handel. Es wird angeblich in Mekka gewonnen.

Das Palmae Rosa-Oel enthält Pelargonsäure  $C_9H_{18}O_4$ , eine ölähnliche farblose Flüssigkeit, die bei niedrigerer Temperatur erstarrt bei 10° C. schmilzt, bei 260° C. siedet. Diese Säure gehört der Reihe der Fettsäuren an. Ein weiterer Bestandtheil des Geraniumöles ist ein Alkohol, Geraniol ( $C_{10}H_{18}O$ ), dem Borneo-Kampher isomer, eine farblose, rosenartig riechende, bei 232° C. siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Zinkchlorid Geranién ( $C_{10}H_{16}$ ), eine farblose, nach Mohrrüben riechende, bei 163° C. siedende Flüssigkeit, ausgiebt.

Das Palmarosaöl ist in 70-proc. Weingeist löslich. Seine Prüfung beruht nach JAILLARD auf dieser Löslichkeit. 6 Tropfen Oel giebt man zu 5 ccm dieses Weingeistes. Erfolgt nicht sofort klare Lösung, so liegt auch eine Fälschung vor (Ztschr. d. österr. Ap.-Ver. 1878, S. 242, 1879, S. 268).

Das rectificirte Geraniumöl ist klar und farblos. Eine von DRAGENDORFF untersuchte Sorte entfärbte Bromoform und bildete mit Chloralhydrat eine farblose Mischung.

BUROW's Zahnpulver ist eine Pulver-Mischung aus Conchae praep. 10,0; Rad. Iwarancusac 20,0; Carbo ligni 40,0.

### Vincetoxicum.

Die Schwalbenwurzel (Handb. II, S. 1242) galt in früheren Zeiten für ein sehr kräftiges Heilmittel, besonders gegen Hundswuth, daher auch der Name *Cynanchum* (κύων, Hund, und ἄγχειν, würgen). Dass sie scharfe giftige Stoffe enthält, unterliegt keinem Zweifel, denn auch mehrere *Asclepias*-Arten liefern in Amerika und Asien geschätzte Heilmittel. *Cynanchum asthmaticum* Linn. (*C. Ipecacuanha* W.) enthält in der Wurzel Emetin. Die Wurzel von *C. giganteum* scheint auch Emetin zu enthalten, wird aber gegen Syphilis gebraucht und hat daher den Namen *Mercurius vegetabilis* erhalten.

In *Cynanchum acutum* L., welches an den Ufern des Amu-Daria wild

wächst und für ein den Kameelen giftiges Nahrungsmittel gehalten wird, hat BUTLEROF untersucht, ohne einen giftigen Bestandtheil aufzufinden. Einen harzigen krystallinischen Stoff, der abgeschieden wurde, bezeichnete man mit Cynanchol (Ber. d. d. chem. Ges. VIII, S. 1684). Diesen Stoff hielt HESSE



Asc. V.

Fig. 163. Rhizom von *Asclepias Vincetoxicum*.

anfangs für ein Gemenge von Echicerin und Echitin. HESSE untersuchte später das Cynanchol genau und nannte den in Nadeln krystallisirenden Theil des Cynanchols Cynanchocerin und den in Plättchen krystallisirenden Cynanchin. Specielleres vergl. man im Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie etc. 13. Jahrg. 1878, S. 124, 125.

### Viburnum.

*Viburnum prunifolium* LINN., und *V. obovatum* WALTER, in Nord-Amerika einheimische Lonicereen und der Unterfamilie der Sambuceen angehörend.

**Extractum Viburni corticis**, das mittelst 45-proc. Weingeistes aus der Rinde jener beiden Viburnum-Arten gewonnene Extract. Es ist von ungemain stark bitterem Geschmack und dient als Nervinum, Antispasmodicum, Diureticum und Tonicum, ganz besonders bei Dysmenorrhoe und nervösen Störungen in der Schwangerschaft; vorzüglich wirksam soll es sich bewiesen haben als Mittel gegen Abortus. Daher wendet man es besonders als Prophylacticum sowohl gegen drohenden Abortus, wie bei habituellen Abortus, in einer Dosis von 0,5—1g drei- bis viermal täglich an; bei einfacher Dysmenorrhoe, starken Blutungen und Schmerzen bringt es einige Tage vor den Menses, während und einige Tage nach denselben gegeben, grosse Erleichterung; bei Stenosis und mechanischen Hindernissen ist es wirkungslos. Zur Bekämpfung der spasmodischen und neu-

ralgischen Dysmenorrhoe verabreicht man es mit Sedativis, bei Dysmenorrhoe in Folge von Fibroiden mit Ergotin.

Das *Extractum fluidum* bereitet man aus jenem Extract durch Auflösen in 3 Th. 30-proc. Weingeist.

Bisher kam dieses Präparat nur in Nord-Amerika und in England in den Gebrauch, jedoch ist auch schon in Deutschland Nachfrage danach gewesen und hat es die Firma GEHE & Co. zu Dresden in ihre Preisliste eingetrückt.

## Vinum.

Bestandtheile des Mostes und des Weines sind

Most		Wein
Wasser		Wasser
Traubenzucker	{ Dextrose } 12—30 Proc. { Levulose }	Traubenzucker
10—30 Proc.		vorwiegend Levulose (0,05—1 Proc.)
Inosit (isomer mit Traubenzucker)		Inosit
Säuren	{ Weinsäure } (0,4 { Aepfelsäure } bis { Traubensäure } 1,0 { Bernsteinsäure } Proc.)	Weingeist (5—20 Proc.)
frei u. gebunden		Säuren, dieselben wie im Moste
an Kali u. Kalk		Gummi
		Gerbstoff (Oenotannin)
Gummi		Farbstoff (Oenolin)
Pflanzenschleim		Glycerin (0,2—1,0 Proc.)
Pectinstoffe		Glykol (circa 0,05 Proc.)
Gerbstoff (Oenotannin)		Extractivstoffe (1,5—2,5 Proc.)
Farbstoff (Oenolin)		Bouquetbestandtheile (zusammengesetzte Aether)
Extractivstoffe		Mineralbestandtheile wie im Moste
Asche, Mineralbestandtheile (Kali, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure). 0,2—0,5 Proc.		Asche (0,15—0,35 Proc.).

Zur Weinfabrikation werden folgende Substanzen benutzt, um Geschmack, Farbe, Geruch, Consistenz etc. zu verbessern oder zu modificiren:

Wasser, Glycerin, Zucker, Stärkezucker, Weinsäure, Weinstein, Citronensäure, Hefe, Tamarinden, Kino, Gerbsäure, künstliche Bouquetessenzen, Malgarosinen, Hollunderblüthen, Reseda, Muskatellersalbei (*Salvia Sclarea*), Scharlachkraut (Moselblümchen), *Salvia Hormium*, Kerne von Mandeln, Pflirsichen, schwarze Johannisbeeren etc. etc., Zuckercouleur, Fuchsin, Kermesbeerensaft (*Phytolacca*), Heidelbeersaft, Malvenauszug, Kirschsafft, Kreuzbeerensaft, Maulbeeren, Rothrüben, Klatschrosen etc. Diese Substanzen sind sämmtlich ohne Nachtheil für die Gesundheit, es kommt nur darauf an, dass ihre Anwendung zur Verbesserung, Conservirung, Klärung und Farbekräftigung nicht in einem zu grossem Umfange geschieht. Es existiren noch eine Menge Zusätze, welche aber Geheimsache des Weinbauers sind und durch Analyse nicht nachgewiesen werden können. Diese Zusätze bedingen oft die geschätzten Eigenthümlichkeiten einiger Weine. Als Klärmittel kommen auch Gerbsäure, Gelatine, Hausenblase, Kaolin, Bolus, Natriumsulfid, Schwefligsäure in den Gebrauch. Verwerflich sind Alaun, Bleizucker, auch Schwefelsäure und die Umwandlung der Weissweine in Rothweine.

**Prüfung.** Das erste Erforderniss bei der Weinuntersuchung besteht darin, dass der Experte sich über die Gegend, Lage, Jahrgang des betreffenden Weines orientirt, ferner dass eine genaue Orientirung über die Weinsorten einzelner

Länder, Gegenden vorliegt, die, wenn dieselbe nicht vorhanden ist, durch Untersuchung von zu beschaffendem Vergleichsmateriale erlangt werden muss.

Es gebietet die Erfahrung, alle mässigen Zusätze und Behandlungen des Weines, welche die Haltbarkeit, den Geschmack und das Aussehen verbessern oder modificiren, den Weincharacter aber in keiner Weise vernichten, und nicht gesundheitsschädlich sind, als zulässige anzuerkennen, denn Wein ist halb Naturproduct, halb Kunstproduct von jeher gewesen. Wesentlich ist die Beurtheilung der richtigen Grenzen der Kunst und müssen Ueberschreitungen dieser Grenzen so viel als möglich verhindert werden. Zu beanstanden sind hiernach nicht folgende Manipulationen und Zusätze: — 1) das Schwefeln, — 2) das Klären und Schönen mit Gelatine und Hausenblase, — 3) Zuckerzusatz. Dass durch Zusatz von Kartoffelstärkezucker Fuselöl in Folge der Gährung entstehe, widerspricht der Erfahrung. — 4) Weingeistzusatz. Der Weingeist muss ein völlig gereinigter sein und darf keine Fuselöle enthalten. — Da zwischen Weingeist-, Glycerin- und Bernsteinsäure im Weine ein bestimmtes Verhältniss waltet, so wäre auch ein Weingeistzusatz leicht zu erkennen. Man vergl. unten unter Glycerin. — 5) Schwache Entsäuerung oder mässiger Zusatz von Calciumcarbonat (Kreide sollte verboten werden), Marmor, Natriumcarbonat, gereinigter Pottasche. Es wäre hier die gesetzliche Bestimmung, nur Marmor anzuwenden, sehr am Platze. — 6) Das Gypsen in einem Umfange, dass im Liter Wein nicht mehr denn höchstens 2g Kaliumsulfat vertreten sein darf (laut Verordnung in Frankreich). Das Gypsen ist eine seit mehr denn 2000 Jahren geübte Weinverbesserung. Es gewähren die gegypsten Weine den Vortheil, nie Steinkrankheiten zu veranlassen, welche ein häufiger Genuss sehr vieler nicht gegypster Weine zur Folge haben kann und hat. 7) Glycerinzusatz. Da der Wein von Hause aus Glycerin enthält, Glycerin ebenso unschädlich wie Zucker ist, so kann eine Verbesserung des Weines durch wenig Glycerin um so weniger beanstandet werden, als dadurch der Weincharacter in keiner Weise gestört wird. Wesentlich ist die Verwendung eines reinen Glycerins. Da zwischen Weingeist-, Glycerin- und Bernsteinsäure-Gehalt ein bestimmtes Verhältniss im Weine waltet, so ist ein Glycerinzusatz leicht zu erkennen und zu bestimmen. Man vgl. unter Glycerin. — 8) Salicylsäurezusatz. Obgleich dadurch der Geschmack des Weines leidet, so macht man ihn behufs Conservirung. Wenn derselbe Zusatz auch bei anderen Nahrungsmitteln nicht beanstandet wird, so kann er auch hier nicht beanstandet werden. — 9) Farbstoffe zur Verstärkung der Farbe der Rothweine, welche unschuldiger Natur sind und von jeher im Gebrauch waren. — 10) Wenn etwaige Zusätze wie Weingeist, Zucker, so gross sind, dass sie 5 Proc. des Weines nicht übersteigen, so stören sie den Weincharacter nicht, wohl aber im grösseren Maasse ausgeführt.

Chaptalisirte, petiotisirte, gallisirte Weine sind bei Anwendung reiner Materialien und richtiger Behandlung nicht mit voller Sicherheit zu erkennen. Der doppelte Salmiakgeist soll jedoch ein Mittel ein, gallisirte Weine zu erkennen. Vermischt man nach R. BOETGER 2 Vol. Weingeist mit 1 Vol. dieses Liquor Ammonii causticus duplex, so giebt der reine Wein alsbald oder im Verlaufe einer Viertelstunde einen flockigen Niederschlag, der gallisirte aber bleibt entweder klar oder ein Niederschlag tritt weit später ein. Die oben benannten Weine, besonders die petiotisirten und gallisirten, unterscheiden sich, wie C. WEIGELT fand, durch einen weit geringeren Stickstoffgehalt. Während der Stickstoffgehalt des Mostes 0,07 Proc., des reinen Weines 0,038 Proc. betrug, erreichte der künstliche Most nur 0,0028 Proc. und der künstliche Wein 0,002 Proc. (DINGLER's polyt. Journ. 230, Hft. 6).

Gegypste Weine erkennt man an dem vermehrten Gehalte an Kaliumsulfat und der Beschaffenheit der Asche, welche aus gegypsten Weinen neutral ist.

Als Kunstweine sind alle die Weine zu bezeichnen, welche keinen oder doch höchstens 80 Proc. Naturwein enthalten. Kunstweine zeichnen sich durch niedrigeren Extractgehalt, Gehalt an freier Weinsäure und Missverhältnisse zwischen Säure-, Alcohol- und Extractgehalt gegenüber den natürlichen Weinen aus. Man vergl. unter Kunstweine S. 1223.

Die Prüfung eines Weines umfasst folgende Punkte:

I. Physikalische Beschaffenheit, spec. Gew., Klarheit. Z. B.

Weine	spec. Gew.	Weine	spec. Gew.	Weine	spec. Gew.
Amerikan. W.	1,007	Haut-Sauterne	0,995	Porter	0,982
Bordeaux W.	0,994	Madeira	0,987	Pisporter	0,993
Burgunder	0,991	"	0,989	Rüdesheimer	1,0025
Cider	1,034	"	0,986	Steinberger	1,0025
Forster Riesling	0,991	Marcobrunner	0,991	Tokayer	1,0201
Geisenheimer	0,9935	Niersteiner	0,997	Wieslocher	0,9945
Grünberger	0,9976	Oppenheimer	0,991	Weinheimer	0,9925

Die mikroskopische Prüfung wird durch die unter „verdorbene Weine“ gemachten Bemerkungen S. 1232 unterstützt.

Rothweine, in welchen sich octaëdrische oder rhombische Prismen, tingirt vom Oenocyanin, abscheiden, sind von vorzüglicher Qualität. Man muss also auch den Bodensatz mikroskopisch betrachten.

II. Extract. Der Extractgehalt der Deutschen und Französischen Weine beträgt 1,5—2,5 Proc., in südlichen Weinen bis zu 5 Proc., in Sicilianischen bis 8,5 Proc., in Steiermärker Weinen bis 3,7 Proc.

Nach KAYSER's Erfahrungen beträgt das Verhältniss der Asche zum Extract circa 1 : 10 mit nur geringen Schwankungen. Nach WAGENMANN haben Sicilianische Weine im Mittel 8,44 Proc. Extract und 0,363 Proc. Asche (23 : 1), Steiermärker Weine 3,73 Proc. Extract und 0,165 Proc. Asche (23 : 1), Elsässer Weine 1,784 Proc. Extract und 0,225 Proc. Asche (7,9 : 1). Man vergleiche auch sub Asche. HAGER fand in Deutschen Weinen 0,266—0,28—0,31 Proc. Asche und 2,89—2,9—3,2 Proc. Extract.

Die Extractbestimmung hat HAGER dahin präcisirt, dass das Weinextract nur die Stoffe enthalten muss und darf, welche bis 100° C. nicht flüchtig sind. HAGER bedient sich genau tarirter Glaskolben von 200—250 cem Rauminhalt. Er füllt 100 cem oder g des Weines in einen solchen Kolben und destillirt aus dem Wasserbade in der Weise, wie auf Seite 1122 und 1123 dieses Ergänzungsbandes angegeben ist, zunächst den Weingeist ab, um denselben seiner Menge nach zu bestimmen, indem er das Destillat auf 100 cem oder g mit Wasser verdünnt und das spec. Gew. eruiert. Dem Rückstande im Kolben giesst er nun 120 cem 90-proc. Weingeist zu, destillirt diesen Weingeist vollständig aus dem Wasserbade ab und wiederholt dieses Zugiessen von Weingeist und das Abdestilliren noch 1 mal, erhitzt nun den geöffneten mit einer lockeren Fließpapierrolle geschlossenen Kolben im Wasserbade, so placirt, dass sich die Halslänge  $\frac{2}{3}$  ausserhalb des Wasserbades befindet, so lange, als die Papierrolle Feuchtigkeit aufnimmt. Sobald diese Papierrolle trocken bleibt, ist auch der Destillationsrückstand entwässert und wird nun nach seinem Gewichte bestimmt. Er enthält noch alles Glycerin, auch alle die Stoffe, welche bei dem Austrocknen an der Luft sich verflüchtigen, obgleich ihr Siedepunkt über 100° liegt. Dieser Rückstand soll über 3,5 g nicht hinausgehen. Durch Ausschütteln mit einem Gemisch aus gleichen Vol. Aether und absolutem Weingeist lässt

sich diesem Extract der Glyceringehalt entziehen und bestimmen, indem man nach dem Abgiessen des Aetherweingeistes den Kolben wieder im Wasserbade erhitzt und dann wägt. Der Gewichtsverlust ist das Glycerin, jedoch muss man, ehe man mit dem Aetherweingeist ausschüttelt, dem Extracte 0,5 g reines trocknes Calciumcarbonat als feines Pulver hinzusetzen, um die etwaigen freien Säuren zu binden und in dem Aether-Weingeist unlöslich zu machen.

Der oben zur Destillation zweimal zugesetzte Weingeist im Wasserbade abdestillirt entzieht dem Rückstande das Wasser fast vollständig ohne Verlust an dem vorhandenen Glycerin. Will man diesen Process mit nur zwei Destillationen vollziehen, so giesse man je 100ccm absoluten Weingeist hinzu.

Das in dieser Weise extrahirte Glycerin ist zu 95 Proc. reines Glycerin, denn 5 Proc. müssen für fremde oder Nicht-Glycerinstoffe angenommen werden, wie dies durch Experiment festgestellt wurde (HAGER). Hätte man 1,1g Glycerin berechnet, so sind nur 1,045g als gefunden anzusetzen. Man vergl. auch weiter unten unter Glycerin S. 1214.

Ueber Extractbestimmung im Weine finden sich von J. NESSLER und M. BARTH beachtenwerthe Mittheilungen in Zeitschr. f. anal. Chem. 1882, XXI, S. 43 u. f.

III. Weingeist oder Alcohol: 5—16 Proc. (—22% bei südlichen Weinen, ohne dass Alcoholzusatz erfolgte). Geringere Weine enthalten 5—8 Proc., bessere deutsche Weine 8—15 Proc., französische und spanische Weine 10—16 Proc. Die Bestimmung des Alkohols geschieht einfach in der Weise, wie sie sub 2 bei Bestimmung des Extractes angegeben ist. In Australischen Weinen wurden bis zu 24 Proc. Weingeist angetroffen.

Die Bestimmung des Alkohols oder Weingeistes durch Ausschütteln mit einem Gemisch aus 4 Vol. Amylalkohol und 1 Vol. Aether giebt unsichere Resultate.

Die Bestimmung des Weingeistgehaltes nach SALERON mit dem Tropfglase vergl. Handb. II, S. 1247.

IV. Säure des Weines, so weit sie sich durch saure Reaction kundgiebt. Sie wird als Weinsäure berechnet. 0,5—0,6 Proc. ist der höchste Gehalt.

Man bestimmte die Säure acidimetrisch, also die ungebundene nebst der Hälfte der im Kaliumbitartrat vertretenen, und fand man im

	Proc.		Proc.		Proc.
Bordeaux-Wein	0,232	Portwein	0,188	Narbonne	0,600
Bourgogne Beaune	0,194	do.	0,283	Madeira	0,310
Eremitage	0,232	Lacrimae Chr.	0,226	Teneriffa	0,352
Rheinwein	0,232	Champagner	0,226	Tavello	0,699
do.	0,480	do.	0,408	Aarwein	0,490
Sauterne	0,238	Roussillon	0,288	Moselwein	0,581
do.	0,207	do.	0,545	do.	0,432

Sehr verschieden ist also der Gehalt an freier oder nicht gesättigter Säure, welche in guten Weinen nur in Spuren vorkommt. BERTHELOT und FLEURIEN fanden in gutem Weine sogar nur 0,05 Proc. freie Weinsäure neben 0,15 Proc. Bernsteinsäure, welche letztere überhaupt schon im Moste vertreten ist.

V. Zucker: Es enthalten die Französischen und Deutschen vergohrenen Weine 0,05—0,5 Proc. (bis 1 Proc. kommt in reinen Frankenweinen vor). Natürliche Weine drehen den polarisirten Lichtstrahl schwach links, während mit Traubenzucker versetzte Weine rechtsdrehend sind.

In Südweinen und den süßen Weinen ist der Zuckergehalt ein bedeutend grösserer.

VI. Glycerin. In Südweinen geht der Glyceringehalt bis auf 0,8 Proc., in Französischen und Deutschen Weinen bis zu 0,5 Proc., meist bis zu 0,2 Proc. Seine Bestimmung kann mit der Extractbestimmung (sub 2) verbunden werden. Der ätherweingeistige Auszug aus dem Extract enthält nicht reines Glycerin, dasselbe enthält gegen 5 Proc. Nicht-Glycerin. Diese 5 Proc. (genau 4,87 Proc. im Durchschnitt) sind in Abzug zu bringen. Der Glyceringehalt kann im Naturweine bis auf 1,5 Proc. steigen und beträgt durchschnittlich 0,8—0,9 Proc. Geringe Mengen Glycerin wie z. B. 0,15—0,08—0,05 Proc. deuten auf Kunstweine, Façonweine (Ph. Centralh. 1878, S. 401—403).

Aethylenalkohol oder Glykol ( $C_2H_6O_2$ ) wurde von HENNINGER (Compt. rend. 95, S. 94 u. f.) bis zu 0,05 Proc. im Bordeauxweine und zwar als Butylglykol angetroffen, entsprechend circa  $\frac{1}{15}$  der Menge des Glycerins. Wahrscheinlich ist Glykol ein typischer Bestandtheil des Weines, da es in Gährflüssigkeiten gewöhnlich vertreten ist. HENNINGER schied es durch fractionirte Destillation aus dem Weine ab. (Chem. Centralbl. 1882, S. 562, 563).

VII. Asche: 0,15—0,25 Proc., in gegypsten Weine — 0,6%. Die Asche natürlicher Weine reagirt alkalisch, der gegypsten meist neutral. Es werden 200 g des Weines eingedampft, das Extract oder der Rückstand in 2 Th. getheilt und jeder Theil eingäschert. Der Expert hat bei grosser Aschenmenge zu untersuchen, ob der Wein in Flaschen aufbewahrt war, welche aus ihrer Glasmasse Kalk, Kali etc. an den Wein etwa abgetreten haben. Die innere Glasfläche wird in dem Falle etwas matt und nicht völlig glatt und blank sein.

E. KAYSER fand in 100ccm Wein einen Minimal-Kalkgehalt zu 0,003 g, den Maximal-Kalkgehalt zu 0,016 g, in Deutschen Weinen zu 0,009—0,012 g; den Minimal-Magnesiagehalt zu 0,005 g, den Maximal-Magnesiagehalt zu 0,025 g, im Malaga zu 0,04 g. KAYSER fand zwischen Phosphorsäure und Magnesia meist ein Verhältniss von 10:6, entsprechend dem einfachsauren Salze  $PO_4HMg$ , da  $P_2O_5:2MgO = 10:5,63$  (Rep. d. analyt. Ch. 1881).

Es wurden gesammelt aus Rheinweinen 0,11—0,28 Proc. Asche, aus Sauterne 0,19 Proc., aus Roussillon 0,6 Proc., aus Tokayer 0,5, aus Assmannshäuser 0,23 Proc., aus Aarweinen 0,22 Proc. Im Tokayer kann das Verhältniss der Aschenmenge zur Extractmenge selbst 1:20 betragen.

Aus 3 Deutschen Weinen erhielt HAGER Aschenmengen von alkalischer Reaction zu 0,266—0,28—0,31 Proc. und Extractmengen zu 2,89—2,9—3,2 Proc., was dem Verhältnisse von 1:10 sehr nahe kommt. Im Extract war der ganze Glyceringehalt vertreten. In der Asche waren Kali, Magnesia und Kalkerde vertreten wie 30:6:1 und zwar auf 100 Th. Wein 0,118—0,128—0,133 Proc. Kali; 0,023—0,025—0,028 Proc. Magnesia; 0,0043—0,0044—0,006 Proc. Kalkerde. Kalkerde und Magnesia wurden als Oxalate, erstere aus kalter, letztere aus kochender Lösung abgeschieden. Die Oxalate wurden eingäschert.

HADELICH fand die Asche eines Weissweines zusammengesetzt aus 46,08  $K_2O$ ; 3,83  $Na_2O$ ; 1,51  $CaO$ ; 8,93  $MgO$ ; 0,33  $Fe_2O_3$ ; Spur  $Al_2O_3$ ; 1,56  $SiO_2$ ; 18,79  $P_2O_5$ ; 15,0  $SO_3$ ; 1,95 Cl. Dass in der Asche der Weissweine Phosphorsäure vorkomme, wird von einigen Seiten bestritten.

VIII. Erkennung der Farbe der Roth-Weine (man vergl. auch S. 1217 u. f.):  
1. Zur Prüfung, ob die Weinfarbe eine ächte oder verbesserte, verstärkte oder künstliche ist, versetzt man eine Probe des Weines mit etwas Ammoniumvanadat, welches bei echtem Rothweine eine tief rothbraune Färbung hervorbringt, in Tannin enthaltenden Weinen aber eine tintenähnliche Farbe erzeugt (v. WAGNER). Nach ANDRÉE's Erfahrung ist das rothe Pigment der Weintrauben stets ein und dasselbe (Archiv der Pharm. 1880, 1. Hälfte, S. 92). Der echte Rothwein wird sich daher auch mit einem gleichen Vol. 30-proc. reiner Salpetersäure vermischte im Verlaufe einer Stunde nicht verändern.

2) Ein Stück viereckiger Kreide, Tafelkreide, wird wiederholt mit einigen Tropfen des zu prüfenden Rothweines betupft.

Heidelbeersaft färbt blau, ins Violette übergehend,  
Malvenauszug färbt blaugrün bis grün,  
Kermesbeersaft bleibt unverändert, ebenso Fuchsin.  
Aechter Rothwein wird schieferfarben.

3) Anstatt Kreide kann man gebrannten Kalk anwenden, welcher dem Weine zugesetzt (1 Messerspitze auf ein Weinglas) und damit umgerührt wird.

Aechter Wein giebt schwarzgraue, schieferfarbene Fällung, die überstehende Flüssigkeit wird braungelb.

Heidelbeersaft färbt blau, allmählich in Grün übergehend.  
Fuchsin und Kermesbeersaft färben nach kurzer Zeit gelb.

4) Fuchsin wird rasch erkannt, wenn man 10 ccm des von dem Weingeistgehalte befreiten Weines mit 4 ccm Aetzammon vermischt, dann mit 5 ccm Aether ausschüttelt. Von der sich absetzenden gelblichen Aetherschicht giebt man mittelst Glasstabes einen Tropfen auf weisses Papier oder weisse Leinwand. Der Aether verdampft und hinterlässt einen rosarothem Fleck. Ist dieser nicht kräftig, so giebt man auf denselben noch ein Paar Tropfen der Aetherlösung. Bei reinem, nicht fuchsinirtem Weine scheidet sich die Aetherschicht farblos ab.

Amylalkohol zum Ausschütteln des von seinem Weingeistgehalte befreiten Weines löst nicht allein Fuchsin, auch Orseille und nimmt aus reinem Rothwein eine schwache Rosafarbe auf. Durch Ausschütteln mit Wasser geht der Weinfarbstoff in das Wasser über, nicht aber Fuchsin und Orseille. Aetzammon entfärbt den mit Fuchsin gefärbten Seidenfaden, färbt aber orseillefarbigen violett. Der Amylalkoholauszug mit einem gleichen Vol. Aetzammon geschüttelt bildet in der Ruhe 2 Schichten. Bei reinem Wein ist die untere Schicht gelblich und klar, die obere gelblich und trübe, bei Fuchsingehalt die untere Schicht gelblich und klar, die obere farblos, bei Orseillegehalt aber ist die untere Schicht braunroth, die obere rosa (LABICHE).

Da der Fuchsinfarbstoff in Verbindung mit Gerbstoff sich an die Gefäßwandung mit der Länge der Zeit fest ansetzt, so ist darauf Rücksicht zu nehmen.

Wenn man den fuchsinirten Wein mit etwas Ferrojodidlösung versetzt und dann mit Aether ausschüttelt, so geht der Farbstoff als Jodverbindung in den damit geschüttelten Aether vollständig über und der Aether hinterlässt verdampft einen in dünner Schicht blauen, in dicker Schicht dunkelgrünen Rückstand mit metallischem Reflex (VALENTIN).

**Alaunisirte Weine.** Die Ausscheidung und Bestimmung der Alaunerde ( $Al_2O_3$ ) geschieht aus der Asche. Ihr Gewicht mit 9,237 multiplicirt ergiebt die Kalialaunmenge, mit 8,826 multiplicirt die Ammoniakalaunmenge. LOUVET bespricht die Bestimmung des Alauns und des Gypses im Journ. de Ph. et de Ch. III S. 285—289, chem. Centralbl. 1881, S. 252.

**Beerenweine,** Weine aus getrockneten Weinbeeren, tragen den Weincharacter vollständig an sich, so dass ihre Unterscheidung und Erkennung sehr erschwert ist. REBOUL (Journ. de Ph. et de Ch. II, Ph. Centralh. 1880, S. 378 u. f.) erkannte entsprechend den Angaben BÉCHAMP's und CHANCEL's, dass die Beerenweine 1) reicher an Gummi sind, während der Gummigehalt natürlicher Weine 1 p. Mille nicht zu übersteigen pflegt. Einige wenige Südweine enthalten jedoch 2,0 bis 4,5 p. Mille. 2) Die Beerenweine sind reicher an reducirendem Zucker, wovon die gewöhnlichen Weine meist nur 2—3 g p. Mille enthalten. — 3) Die Beerenweine rotiren meist links. Wenn diese drei Eigen-

schaften zugleich angetroffen werden, so kann auch der Wein als Beerenwein beurtheilt werden. — 4) Der Gummigehalt wird bestimmt, indem man 100 ccm Wein bis auf 7—8 g eindampft, mit 5 ccm 45-proc. Weingeist mischt und beiseite stellt, um den Weinstein abzusondern. Das Filtrat wird mit soviel Weingeist vermischt, dass ein 95-proc. Weingeist hervorgeht. Dadurch wird das Gummi gefällt. Das Gummi wird in Wasser gelöst, eingetrocknet, gewogen, dann eingeäschert und die Asche in Abzug gebracht. Das Weitere der Untersuchung möge man l. c. nachsehen.

Blei im Weine nachzuweisen, ist bei Rothwein eine Entfärbung mit thierischer Kohle vorzunehmen, nachdem der Wein mit Essigsäure stark sauer gemacht ist. Ehe man Schwefelwasserstoff auf das Filtrat einwirken lässt, macht man mit Aetzammon schwach alkalisch oder neutral. Als Nebenprobe macht man 100 g des Weines mit Salzsäure stark sauer und giebt nach und nach 0,5 g Magnesiummetall hinzu. Dieses Metall löst sich völlig und Blei wird als grauschwarzes Pulver abgeschieden.

Bouquet. Während der Weingährung und Lagerung können folgende Aether und riechende Substanzen entstehen: Essigäther, Butteräther, Aethylcaprylat, Aethylpelargonat, Aethylcaprinat, Caprylacetat, Butylalkohol, Capronylalkohol, Amyltartrat, Amylacetat, Amylmalat, Amylformiat, Propylalkohol, Propylbutyrat, Aethyltartrat, Acetal, Aldehyd, Glycol etc. Alle diese Stoffe treten in unendlich kleinen und unwägbareren Mengen im Weine auf.

Cauline ist jetzt zum Weinfärben häufig benutzt worden. Dieses blaue Pigment ist absolut unschädlich und wird aus dem Spargel- oder Roth-Kohl (lat. *caulis*) hergestellt. SAVIGNY und COLLINEAU fanden dieses Pigment und noch andere Pigmente im Rothkohl zuerst auf.

Citronensäure kommt mitunter in Spuren als natürlicher Bestandtheil in den Weinen vor. Meist kommt sie durch directen Zusatz oder durch Behandeln mit Tamarinden in die Weine, um diesen das Aussehen alter Weine zu geben. Die Bestimmung geschieht in der Weise, dass man das Extract des Weines mit 5 bis 10 Proc. Oxalsäure mischt, eintrocknet und nun mit Weingeist extrahirt, den weingeistigen Auszug abdampft, den Rückstand mit überschüssiger Kalkerde mischt und mit kaltem Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung wird zum Kochen erhitzt, im Wasserbade eine Stunde erhalten, decanthirt, der Bodensatz reservirt, das Decanthat auf ein geringes Vol. eingedampft, mit dem reservirten Niederschlage vermischt, kochend gemacht und kochend heiss filtrirt. Das Filtrat kann nochmals auf  $\frac{1}{2}$  Vol. eingeengt und dann kochend heiss wieder filtrirt werden. Die Bestimmung beruht also in der Löslichkeit des Calciumcitrats in kaltem Wasser und in der Unlöslichkeit desselben in kochendem Wasser. Seine Formel ist  $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4HO$ . Das Gewicht des gesammelten Calciumcitrats multiplicirt mit 0,737 ergibt die Menge der krystallisirten Citronensäure.

Degorgirhefe ist ein aus Hefezellen bestehendes Ferment, welches man dem Champagnerwein in Flaschen, welcher wegen zu grossen Zuckergehaltes noch einer Gährung unterworfen werden muss, zusetzt. In den geschlossenen Flaschen geht der Gähract so lange vor sich, als atmosphärische Luft vorhanden ist, die Zellen sterben dann ab und setzen sich am Niveau des Weines dicht unter dem Verschlusse der Flasche ab, wo sie beim Oeffnen herausgeworfen werden. Ueber diese Hefe berichtet auch H. SCHWARZ in der Chem. Ztg. 1881, S. 108.

Essigsäure ist in den Weinen, besonders in den Rothweinen immer, auch als Auflösungsmittel des Farbstoffes nothwendig vertreten, bald in Spuren, bald in wägbareren Mengen (bis zu 0,1 Proc. in den meisten Fällen bis zu 0,05 Proc.). In Weinen, welche einer abnormen Gährung unterlagen und in umgeschlagene-

nen Weinen oder in Weinen, welche umschlagen und geheilt wurden, findet man bis 0,3 Proc. und mehr Essigsäure. Sie entsteht, wie GAUTIER nachweist, aus dem Weinstein, welcher in saures tartronsaures Kalium und Essigsäure zerfällt ( $2C_4H_5KO_6 = 2C_3H_3KO_5$  (Kaliumbitartrat) +  $C_2H_4O_2$ ). Ist Essigsäure in grösserer Menge vorhanden, so ist sie gewöhnlich auch von reichlicher Milchsäure begleitet, indem diese aus der Weinsäure entsteht.  $3C_4H_6O_6 = 3C_3H_4O_5$  (Tartronsäure) +  $C_3H_6O_3$  (Milchsäure). Der Krankheit des Umschlagens unterliegen besonders Französische Weine. Sie ist sehr schwer zu heilen (pharm. Centralh. 1878, S. 372, 373).

Im Rothweine ist die Essigsäure vorzugsweise die Substanz, welche den rothen Weinfarbstoff in Lösung erhält. Zur Bestimmung macht man 200 g des Weines mit Natriumcarbonat alkalisch, dampft den Wein bis 10—15 g ein und bringt diesen Rückstand mit einem starken Ueberschusse (z. B. 20 g) Phosphorsäure vermisch in eine kleine Retorte, destillirt circa  $\frac{1}{2}$  Vol. der Flüssigkeit ab, giebt zu dem Rückstande in der Retorte 20 g Wasser und destillirt wiederum 20—30 g über, welche Procedur noch zweimal wiederholt wird. Auf diese Weise, also durch eine 4-malige Destillation wird alle Essigsäure absondert. Man vergl. auch Archiv der Pharm. 1879, 2. Hälfte S. 253, 254.

Die Bestimmung der Essigsäure geschieht nach L. WEIGERT in folgender Weise (Zeitschrift für analytische Chemie, XVIII, 207), welche Bestimmung auf der Destillation bei vermindertem Luftdrucke beruht. 40—50 ccm Wein werden in einen langhalsigen Kolben von 220—250 ccm Rauminhalt gegeben. Der Kolben ist mittelst Gummistopfens und Glasrohres mit einem Kühler, dessen Sammelrohr mit einer starkwandigen Eprouvette verbunden ist, vereinigt, und die Eprouvette mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Durch die eine Durchbohrung geht das Sammelrohr des Kühlers, durch die andere wird mittelst knieförmig gebogenen Glasrohres die Verbindung mit einer Wasserluftpumpe bewirkt. Die Eprouvette ist vorher ausgemessen und die der schiefen Lage entsprechende Marke des Niveaus von 40—50 ccm an derselben angebracht. Die Destillation geschieht aus einem mit Kochsalz gesättigten Wasserbade, dessen Siedepunkt bei 109° C. liegt.

Sowie das Destillat bis nahe zur Marke gestiegen, wird die Eprouvette durch langsames Drehen an dem Stöpsel, so dass die Luft nur allmählich eindringen kann, entfernt und das Destillat in ein anderes Gefäss behufs Titirung gegossen. Der Rückstand im Kolben wird mit destillirtem Wasser wieder zum ursprünglichen Volumen, also 40 oder 50 ccm, verdünnt und die Destillation noch 4-mal wiederholt. Die Destillate werden mit Normal-Kalilösung titirt.

C. H. WOLFF's Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure nebst bildlicher Darstellung des Apparats dazu findet man im Rep. der analyt. Ch. 1881 und chem. Centralbl. 1881, S. 105.

**Farbstoffe der Weine.** Der Farbstoff der Rothweine ist das Oenocyanin, welches durch Säuren roth, durch Alkali blau wird. Neben diesem Oenocyanin fand GAUTIER einen in allen Weinen vertretenen rosenrothen Farbstoff. In den Weissweinen allein, in den Rothweinen neben Oenocyanin, ist ein gelb- bis braunfärbender Farbstoff, Oenoflavin, vertreten. Letzterer kann den rothen Farbstoff ins Bräunliche modificiren. Nach MULDER ist der gelbe Farbstoff Tannomelansäure, eine Modification der Gerbsäure. Oenocyanin bildet eine stark blauschwarze, in Wasser, Weingeist, Aether unlösliche, in Weinsäure oder Essigsäure-haltigem Weingeist leicht lösliche Substanz und kann seinen Lösungen durch Bleihydroxyd und thierische Kohle entzogen werden. Durch Aetzalkalien wird es in Braun verwandelt und zersetzt, ähnlich wie Tannin. Chlor entfärbt es

unter Bräunung. Bleiacetat fällt das Oenocyanin blau. Seine Lösungen verändern beim Eindampfen die Farbe in Folge Einwirkung des Luftsauerstoffs.

Je nachdem in einem Weine Oenocyanin oder Oenoflavin vorwaltet, ist auch die rothe Farbe nancirt. So findet man violette, rothviolette, bräunlichviolette, braunrothe Weine.

Fremde Farbstoffe, welche im Handb. II, S. 1253 erwähnt sind und gewöhnlich zur Verstärkung der Farbe des Rothweines seit hunderten von Jahren Anwendung fanden, lassen sich auf verschiedene Weise erkennen und nachweisen. Zunächst ist ihre Abscheidung aus dem Weine wesentlich. 100ccm des Rothweines, durch Abdampfen vom Weingeist befreit, werden mit circa 2,5g 10-proc. Aetzammon gemischt und dann mit 5—6g Bleiessig versetzt. Der Farbstoff an Blei gebunden wird vollständig gefällt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt und der Farbstoff mittelst 60-proc. Weingeistes, welcher mit etwas Essigsäure sauer gemacht ist, aufgelöst, um ihn für weitere Prüfungen zu verwenden.

Der vorstehende Bleiniederschlag ist aus reinem Rothwein blaugrau, bei Gegenwart von Pigmenten der Heidelbeeren bläulichgrau, der Beeren von *Sambucus nigra* schmutzigrün, des Campecheholzes unrein dunkelblau, der Cochenille blau, des Carmins, der rothen Rübe, des Fuchsins schmutzig violettroth, des Fernambuk- oder Brasilienholzes unrein dunkelviolet, des Lackmus dunkelblau, der Malvenblüthen (*Alcea rosea*) dunkel olivengrün.

Die fremden Farbstoffe werden, wie A. DUPRÉ (WAGNER's Jahresb. d. chem. Technolog. 1877, S. 768) durch Experiment feststellte, auf dialytischem Wege erkannt und zwar in folgender Weise. Man löst 5g Gelatine in 90 bis 100ccm heissem Wasser, giesst die Lösung auf einen flachen Teller und schneidet sie erkaltet in Würfel, von welchen man 2—3 in den Wein legt. Nach 1½ bis 2 Tagen giesst man den Wein ab und legt die Würfel auf eine Porcellan- oder Glasfläche. War der Rothwein ein Naturwein, so ist der Würfel nur an der Oberfläche gefärbt, während bei Vorhandensein von Fuchsin, Cochenille, Campecheholz, Rothholz, Indigo, rothem Kohl, rothen Rüben und Malvenblüthen die Farben in den Würfel eingedrungen sind und die Gallerte mit charakteristischer Farbe tränken, so z. B. Fuchsin prachtvoll roth, ähnlich rothe Rüben und rother Kohl, während Campecheholz gelbbraun, Indigo blau färbt u. s. w.

R. SULZER lässt zur Erkennung der künstlichen Färbung die von HAGER zur Prüfung des Himbeersyrups (Commentar 1874, II, S. 765) vorgeschlagene Prüfungsmethode anwenden und den Wein mit einem gleichen Vol. 30-proc. reiner Salpetersäure mischen. Der echte Weinfarbstoff hält sich damit ca. eine Stunde lang unverändert, während die Farben aus Fuchsin, Alizarin, Malven, Heidelbeeren, rothen Rüben, Rothholz, Cochenille schon nach einigen Secunden verschwinden.

Die BÖTTGER'sche Reaction auf echte rothe Weinfarbe besteht darin, Rothwein mit dem 9-fachen Vol. Wasser zu verdünnen und diese Flüssigkeit mit 1/3 ihres Vol. einer concentrirten Kupfervitriollösung zu mischen. Ein reiner Rothwein wird dadurch entfärbt. Der Farbstoff der Rainweidenbeere wird blau, der Kirsche, Malve, des Fuchsins violett und der der Heidelbeere bleibt unverändert (H. W. VOGEL, DINGLER's Journ. Bd. 225, S. 597). Der einer Gährung nicht unterlegene Weinfarbstoff wird durch das Reagens intensiv violett.

Die sogenannte Magnesia-Probe wird in folgender Weise ausgeführt: Man versetzt 20ccm des Rothweines mit 1g gebrannter Magnesia, durchschüttelt und schüttelt dann die Mischung mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Amyl-

alkohol und Aether aus. Im Uebrigen gleicht dieses Verfahren dem im Handb. II, S. 1254 sub 10 angegebenen.

Das Pigment aus dem Fernambuk- oder Brasilienholze färbt sich mit Ammoniak und alkalischen Stoffen tief carminroth bis violettroth.

Wenn man Rothwein mit Braunsteinpulver macerirt, wiederholt durchschüttelt und erwärmt, so erleidet der fuchsinirte Wein an seiner Farbe keine Einbusse, während echte Rothweine und der mit anderen Pigmenten tingirte Wein fast oder ganz farblos werden (PASTROVICH. Ber. d. d. chem. Ges. XV, S. 808).

Die Aetherprobe besteht in dem Ausschütteln des auf  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ -Vol. eingengten, mit Aetzammon versetzten Weines mit Aether etc. Handb. II, S. 1254 sub 10.

Im Handbuch II, S. 1255 findet man eine übersichtliche Reactionstabelle für Weinfarben von GRIESSMAYER, eine kleinere Tabelle von HILGER findet man pharm. Centralh. 1876, S. 333.

Ueber Nachweis der verschiedenen Anilinfarbstoffe auf spectroscopischem Wege von MACAGNO in Chem. News 43, S. 169—170; Chem. Centralbl. 1881, S. 474.

Ueber Weinuntersuchung resp. über die Erkennung künstlicher Weinfarben finden sich in der pharm. Centralh. 1881, S. 270, 271 beachtenswerthe Angaben.

Fuchsin, Cochenille, Indigo, Campecheholz, Alkanna. Diese Farbstoffe werden nach G. CHANCEL in folgender Weise geschieden und erkannt. Da Bleiessig diese Farbstoffe mit Ausnahme des Fuchsins niederschlägt, so setzt man zu 10ccm Wein 3ccm oder einen Ueberschuss Bleiessig und einige Tropfen Ammoniumcarbonat, erwärmt, filtrirt und wäscht mit Wasser nach. Ist das Filtrat gefärbt, so enthält es wahrscheinlich Fuchsin, von welchem nur entfernte Spuren in den Niederschlag mit übergehen. Den Niederschlag extrahirt man mit 2-proc. Kaliumcarbonatlösung, welche die Spuren Fuchsin, dann Cochenilleroth und Indigo aufnimmt, Campecheroth und Alkanna aber zurücklässt. Bei nicht künstlich gefärbtem Rothweine ist der alkalische Auszug gelb bis grünlichgelb. Die Kaliumcarbonatlösung wird mit Essigsäure sauer gemacht und nach dem Ausschütteln mit Amylalkohol (behufs Beseitigung der anhängenden Fuchsin Spuren) mit Schwefelsäure versetzt, welche das carminsäure oder indigoschwefelsäure Kalium zersetzt. Dann schüttelt man mit Amylalkohol die Carminsäure aus. Die Indigoschwefelsäure giebt sich durch ihre blaue Farbe, Carmin an seiner rothen Farbe zu erkennen.

Der mit Kaliumcarbonatlösung extrahirte Bleiniederschlag soll nun mit einer 2-proc. Schwefelkaliumlösung behandelt werden, welche den Farbstoff des Campecheholzes und des Weines aufnimmt, d. h. das Blei wird in Schwefelblei verwandelt und die beiden Farbstoffe gehen in die alkalische Lösung über. Einfacher ist das Campecheholzroth direct im Weine zu suchen, indem man 5ccm des Weines mit 0,25 Kaliumcarbonat aufkocht, dann 4—8 Tropfen Kalkwasser hinzusetzt und filtrirt. Weinroth liefert ein grünlichgelbes Filtrat, Campecheholzroth ein rothes. Das oben gesammelte Schwefelblei mit Weingeist behandelt, giebt an diesen Alkannaroth ab.

Nach der Methode ROMÉ's und den Angaben YVON's, WURTZ' u. A. setzt man zu 50ccm des Weines 10ccm Bleiessig von 1,320 spec. Gew., erwärmt, jedoch nicht bis zum Kochen, filtrirt, fügt dem fast erkalteten Filtrate 10 Tropfen Essigsäure und 10ccm Amylalkohol zu und schüttelt. Der dann in der Ruhe oberhalb wieder abgelagerte Amylalkohol ist

farblos, wenn der Wein rein ist;

rosa oder kirschroth, wenn der Wein Fuchsin enthält;

gelb, wenn der Wein Rosolsäure enthält;  
rosaroth oder violettroth, wenn der Wein Orseille enthält.

Man giesst den gefärbten Amylalkohol ab, versetzt ihn mit einem gleichen Vol. Ammoniakliquor und schüttelt.

Entfärbt sich der Amylalkohol, ohne den Ammoniakliquor zu färben, so hat man Fuchsin vor sich.

Entfärbt sich der Amylalkohol, wird aber gleichzeitig der Ammoniakliquor violettroth, so zeigt dies Rosolsäure, wird er jedoch violettblau, so zeigt dies Orseille an.

FAURÉ beobachtete, dass sich reiner Weinfarbstoff durch Tannin und Gelatine vollständig (aus dem weingeistfreien Weine) fällen lässt, dagegen nicht die Farbstoffe der Malve, und wie VOGEL fand, auch nicht der Farbstoff der Hollunderbeeren. Die Farbstoffe der Kirsche und Heidelbeere werden dadurch zu einem grossen Theile gefällt. Ztschr. d. analyt. Ch. XV, S. 485. L. c. S. 479 u. f. findet sich eine ausführliche Arbeit über die Entdeckung einer künstlichen Färbung des Weines auf spectralanalytischem Wege von H. W. VOGEL.

NESSLER's Weinfarbenreagens ist eine Lösung von 7 Th. Alaun und 10 Th. Natriumacetat in 100 Th. Wasser und nur für Weine verwendbar, welche aus Weissweinen zu Rothweinen gemacht sind. Das Reagens verändert die Rothweinfarbe in den meisten Fällen nicht, verändert aber die Farbe der Malvenblüthen in Blau, der Heidelbeeren in Bläulich-Violett, der Kirschen in Blau oder Violett.

Fuchsin (Rosalin) und Bordeauxroth werden oft zur Verstärkung der Weinfarbe benutzt. 0,01g auf ein Liter Wein genügt dazu und dürfte der Fuchsinzusatz selten über 0,02 im Liter hinaus gehen. Erleidet der fuchsinirte Wein eine Nachgärung oder macht er Bodensätze, so geht ein Theil des Fuchsin in die sich bildenden Absätze über und der Wein zeigt eine verminderte Tinction.

Dieses Pigment, welches sehr unschuldiger Natur ist, und im Rothweine als keine Verfälschung erachtet werden sollte, weil es den Character des Weines nach keiner Seite hin beeinträchtigt, kann in sehr verschiedener Weise im Weine nachgewiesen werden, man vergl. auch Handb. II, S. 1153, 1154. Um diesen Farbstoff quantitativ zu bestimmen, giebt man in ein Liter Wein circa 150g gereinigte thierische Kohle in kleinen Stücken und digerirt anfangs einen Tag und macerirt hierauf wiederum einen Tag hindurch unter bisweiligem Agitiren. Nach dieser Zeit hat sich das Fuchsin sammt Wein-Pigment auf der Kohle verdichtet, welche mit Wasser gewaschen, mit ammoniakalischem Weingeist oder auch nur mit Weingeist extrahirt wird (YVON). Weingeist löst den Weinfarbstoff auf der Kohle nicht.

Fuchsin wird durch Bleiessig nicht gefällt, wohl aber alle anderen Rothweinfarben. Nur Spuren Fuchsin hängen dem Bleiniederschlage an.

Die Fuchsinfarbe wird durch Bromwasser nicht zerstört, wohl aber die anderen vegetabilischen Farben. Auf diese Weise kann der gesammelte Farbstoff sicher als Fuchsin bestimmt werden (FLÜCKIGER).

Bosolsäure wird durch Aetzammon nicht entfärbt, wodurch sie sich vom Fuchsin unterscheidet.

FORDES lässt 1) 15ccm des Weines in einem Reagircyliner mit 30 Tropfen Aetzammon versetzen, dann Chloroform zugeben und durch sanftes mehrmaliges Umwenden des Cylinders ausschütteln. In das abgesonderte Chloroform wird etwas weisse Seide gegeben und gelind erwärmt. Die Seide färbt sich schliesslich rosa. Ein anderes Verfahren FORDES' ist: 2) Man behandelt 10ccm Wein mit 15 Tropfen oder 1ccm Ammoniak und 10ccm Chloroform, wie sub 1 an-

gegeben, und vermeidet auch hierbei das Schütteln der Röhre, um ein Emulgiren der Flüssigkeit zu verhüten. Hierauf trennt man das Chloroform durch einen Scheidetrichter, fängt es in einer Probirrhöhre auf, fügt etwas Wasser hinzu, so dass sich davon ungefähr 1 ccm über dem Chloroform befindet, und sättigt durch überschüssige Essigsäure. Das regenerirte Fuchsin trennt sich von dem Chloroform und wird von dem aufschwimmenden Wasser aufgenommen, welches sich dadurch mehr oder weniger stark färbt. Diese Probe lässt sich schnell ausführen und noch 1 mg Fuchsin in 1 Liter Wein nachweisen. — 3) Man mischt wie vorher in einer Proberöhre Wein, Ammoniak und Chloroform, nimmt aber nur 5 ccm Chloroform; sobald sich letzteres am Boden der Röhre angesammelt hat, lässt man einen etwa 2—3 mg schweren Krystall von Citronensäure hineinfallen. Diese sättigt das Ammoniak und regenerirt das Fuchsin, welches sich um den Krystall mit schön rother Farbe ansetzt.

Nach PASTEUR und WURTZ versetzt man ca. 6 ccm des Weines mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, wodurch das im Barytwasser farblose Rosanilin in rosagefärbtes Rosanilinacetat übergeht, welches sich aus der Lösung durch Amylalkohol ausschütteln lässt. Der Amylalkohol zeigt dann die geringsten Mengen (im Liter noch 0,0025 g) Fuchsin durch die charakteristische Färbung an.

Wolle oder Seide, welche durch Fuchsin roth gefärbt sind, müssen sich durch Ammoniak vollständig entfärben und durch Essigsäure neuerdings röthen lassen (FALIÈRES).

Enthält ein Wein Fuchsin und Rosolsäure, so lassen sich beide demselben durch Schütteln mit Aether unter Zusatz von Essigsäure entziehen. Giesst man dann die Aetherschicht in Ammoniakliquor und schüttelt, so bleibt das Fuchsin im Aether farblos als Rosanilin gelöst, während die Rosolsäure als rosensaures Ammoniak mit violett rother Farbe in Lösung bleibt. Vergl. S. 1220.

KÖNIG'S Methode des Rosanilin- oder Fuchsinnachweises beruht darauf, dass sich das Pigment aus einer alkalischen Flüssigkeit mittelst Aethers ausschütteln lässt und dass mit der Aetherlösung getränkte Wolle oder Seide sich an der Luft (oder in Essigsäuredämpfen) roth färben. Die Methode stimmt also mit den vorhergehend erwähnten Methoden überein und ist sehr leicht ausführbar.

Stearinfuchsinprobe. Diese Probe besteht darin, 100 ccm Rothwein auf 50—60° C. zu erwärmen, 4—5 g Stearinsäure im geschmolzenen Zustande dazuzugiessen, kräftig umzuschütteln und alsdann langsam erkalten zu lassen. Bei Gegenwart von Fuchsin und verwandten Pigmenten ist die am Niveau der Weinschicht gesammelte und erstarrte Stearinsäure rothgefärbt (Ew. GEISSLER). In Amylalkohol gelöst tritt die Stearinsäure den Farbstoff an den Amylalkohol ab.

Zur Verdeckung der Fuchsinfarbe soll der Saft der rothen Rübe (*Beta vulgaris rubra*) dienen. Dieser Farbstoff lässt sich nicht mit Amylalkohol ausschütteln. Die spectroscopische Prüfung und Erkennung dieses Farbstoffes ist nachzusehen: Ber. d. d. chem. Ges. XI, S. 1552, und Jahresb. über die Fortschr. der Pharmakognosie etc. XIII, S. 549 u. f. Das Rothrübenpigment ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Es soll mit dem Bixin viel Aehnlichkeit haben (SACC).

Bordeauxroth, eine Sulfonsäure, wird nach CH. THOMAS dadurch erkannt, dass man 0,2 g Flockenseide mit 20 ccm Wein im Wasserbade einige Minuten hindurch digerirt. Das natürliche Weinroth färbt violettlich und diese Farbe wird durch Ammon in Grün verändert. Bei Gegenwart von Bordeauxroth wird die Seide intensiv roth, auf Zusatz von Aetzammon aber braun. Gebrannten Alaun tingirt echter Rothwein grauviolett, Bordeauxroth aber rein roth (Rep. de Pharm. 38. S. 64).

Man kann auch mit Barytnitrat die Schwefelsäure aus dem Weine fällen, den gelösten Barytsalzrest dann mittelst Ammoniumcarbonats beseitigen, das Filtrat eindampfen, mit Salpetersäure ansäuern, weiter eindampfen, trocknen und in Asche verwandeln. Die Asche wird, war Bordeauxroth gegenwärtig, wiederum Schwefelsäure enthalten. C. THOMAS giebt im Rep. de Ph. 38, S. 111 ein anderes ähnliches Verfahren an.

Grenat, ein Pigment, welches bei der Darstellung des Fuchsins gewonnen wird, soll, wie JOUSSET DE BELLESME (Rep. de Ph. 1879, S. 162; ph. Centralh. 1879, S. 186) berichtet, zur Stärkung der Rothweinfarbe hauptsächlich benutzt werden (vergl. BLANCHARD's Weinfarbe). Grenat ist wie das Fuchsin ein völlig unschuldiger Farbstoff, wie der genannte Chemiker durch Experiment an Thieren erkannt hat.

Rosolsäure neben Fuchsin im Weine zu erkennen und zu bestimmen haben GUYOT und BIDAUX Studien angestellt (chem. Centralbl. 1877, S. 71, ph. Centralh. 1877, S. 114). Rosolsäure löst sich in Wasser mit einer zwiebelrothen Farbe und ertheilt dem Weine eine dem echten Bordeauxweine täuschend ähnliche Färbung. Sie unterscheidet sich von dem Fuchsin dadurch, dass sie nicht wie dieses auf Zusatz von Ammoniak entfärbt, sondern dass sie dadurch rosaroth gefärbt wird. Versetzt man den mit Rosolsäure gefärbten Wein mit Säure, so nimmt er eine gelbliche Färbung an. Durch Erhitzen des Weines mit Colloxylin (Schiessbaumwolle) wird die Rosolsäure durch dieses fixirt, welches nach dem Waschen und Trocknen durch Ammoniak eine schön rosaroth Färbung annimmt. Eine alkalische Rosolsäurelösung giebt beim Schütteln mit Aether an letzteren nichts ab oder der Aether bleibt vollständig ungefärbt, auch nach Zusatz von Essigsäure. Wird dagegen eine durch Säuren gelb gefärbte Rosolsäurelösung mit Aether geschüttelt, so wird derselbe gelblich gefärbt und auf Zusatz eines Alkalis rosaroth. Mischt man eine Fuchsinlösung mit Essigsäure, so ändert sich die rothe Farbe nicht; Aether damit geschüttelt wird violettroth; versetzt man ihn mit Ammoniak, so erhält man zwei Schichten, eine untere farblose und eine obere ätherische fuchsinrothe. Ueberschüssiges Ammoniak macht letztere Schicht farblos.

Wird eine Rosolsäurelösung in gleicher Weise behandelt, so erhält man nach dem Schütteln mit Ammoniak eine untere wässrige Schicht von rosarother Färbung und eine obere ätherische vollkommen farblose Schicht. Rosolsäure wird also in ammoniakalischer Lösung von der ätherischen Schicht mit Rosafärbung aufgenommen. Zur Scheidung beider Farbstoffe, der Rosolsäure und des Fuchsins, bringt man sie in eine essigsäure Lösung. Schüttelt man diese mit Aether, so nimmt letzterer beide Farbstoffe auf. Decanthirt man ihn von der wässrigen Flüssigkeit, so giebt er mit Ammoniak eine sehr charakteristische Reaction. Die fuchsinrothe Färbung des Aethers verschwindet und die Rosolsäure geht in die wässrige ammoniakalische Schicht über, so dass dann der Aether farblos und die ammoniakalische Flüssigkeit rosaroth gefärbt erscheint.

Glycerin. Ueber die Bestimmung des Glycerins vergl. man Handb. II, S. 247 und 1260, sowie oben S. 1212 sub II und S. 1214 sub VI.

Die sehr umständliche Bestimmung nach RAYNAUD ist im Auszuge in der Chemiker Ztg. 1880, S. 276 angegeben.

MACAGNO bestimmt das Glycerin im Weine in folgender Weise: 1 Liter Wein wird mit einem Ueberschuss frischgefälltem Bleihydroxyd versetzt und im Wasserbade eingetrocknet. Der Rückstand wird mit absolutem Weingeist extrahirt und der weingeistige Auszug, durch Hindurchleiten von Kohlensäure vom Blei befreit, filtrirt und eingedampft. Als Rückstand soll reines Glycerin verbleiben.

Da zwischen Weingeist, Glycerin und Bernsteinsäure nach PASTEUR's Erfahrung ein bestimmtes Verhältniss zu walten pflegt, so kann aus dem vorhin mit Bleihydroxyd erhaltenen Bodensatz die Bernsteinsäure in der Weise abgetrennt werden, dass man ihn mit einer 10-proc. Ammoniumnitratlösung aufkocht, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen Ueberschuss desselben durch Erhitzen beseitigt, das Filtrat mit Ammon neutralisirt und mit Ferrichlorid ausfällt. Der Niederschlag wird gesammelt, getrocknet, eingeäschert und aus dem Ferrioxyd die Bernsteinsäure berechnet ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 1,25 = \text{Bernsteinsäure}$ ). Das Verhältniss in einem Liter Wein ist z. B.

Alkohol	Glycerin	Bernsteinsäure	Alkohol	Glycerin	Bernsteinsäure
11	4,980	0,924	13	5,882	1,176
12	5,430	1,086	14	6,425	1,250

Mit dem Weingeistgehalt steigt also auch der Glycerin- und Bernsteinsäuregehalt. Damit kann erkannt werden, ob ein Wein einen Weingeistzusatz erfahren hat.

Aus 100 Th. Zucker bilden sich im Verlaufe der Gährung nach PASTEUR's Angaben

Kohlensäure 46,67 Th.	Glycerin 3,23 Th.	Weingeist 48,46 Th.
Bernsteinsäure 0,61 Th.	Hefenstoffe 1,03 Th.	

Kunst-Weine sind solche Fabrikate, welche die Bestandtheile der Weine einschliessen, aber nicht durch Gährung aus Weintraubensaft direct hervorgegangen sind. Solche Weine mit Accuratesse hergestellt, können von den natürlichen chemisch und physikalisch nicht unterschieden werden.

Eine unbegründete Definition von Wein ist: „ein Getränk, welches durch weingeistige Gährung des Traubenmostes ohne jeden Zusatz hergestellt ist“, denn dann sind alle Weine Kunstweine, welche unter irgend einem Zusatze aus Traubenmost durch die weinige Gährung bereitet sind. Demnach wären auch gallisirte Weine, die oft besser sind als die reinen Naturweine, auch Kunstweine. — Eine Definition von Kunstwein findet man S. 1212 angegeben.

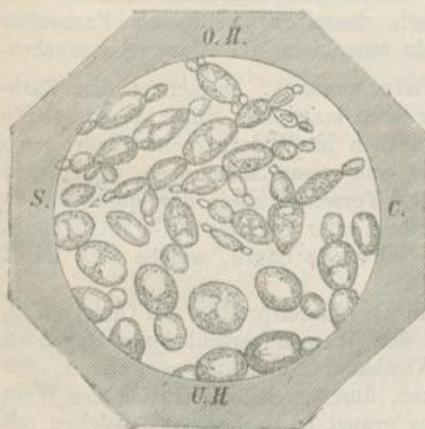


Fig. 164. *Saccharomyces Cerevisiae*. O. H. Oberhefe. U. H. Unterhefe. 450-malige Vergr.

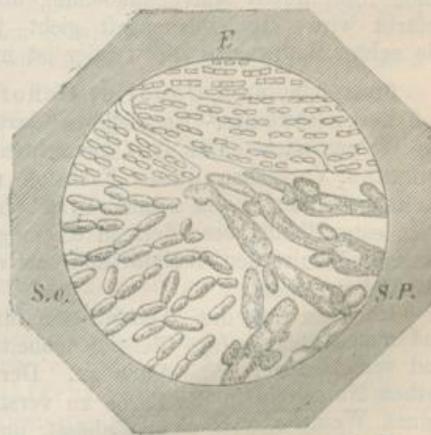


Fig. 165. S. e. *Saccharomyces exiguus*. S. P. *Saccharomyces Pastorianus*. 450-malige Vergr.

Besonders in Frankreich hat sich die Fabrikation künstlicher Weine eingestellt. Dieser Geschäftszweig wird in Hérault, Cette und Méze enorm und zwar für den Export betrieben: der grössere Theil geht nach Russland, Dänemark, Hol-

land, England, Nord- und Süd-Amerika. Cette soll allein jährlich 10 Millionen Gallonen im Werthe von 18 Mill. Francs absetzen. Wie leicht erklärlich können nur alkoholreiche Weine, wie die Spanischen und Portugiesischen, mit Erfolg imitirt werden. Zur Nachahmung dieser Weine werden eine Menge im südlichen Frankreich gezogener billiger Weinsorten verwendet. Der Weingeistgehalt beträgt in diesen imitirten Weinen meist 11—12 Proc.

Von PAUL MÜLLER ist (Bull. de Ch. Paris XXXII, S. 610) die mikroskopische Prüfung der Kunstweine vorgeschlagen worden. Die Fermente des echten Weines sind *Saccharomyces ellipsoides*, *apiculatus*, *Pastorianus*, seltener *exiguus* und *Reesii*. Ein Kunstwein z. B. mit Glykose oder trocknen Trauben durch Bierhefe bereitet enthält *Saccharomyces Cerevisiae*, welcher im Weine nicht vorkommen soll. *Saccharomyces apiculatus* ist in Fig. 90, S. 702 zu finden.

Oenokrine, Rothweinfarbenerkennung, ist ein Pariser Fabrikat zur Erkennung der echten Rothweine, ein Reagenspapier. Wird nach der Angabe ein Streifen der Oenokrine in einen echten, natürlichen Rothwein getaucht, so färbt er sich alsbald graublau und wird bleifarbig nach dem Trocknen. Ist dagegen ein Wein mit Fuchsin oder anderen Anilinstoffen künstlich gefärbt, so wird das Reagenspapier hell karminroth; wenn mit ammoniakalischer Cochenille blassviolett; wenn mit Hollunderbeeren, Malvenblüthen u. s. f., so färbt sich die Oenokrine lebhaft grün; bei Blauholz, Campecheholz nimmt es Weintresterfarbe an; mit Fernambukholz und Kermesbeeren wird es schmutzig gelb; mit Indigo-Extract tief blau. Ein Oenokrine-Papierstreifen wird ungefähr fünf Sekunden lang in reinen Wein getaucht, gut abgeschüttelt, damit jeder Ueberschuss an Flüssigkeit entfernt werde, und dann auf ein Stück weisses Papier gelegt. Ein zweiter Streifen des Reagenspapiers wird dann auf gleiche Weise in den verdächtigen Wein getaucht und neben den ersteren gelegt, um den sich ergebenden Unterschied sofort klarzustellen. Dieses Papier ist ein mit Bleiacetat getränktes Fliesspapier, wie JUL. MÜLLER (Apotheker zu Breslau) gefunden hat. Derselbe beobachtete auch, dass diese Oenokrine in der That sehr praktisch ist, dass sie durch Fuchsin schön roth, durch Malvenabkochung blau, durch Campecheholzabkochung blau gefärbt wird, Heidelbeerensaft giebt jedoch denselben graublauen Farbenton wie echter Rothwein. Dies Papier ist nur in eine kleine Weinmenge zu tauchen.

Oenocyanin, auch Oenolin, Oenorganin genannt, bezeichnet den Farbstoff des Rothweines. Specielleres darüber sehe man oben unter Farbstoffe des Weines nach. Den dort gemachten Angaben im Widerspruche variirt nach ANDRÉE's Versuchen dieser Farbstoff nicht und wenn Reactionen verschieden ausfallen, so habe dies seinen Grund in der Verschiedenheit der quantitativen Weinbestandtheile, besonders in einem grösseren oder geringeren Gerbstoffgehalt. ANDRÉE definirt den Weinfarbstoff als eine schwache Säure, welche sich leicht mit Blei verbindet.

GAUTIER hält den Weinfarbstoff für ein Oxydationsproduct des Oenotannins, und nimmt eine geringe Verschiedenheit in den Weinen verschiedener Gegenden und verschiedener *Vitis*-Arten an. Der Weinbauer ist häufig gezwungen, den rothen Naturwein in der Farbe zu verstärken, durch welche Operation der Wein seinen Weincharacter nicht einbüsst, und es gränzt an Barbarismus, solchen mit unschuldigen Farbstoffen tiefer rothgefärbten Wein als ungeniessbar in den Rinnstein zu giessen oder zu vernichten. Die Weinconsumenten fordern seit je her einen Rothwein von dunkler und refusiren den mit hellrother Farbe. Der Weinbauer kommt ja nur einer werthlosen, jedoch nicht zu beseitigenden Forderung entgegen. Dazu kommt der Umstand, dass der Umfang des zugesetzten Farbmateriale ein höchst unbedeutender ist. Nur die aus Weissweinen durch

fremde Farbstoffe hergestellten Rothweine wären zu verwerfen, wenn der Verkäufer diesen Umstand dem Käufer verheimlicht. Geschieht die Färbung mit dem rothen Farbstoffe des Weines, so kann darin keine Fälschung erkannt werden. Eine Weinfarbaessenz ist schon seit 100 Jahren im Handel und in 90 Fällen unter 100 hat man von jeher den Wein in der Farbe verstärkt, es ist also die Farbekräftigung eine durch die Zeitlänge berechnete Gewohnheit geworden.

Der Farbstoff des Rothweines wird durch wenig Aetzammon blau, durch einen Ueberschuss Aetzammon aber zerstört, oder er geht in Grün, beim Erwärmen in Braun über. Der Farbstoff der Heidelbeeren zeigt ein ähnliches Verhalten. In alten Weinen geht das Roth durch Ammon oft schnell in Grün über. Die fixen Alkalien verhalten sich dem Aetzammon ähnlich, die Carbonate nur etwas schwächer und langsamer die Farbe verändernd. Natriumcarbonat und Kalkwasser färben die durch Ammon in Blau übergehenden schmutzig graublau, die durch Ammon grün werdenden schmutzig braungrün, ebenso die Heidelbeerfarbe. Als bestes Reagens fand ANDRÉE eine Magnesiafläche. Gebrannte Magnesia wird mit Wasser zu einem derben Breie angerührt, in ein Schälchen gegeben, darin in dicker Schicht ausgebreitet und eine möglichst glatte Oberfläche erzeugt. Man soll einige Tropfen des Weines am Rande des Schälchens niederfließen lassen. Der Wein verzieht sich in dentritischen Verästelungen und geht schnell durch blaugrau oder grüngrau in Graubraun oder Braun über, welche Farben auch beim Austrocknen bleiben. Heidelbeerfarbe geht dagegen in Blau, Malvenroth in Grün über. Diese Farben bleiben auch beim Austrocknen. Auf Kreide wird junger Rothwein violett oder bläulich, älterer bläulich oder schiefergrau, Indigo, Fuchsin, Carmin, Farbhölzer bewahren die Farben, Kermesbeersaft wird gelb.

Ueber das Verhalten des Weinfarbstoffes zu Reagentien hat ANDRÉE noch weitere Mittheilungen gemacht (Archiv der Ph. 1880, 1. Hälfte, S. 110 etc.). ANDRÉE fand, dass Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff völlig identisch sind. Durch Amylalkohol lassen sich auch beide Farbstoffe ausschütteln, indem die sauren Lösungen in den Amylalkohol übergehen.

In Spanien und Süd-Frankreich wird der Saft der Beeren von *Phytolacca decandra* seit 200 Jahren zum Weinfärben benutzt. Obgleich dieser Saft purgirende Eigenschaften besitzt, so überträgt er diese Wirkung nicht auf den Wein, weil eben diesem nur sehr wenig, also in sehr unschuldiger Menge zugesetzt wird.

Der mit Spuren Fuchsin gefärbte Wein ist völlig unschuldig, selbst wenn ein arsenhaltiges Fuchsin hierzu verbraucht wird, weil im Liter schon 1 cg. ausreicht, die Farbe stark zu kräftigen, abgesehen davon, dass Fuchsin an und für sich so unschuldig ist wie der *Phytolacca*-Beerensaft in wenigen Grammen. Dennoch vegetirt immer noch die barocke Ansicht, in den mit unschuldigen Farbmateriellen versetzten oder vielmehr in der Farbe gekräftigten Rothweinen verfälschte Weine zu erkennen und als solche zu brandmarken.

Ueber die Erkennung künstlich gefärbter Weine hat STEIN beachtenswerthe Mittheilungen gemacht pharm. Centralh. 1878, S. 4—7.

Die Darstellung des Oenolins nach der Methode VARENNE's besteht darin, die abgelagerte Rothweinhafe mit einer bestimmten Menge Kalkbrei zu vermischen, den Brei (durch Filtrirpumpe und Pressung) vom Wasser zu befreien, ihn mit 95-proc. Weingeist zu mischen und dann soviel 50-proc. Schwefelsäure hinzuzusetzen, als zur Umwandlung der Kalkerde in Calciumsulfat ausreicht. Das Oenolin geht in den Weingeist über. Durch Destillation und Eindampfen der weingeistigen Lösung erhält man das Oenolin als schwarzes Pulver,

welches zerrieben dem Cochenillepulver ähnlich ist. Dass der Kalkbrei möglichst eisenfrei sein muss, ist zu beachten (pharm. Centralh. 1878, S. 177).

Das Oenolin, auch Oenolinsäure, Beerenroth genannt, bildet eine bläulich-schwarze, zerrieben ein violett- bis braunrothes luftbeständiges Pulver, welches kaum in Wasser, etwas in angesäuertem Wasser, nicht in Aether, aber leicht in mit Essigsäure oder einer anderen Säure angesäuertem verdünntem Weingeist löslich ist. Das Ligulin, der Farbstoff der Beeren von *Ligustrum vulgare* L., Reinweide, ist dem Oenolin ähnlich, aber in Wasser mit carmoisinrother Farbe löslich.

Färbewein, Weinfarbe, *Vin de tinte*, ist eine in Frankreich viel gebrauchte Weinfarbe, bestehend aus dem Saft von *Sambucus nigra* und *S. Ebulus*, versetzt mit Alaunlösung.

Zur Bestimmung des Oenolins wird nach F. JEAN eine auf Tannin eingestellte Jodlösung tropfenweise zu 10ccm des Weines, welcher mit 3ccm gesättigter Natriumbicarbonatlösung versetzt ist, so lange zugesetzt, bis ein Tropfen auf Stärkepapier einen blaugesäumten Fleck erzeugt. Nach Verdünnung auf 50ccm wird nochmals titirt. Damit ist Oenolin + Oenotannin bestimmt. Das Oenotannin wird dann für sich bestimmt und in Abzug gebracht. Man vergl. das Nähere unter Oenotannin. 100 Tannin entsprechen in ihrer Wirkung auf Jod 61,7 Oenolin. Da die Farbstoffe der Cochenille auch auf Jod wirken, so muss man sich von der Abwesenheit des Pigmentes derselben versichern.

Oenotannin. Wird behufs der Wein-Gerbstoffbestimmung der Wein mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung versetzt, so reisst der dadurch entstehende Niederschlag (Zinktannat) auch etwas Farbstoff nieder, welcher sich leicht wieder beseitigen lässt, wenn man das Ganze erwärmt, wodurch der flockige Niederschlag sich bedeutend zusammenzieht, denselben nach dem Erkalten sammelt und auswäscht. Dann löst man den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die Gerbsäure mit Chamäleon.

Zur Erkennung des dem Weine bei der Klärung mit Gelatine etwa zuviel zugesetzten Gerbstoffes hat man Ammoniumvanadat empfohlen.

Um Gerbstoff neben dem Weinfarbstoffe zu bestimmen, setzt GAUTIER zu 100—200 CC. Wein 1—2g Kupfercarbonat, schüttelt lebhaft, giesst ein gleiches Vol. Weingeist zu und überlässt die Flüssigkeit 15—20 Stunden der Ruhe. Alle Gerbsäure schlägt sich als Kupfertannat nieder. Der Farbstoff scheint sich auch mit dem Kupfer zu verbinden, bleibt aber löslich. Man filtrirt und wäscht mit weingeisthaltendem Wasser so lange nach, bis es farblos abläuft. In dem Filtrate bestimmt man den Farbstoff, indem man es auf  $\frac{1}{3}$  eindampft, mit Schwefelsäure und Indigearmin versetzt und dann mit Kaliumpermanganat titirt (GRIESSMEYER).

GAUTIER entfernte später behufs der Oenotanninbestimmung den Farbstoff, in dem er den Wein mit Natriumcarbonat genau sättigte und reichlich mit Ammoniumchlorid versetzte, um die Abscheidung des Farbstoffes zu beschleunigen. Das Filtrat wurde dann mit frisch gefälltem Cupricarbonat versetzt, nach 2-tägigem Stehen der Bodensatz gesammelt, mit verdünntem Weingeist abgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Kupfer in Sulfid verwandelt war, dann auf 100° C. erhitzt und filtrirt. Das etwas rosenrothe Filtrat wird im Vacuum eingetrocknet, mit Aether (wohl richtiger mit Aetherweingeist) aufgenommen und diese Lösung über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Das Oenotannin hinterbleibt als farblose oder schwach rosaroth kristall-ähnliche Häutchen. Es schmeckt zusammenziehend, ist in Wasser, Weingeist

und Aether löslich, wird nur schwierig durch Leim gefällt, durch Alkalien aber gebräunt, fällt die Ferrisalze bouteillengrün, fällt auch Zinkacetat, Bleisalze, Quecksilbersalze, reducirt die Silbersalze in der Wärme bei Gegenwart von Ammoniak, nicht aber kalische Kupferlösung; hat man jedoch den Gerbstoff mit verdünnter Salzsäure gekocht, so reducirt er alkalische Kupferlösung sofort. An der Luft wird das Oenotannin im aufgelösten Zustande ziemlich rasch erst rosaroth, dann rothbraun und unlöslich.

Es scheint hiernach ziemlich gewiss, dass der rothe Farbstoff der Weine nur ein vorübergehendes Oxydationsprodukt des Oenotannins ist. Auch ist es keineswegs zweifelhaft, dass weder der Gerbstoff, noch der Farbstoff in allen Weinen der gleiche ist, obwohl sie nahe übereinstimmen. So z. B. ist die rosa-rothe Farbe der Weinsorte Aramon sehr verschieden von der Farbe anderer Weine, auch entwickelt sie sich sehr langsam während der Gährung. (Ber. d. d. chem. Ges. u. Ztschr. d. österr. Ap.-Ver. 1877 Nr. 25.)

F. JEAN bestimmt Oenotannin in folgender Weise. Er extrahirt dasselbe aus dem mit Salzsäure versetzten Weine durch Ausschütteln mittelst Aethers. Der Verdampfungsrückstand der Aetherlösung wird mit Wasser aufgenommen und mit einer auf Tannin eingestellten Jodlösung titrirt. Oenotannin giebt mit Ferrichlorid eine grüne Lösung. Erhält man mit der sauren Aetherausschüttelung eine andere Färbung oder einen Niederschlag, so enthält der Wein fremde Adstringentien (Chem. Ztg. 1881, S. 999).

Rübenwein. Nun die Reblaus die Weincultur über alles Maass stört, empfiehlt man den Saft der Runkelrübe in Stelle des Weinmostes zu setzen. Der Rübenwein soll dem Traubenweine völlig ähnlich sein (?). (Monit. scientif. XII, S. 238.)

Salicylsäure. Die mit Salicylsäure versetzten Moste ( $\frac{1}{2}$ —1 per Mille) sollen sich Jahre hindurch conserviren und wenn sie mit soviel entwässertem Natriumcarbonat versetzt werden, als zur Bindung der Salicylsäure erforderlich ist (auf 1g Salicylsäure 0,4g wasserleeres Natriumcarbonat), so lassen sie sich auf Zusatz von Weinhefe in die weinige Gährung überführen (v. HEYDEN). Ph. Centralh. 1880. S. 358.

Dass diese Salicylirung keineswegs für die Gährung vortheilhaft ist, dass selbst salicylirte Moste in die faulige Gährung übergehen, wurde von AMBÜHL mitgetheilt (Industrieh. 1881, S. 13, pharm. Centralh. 1881, S. 62).

Es ist behauptet, dass 10—12g Salicylsäure auf 1 Hectol. Wein genügen, diesen gesund zu erhalten. Da hierin nichts vorliegt, was die Gesundheit bedrohen könnte, so haben mehrere Gelehrte sich gegen das von der Französischen Verwaltung ausgegangene Verbot der Anwendung der Salicylsäure zur Conservirung der Weine ausgesprochen, schliessend, dass durch eine weise Reglementirung den Handelsinteressen besser gedient werde als durch ein strictes Verbot (Chem. Ztg. 1881, S. 894).

Um im Weine die Salicylsäure nachzuweisen, befreit man den Wein durch Abdampfen vom Weingeist und schüttelt nach Zusatz von etwas Phosphorsäure und Natriumsulfat mit Aether oder Chloroform oder Amylalkohol aus. Von der Aether- oder Amylalkohollösung giebt man mehrere Tropfen auf eine Mischung aus 1—2 Tropfen Ferrichloridlösung mit 10ccm Wasser und schüttelt um. Es tritt alsbald die violette oder eine tintenartige Färbung ein. Enthält der Wein Gerbsäure, so muss mit Steinkohlenbenzol ausgeschüttelt werden, welches wohl die Salicylsäure aber nicht die Gerbsäure löst. Von anderer Seite wird ein Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff empfohlen, welcher ebenfalls Gerbsäure nicht löst (HAGER).

Nach L. WEIGERT (Zeitschr. f. analy. Chem. XIX, S. 45) werden 50 ccm Wein mit 5 ccm Amylalkohol einige Minuten durchgeschüttelt, der bei ruhigem Stehen an der Oberfläche sich ansammelnde Amylalkohol abgegossen und in einer gleichen Menge Weingeist gelöst. Einige Tropfen Ferrichloridlösung rufen in dieser Lösung die Salicylsäurereaction hervor; die Gerbsäure des Weines würde nur spurenweise vom Amylalkohol aufgenommen und wäre daher nicht störend.

Bestimmung der Salicylsäure im Weine von A. RÉMONT in Chem. Centralbl. 1881, S. 773.

PERTELE versetzt 100—200 ccm Wein mit Leimlösung bis zur vollständigen Fällung des Gerbstoffes, dampft den Wein mit dem Niederschlage bis zur Syrupdicke ein und schüttelt diesen Rückstand mit Aether aus, in welchen die Salicylsäure übergeht. Chem. Ztg. 1881, S. 815.

Die Conservirung der Weine durch Salicylsäurezusatz war bisher in Frankreich untersagt, jedoch ist man in neuerer Zeit zu der Ansicht gelangt, dass 10 bis 40 g Salicylsäure auf 1 Hectoliter Wein für die Gesundheit ohne Nachtheil sind. Uebrigens wird der Geschmack des Weines bei 0,4 g auf 1 Liter ziemlich unangenehm gemacht.

Schwefligsäure, welche theils durch das Schwefeln der Fässer, theils auch durch Zusatz von Natriumbisulfit behufs Beschränkung, und Verbesserung der Weingährung oder zur Conservirung und Gesunderhaltung der Weine in dieselben gelangt, soll nur in geringen Mengen vertreten sein z. B. im Liter höchstens zu 0,1 g.

Die Erkennung gegenwärtiger Schwefligsäure ist nicht schwer. Aus einem Glaskölbchen mit winkelig gebogenem Glasrohre, welches in einem Reagircylinder am Niveau einiger ccm Wasser ausmündet, werden 3—5 ccm überdestillirt, das Destillat nach Zusatz von etwas Salzsäure und Baryumchlorid mit Kaliumhyper-manganat versetzt, so lange sofortige Entfärbung eintritt. Bei Gegenwart von Schwefligsäure entsteht eine Trübung oder Fällung, aus Baryumsulfat bestehend. Das Destillat würde auch wenig Jodstärke entfärben oder einen Zusatz von einigen Tropfen Jodwasser. Auch Jod führt die Schwefligsäure unter Entfärbung in Schwefelsäure über. Zur quantitativen Bestimmung werden 100 ccm Wein mit 3—4 ccm Phosphorsäure versetzt und in vorerwähnter Weise mindestens 20 ccm abdestillirt. Oder man bestimmt im Weine zuerst die Schwefelsäure, dann nach Zusatz von Kaliumpermanganat oder Jodlösung die dadurch aus Schwefligsäure entstandene Schwefelsäure. Die Baryumsulfatmenge mit 0,27468 multiplicirt ergibt die entsprechende Menge Schwefligsäureanhydrid. Um das Baryumsulfat im Filter zu sammeln ist die Flüssigkeit zuvor aufzukochen (HAGER).

B. HAAS oxydirt die Schwefligsäure durch Jod. Er destillirt die freigemachte Säure im Kohlensäurestrom in eine wässrige Lösung von 5 g Jod und 7,5 g Kaliumjodid, aufgefüllt bis zu 1 Liter. Aus dieser Lösung wird die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden und bestimmt und daraus die Menge der Schwefligsäure berechnet. Beschreibung der Operationen und des dazu nöthigen Apparats findet man in Ber. d. d. chem. Ges. XV, S. 154; chem. Centralbl. 1882, S. 427.

L. LIEBERMANN lässt ebenfalls 15—20 ccm von 100 ccm Wein abdestilliren und dem mit gleichviel Wasser verdünnten Destillate einige Tropfen Jodsäure zusetzen. Unter Jodabscheidung entsteht aus der Schwefligsäure Schwefelsäure. Oder man soll das mit Salzsäure, Baryumchlorid und etwas Salpetersäure versetzte Destillat erwärmen (sehr unsichere Reaction, HAGER), oder man soll die Schwefligsäure durch Wasserstoff im status nascendi in Schwefelwasserstoff überführen. Ber. d. d. ch. Ges. XV, S. 439.

Dass ein Theil der Schwefligsäure während der Lagerung in Schwefelsäure übergeht, ist eine bekannte Sache. Daher erklärt sich auch oft der grössere Schwefelsäuregehalt nicht gegypster Weine. Man vergl. den folgenden Theil.

Schwefelsäure kann im freien Zustande in dem Weine vorhanden sein, ohne dass sie direct zugesetzt wurde. Wenn nämlich ein Wein mit 5 Th. Kaliumsulfat mit einem Weine mit 4 Th. Weinsäure gemischt und dann mit Weingeist versetzt werden, so fällt ein grosser Theil des Kalium als Weinstein aus und die Mischung enthält freie Schwefelsäure (NESSLER). Die Prüfung auf freie Schwefelsäure: Handb. II, S. 1262.

Ein anderer den Schwefelsäuregehalt vermehrender Umstand ist der Zusatz von Schwefligsäure, Natriumdisulfid, das öftere Umfüllen in frisch geschwefelte Fässer etc. Ein Theil der Schwefligsäure geht während der Lagerung in Schwefelsäure über und kann den Schwefelsäuregehalt um 0,01 — 0,035 Proc. vermehren.

NESSLER fand in Baden'schen Weinen bis zu 0,06 Proc., in einem sogar 0,15 Proc., in Französischen Rothweinen bis zu 0,116 Proc. Schwefelsäure (ph. Centralhalle 1877, S. 427, 428), ohne dass Verfälschung vorlag.

Der Normalgehalt des Weines an Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) im Liter schwankt nach MARTY (l'Union pharm. XIX, S. 168) zwischen 0,109 und 0,328 g oder als Kaliumsulfat zwischen 0,194 und 0,583 g im Liter. Beträgt dieser Gehalt nicht darüber, so kann der Wein auch nicht als gegypster oder mit Schwefligsäure behandelter beurtheilt werden. Die Asche der gegypsten Weine ist neutral, diejenige der mit gegypsten Weinen verschnittenen Weine ist dagegen alkalisch. Nur aus der Grösse des Schwefelsäuregehaltes lässt sich in wenigen Fällen auf ein Verschneiden mit gegypsten Weinen schliessen. MARTY's Methode besteht darin: 14 g krystall. Baryumchlorid unter Zusatz von 50 ccm Salzsäure zu 1 Liter in Wasser zu lösen. 10 ccm dieser Lösung entsprechen 0,1 g Kaliumsulfat; 3 ccm der Lösung genügen aus 50 ccm des bis zum Kochen erhitzten Weines alle normal existirende Schwefelsäure schnell auszufällen. Erfolgt in dem Filtrate auf Zusatz der Baryumchloridlösung keine Trübung, so ist der Wein rein, eine Trübung würde gegypsten oder mit gegypstem Weine versetzten Wein erkennen lassen. Eine 2. Portion, 50 ccm des Weines, wird zum Sieden erhitzt und alsdann mit 10 ccm der Baryumchloridlösung versetzt. Trübt sich das Filtrat auf Zusatz von Baryumchloridlösung, so enthält der Wein mehr als 2 g Kaliumsulfat im Liter und ist er ein gegypster Wein.

Bei der Prüfung der Weine genügt es also zu erforschen, ob der normale Schwefelsäuregehalt vorhanden oder ob derselbe überschritten ist. Man halte sich eine Lösung von 2,5 g kryst. Baryumchlorid in 97,5 g Wasser oder bis zu 100 ccm aufgefüllt vorrätzig, so dass 1 g oder 1 ccm dieser Lösung 0,01 g  $H_2SO_4$  ausfällt. Man setzt zu 100 ccm oder g des stark salzsauer gemachten Weines 3 ccm oder g der Baryumchloridlösung, schüttelt um und filtrirt nach einer Stunde 1—2 ccm ab. Diese versetzt man mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Werden sie barytfrei angetroffen, so setzt man wieder 1 ccm oder g der Barytlösung zu dem Weine, filtrirt nach einer Stunde etc. So erfährt man, ob der Schwefelsäuregehalt die Grenze überschreitet, welche Grenze bei 0,035 Proc. abschliesst. Man kann die Prüfung am besten auf Erkennung des Minimalgehaltes (0,02 Proc.) und des Maximalgehaltes (0,035 Proc.) einrichten. In den meisten Fällen wird man die Schwefelsäure bis zu 0,06 Proc. antreffen, weil das Schwefeln und Schwefligsäurezusätze zum Weine nicht zu umgehen sind. Man vergl. auch S. 1231 MARTY's Angaben.

Traubenpilz, *Oidium Tuckeri*. Werden nach J. MORITZ die damit behafteten Trauben bei Zeiten mit Schwefel bestäubt, so wird dieser Pilz getödtet und die

Verbreitung der Krankheit inhibirt (in Folge Bildung von Schwefligsäure). (Landw. Vers.-St. 25, 1—4. März. Geisenheim.)

Weine, gegypste. Das Gypsen der Weine wurde schon von den alten Griechen und Römern geübt und ist eine über 2500 Jahre alte praktische Methode, geringe Weine zu guten trinkbaren und haltbaren Weinen zu machen. Dass jedes Uebermaass, man mag es antreffen wo man will, schädlich ist und sein kann, wird Niemand bezweifeln, so auch hier. Uebermässig gegypste Weine sind zu verwerfen. Dieser Ansicht folgend, lässt die Militärverwaltung in Frankreich Weine zu, deren Kaliumsulfatgehalt im Liter 2g nicht übersteigt. Früher hatte sie sogar als äusserste Grenze 4g bestimmt. Durch das Gypsen wird nämlich der Weinstein in Kaliumsulfat und Calciumbitartrat umgesetzt. Nur die noch in ihrer Ausbildung begriffene analytische Chemie der Nahrungs- und Genussmittel erkannte einige Male in dem Gypsen der Weine einen Betrug, eine Fälschung, und wurden Weinhändler bestraft, weil sie gegypsten Wein auf Lager hatten. Eine Bestrafung ist wohl dann nur im Rechte, wenn der Verkauf gegypster Weine auch gesetzlich verboten ist. Dazu kommt, dass die mässig gegypsten Weine in mancher Beziehung der Gesundheit zuträglicher sind als die nicht gegypsten, denn der häufige Genuss der gegypsten Weine hat nie Steinkrankheit (Lithiasis) zur Folge, wovon man sich überzeugen kann durch das häufige Vorkommen dieser Krankheit in den Rhein-Gegenden und in dem Fehlen dieser Krankheit im südlichen Frankreich, wo fast nur gegypste Weine genossen werden. Dass bei mässigem Genuss von 2—3g Kaliumsulfat im Liter irgend ein Nachtheil für die Gesundheit entstehen könnte, muss doch bezweifelt werden, vielmehr bieten sie den Vortheil, die Leibesöffnung rege zu erhalten. (HAGER).

Das Gypsen der Weine bezweckt eine Verhinderung der Nachgährung, Klärung, Conservirung des Weines, Verbesserung des Geschmackes und eine intensivere Färbung des Rothweines. Um die Naturweine vor Krankheiten zu wahren und sie dauerhafter zu machen, setzen die Weinküfer diesen Weinen 5—25 Proc. gegypsten Wein hinzu. Diese Zumischung bewirkt ein Absetzen der Hefetheile und dadurch wird die Nachgährung verhindert. Diese Methode dürfte wohl eine appetitlichere sein als die Schönung mit Blut, Leim, Gerbsäure, das Zusetzen von Salicylsäure oder andere unappetitliche Heilmethoden. Durch stark gegypste Weine kommt der französische Weinbauer in die Lage, seine Weinvorräthe vor einer Menge Krankheiten (z. B. Umschlagen) zu schützen, welche seine Ernte, ja seinen Wohlstand mit Vernichtung bedrohen.

Kaliumsulfat unterstützt die Löslichkeit der Hefetheile und damit ist die Nachgährung und mit ihr ein Bitterwerden, Trübwerden und Fadenziehen des Weines verhindert.

Das Gypsen der Weine ist nur eine praktische Methode der Weinbehandlung, welche Methode die Weine des südlichen Frankreichs und nördlichen Spaniens zu trink- und haltbaren Weinen macht. Es giebt sogar Liebhaber für diese gegypsten Weine, welche nur diese Weine trinken und sich sehr wohl und gesund dabei befinden. Nur bei Mangel an Ueberlegung kann in den mässig gegypsten Weinen Betrug und Fälschung erblickt werden.

In der Schweiz wurde (1882) eine Commission, bestehend aus den Chemikern NENCKI, LICHTHEIM und LUCHSINGER, beauftragt sich über gegypste Weine bezüglich deren Gesundheitsschädlichkeit zu äussern. Diese Commission schlug folgende Formulirung der gesetzlichen Bestimmung vor: „Die Plâtrage darf nur den Umfang haben, dass dem Weine höchstens 2g Kaliumsulfat im Liter zugeführt werden, doch ist Jedermann, welcher Naturwein kauft, berechtigt, Wein zurückzuweisen, welcher mehr als 0,6g Kaliumsulfat im Liter enthält.“ Diese

Begutachtung dürfte Anerkennung finden. In dem Gutachten findet sich auch folgender Passus (Archiv der Ph. 1882, 1. Hälfte, S. 626):

„Die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche selbst mehr als 2g Kaliumsulfat im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen.“

Dass bei fortgesetztem Gebrauche sehr stark gegypste Weine sich Gesundheitsschädlichkeit herausstellen könne, wie die Commission angiebt, ist wahrscheinlich, und deshalb sollten sie für den Verkauf, aber nicht als Lagerweine, um sie zum Verschneiden anderer Weine zu benutzen, verboten werden.

Um Wein weingeistreicher zu machen, wendet man gebrannten Gyps an, welcher dem Weine Wasser entzieht. Durch diese Manipulation kommen nur Spuren Kaliumsulfat in den Wein.

Ueber die Prüfung der gegypsten Weine vergl. unter Schwefelsäure S. 1229.

Die Asche der gegypsten Weine entwickelt beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure gewöhnlich einen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Nach MARTY (l'Union pharm. XIX S. 168) kann nur ein Wein, der mehr als 0,328g Schwefelsäurehydrat oder 0,583g Kaliumsulfat im Liter enthält, als ein gegypster Wein oder als ein mit gegypstem Weine verschnittener Wein angenommen werden.

Ansichten über die Zulässigkeit des Gypsens der Weine finden sich ph. Centralh. 1881 No. 27 ausgesprochen. Da findet sich auch die Behauptung, dass der Weinsteingehalt ein wesentlicher Umstand des Weincharakters ist, und dieser durch Eintritt von Kaliumsulfat zerstört werde. Die physiologische Wirkung beider Salze in kleinen Gaben ist eine und dieselbe und andererseits kann bei einem Genussmittel doch wohl nur der Geschmack der entscheidende Factor sein. Drittens dienen die stark gegypsten Weine zum Verschneiden und Gesundhalten anderer Weine. Wenn dies nicht zulässig sein darf, dann müsste in gleichem Maasse das Schwefeln, das Zusetzen von Salicylsäure, von Schwefligsäure u. dgl. m. für unzulässig erklärt werden. Was kostet es auch den Chemikern, wenn der Weinbauer und Weinhändler Millionen Liter Wein als verdorben und ungeniessbar weggiessen muss? Dies würde geschehen, wenn die Ausbesserung und Behandlung der Weine verboten wäre.

**Weine, verfälschte.** Mit dieser Bezeichnung sind diejenigen Weine zu belegen, welche als Naturweine Behandlungen erfahren, wodurch der Weincharacter chemisch und physikalisch zerstört ist, oder die Weine, welche mehr denn über 10 Proc. Zusätze erhielten, die den Bestandtheilen des Naturweines entweder fremd oder als gesundheitsschädliche bekannt sind. Gegypste Weine sind nur dann als verfälschte Weine zu erachten, wenn sie als Naturweine abgegeben sind. Die Charakterisirung der verfälschten Weine, wie sie S. 390 und 391, ph. Centralh. 1878, hingestellt ist, kann nur zum Theil als richtig anerkannt werden.

Weinfarben wurden von W. STEIN 3 Sorten untersucht. Sie hatten Syrupconsistenz und enthielten zwei davon bis zu 18 vol. proc. Weingeist. Die eine Farbe hatte den Farbstoff der Malvenblüthen (*Malva arborea*) zur Grundlage, war aber frei von Zucker. Die andere Farbe war eine Fuchsinlösung mit Zuckersyrup, die dritte eine Mischung von Zuckercouleur mit Jodgrün ( $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$ ). Letztere muss als eine giftige Farbe aufgefasst werden, denn sie enthält die Bestandtheile der Pikrinsäure.

BLANCHARD'sche Weinfarbe besteht aus einer Lösung des Grenats (Kaliumisopurpurat) in Melasse. 1 Liter dieser Farbe genügt, um 2 Stückfässer Weisswein in Rothwein zu verwandeln.

Weinholz (von NESSLER eingeführt) dient als Conservationsmittel des Weines. Es sind kleine Stäbchen aus weichem trockenem Holze oder Korkstückchen, welche

mit einer heissen Mischung aus 1 Th. Salicylsäure und 4—5 Th. Paraffin getränkt sind. Diese Hölzchen zu circa zwei Hände voll in das Weinfass geworfen, schwimmen am Niveau des Weines und verhindern ein Kahlwerden. Diese Methode ist jedenfalls besser als der Zusatz von Salicylsäure.

Weinsäure, freie, kommt meist nur in den Weinen vor, zu deren Bereitung unreife oder halbreife Trauben verwendet wurden. Der Gehalt an freier Weinsäure, welcher zwischen 0,005 und 0,05 Proc. schwankt, häufig auch ganz fehlen kann, wird in der Weise bestimmt, dass man 200g des Weines auf ca. 6g eindampft, mit reinem trockenem, mit Salzsäure gereinigtem Kiessande oder gereinigter thierischer Kohle mischt, austrocknet, zerreibt, zuerst mittelst Aethers von der anhängenden Milchsäure und Bernsteinsäure befreit und alsdann mittelst absoluten Weingeistes extrahirt. Der Weingeist enthält die freie Weinsäure.

Der Verdampfungsrückstand wird mit 2g Wasser aufgenommen und mit 2—5 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumtartrat in 45-proc. Weingeist vermischt. Diese Mischung muss in einem tarirten Reagircyylinder vorgenommen werden, weil sich etwas des nun auftretenden Weinsteines an die Gefässwandung fest ansetzt. Aus der Menge des sich im Laufe eines Tages abgesetzenden Weinsteines, welcher mit kaltem 45-proc. Weingeist abgewaschen und getrocknet ist, berechnet man die Weinsäure, indem man sein Gewicht mit 0,4 multiplicirt.

Geht der Gehalt an freier Weinsäure über 0,05 Proc. hinaus, so kann der Wein z. B. mit vielem gegypstem Weine verschnitten sein oder er hat eine Behandlung mit Schwefelsäure oder Alaun erfahren. Ein grosser Gehalt an freier Weinsäure macht den Wein jedenfalls verdächtig, in unzulässiger Weise behandelt zu sein. Man vergleiche oben S. 1213 über den Weinsäuregehalt.

Zum Nachweise der freien Weinsäure dampft CLAUS den Wein zur Syrupdicke ein und schüttelt die Weinsäure mittelst Aethers aus, welcher aus der wässrigen Lösung allerdings eine Spur Weinsäure aufnimmt (nicht aber aus der

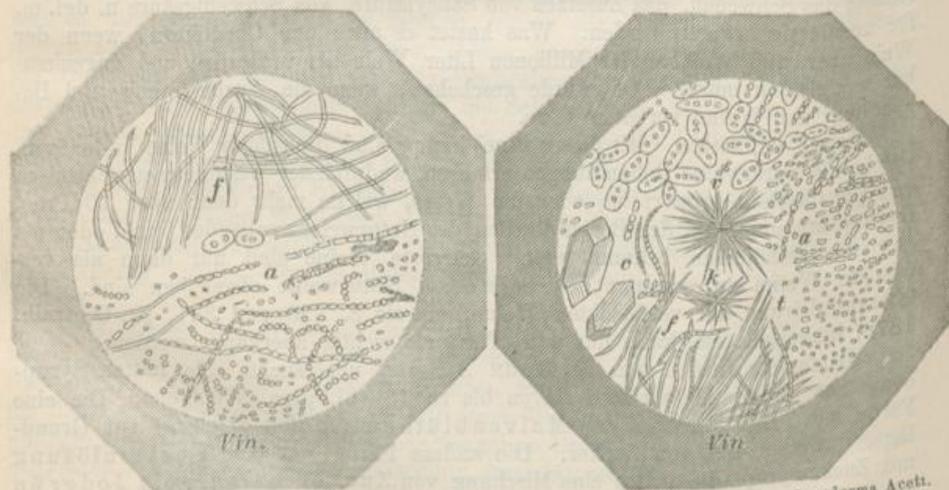


Fig. 166. *f* Parasitische Fäden aus bitterem Weine. *a* Fäden in der Fettkrankheit oder beim Fadenziehen.

Fig. 167. *v* Mycoderma Vini. *a* Mycoderma Aceti. *t* Mycoderma Aceti, abgestorben. *c* Calciumtartrat. *k* Kaliumtartrat. *f* Fäden, Parasitenfilamente in verdorbenem Weine.

trocknen Masse, wie oben angegeben ist). Der Aetherauszug-Verdampfungsrückstand mit Kaliumacetat giebt bei Gegenwart freier Weinsäure schwerlöslichen Weinstein. Ein notorisch reiner Wein gab, wie CLAUS berichtet, nie Weinsäure an Aether ab. Weinsäure ist in Aether absolut unlöslich und nur in soweit lös-

lich bei Gegenwart von Wasser, als der Aether Wasser löst. Ein Weingeist- oder Wasser enthaltender Aether wird auch stets etwas Weinsäure lösen.

Weinsteingehalt steht zum Theil zum Weingeistgehalt und der Lagerungszeit in Beziehung, nicht aber zum Aschengehalt. Der Weinsteingehalt schwankt zwischen 0,06 und 0,3 Proc.

Im rothen Bordeauxweine wurde Kaliumbitartrat gefunden: 0,066—0,197, im weissen Bordeauxweine 0,092—0,153, selten bis 0,29.

Weinsaurer Kalk wurde im rothen Bordeauxweine gefunden 0,0074 bis 0,0236 Proc., im weissen Bordeauxweine 0,0077—0,0192 Proc.

Weine, verdorbene, werden mikroskopisch erkannt, denn in ihrem Bodensatz oder den obenaufschwimmenden Theilen finden sich verschiedene, der Wein- und Essiggährung angehörende Gebilde, wie *Mycoderma Aceti*, *Mycoderma Vini*. Wenn sich die *Filamenta parasitica* vorfinden, so sind diese der sicherste Beweis eines kranken, besonders eines bitter gewordenen Weines. Sie sind leer oder mit Farbstoff gefüllt, theils verästelt, theils gegliedert. Nebenher fehlen nicht die abgestorbenen Essigbakterien. Kranke Weine enthalten fast immer Milchsäure. Ein Milchsäure enthaltender Wein hat sicher eine Krankheit erlitten. In den meisten Krankheiten verschwindet das Glycerin und vermindert sich der Weinsäuregehalt, und Propionsäure tritt dafür ein. Die organischen Gebilde können durch Gerbsäure gefällt werden. Man vergl. die Figuren auf Seite 1232.

Weinarten. Californiaweine wurden in grösserer Zahl untersucht von MERRICK (The American Chemist 1875, Nr. 63, S. 85). Hier einige Resultate der Untersuchungen:

	spec. Gew.	Alkohol Vol.	Extract	Asche	Lösliche Aschentheile Alkali	Unlösliche Aschentheile
Riesling	0,9890	Proc. 12,0	2,05	0,26	0,01	0,053
Gutedel	0,9906	" 11,0	1,99	0,21	0,024	0,04
Muscatel	0,9901	" 13,0	2,45	0,24	0,03	0,008
Angelica I	1,0591	" 11,5	13,20	0,272	0,045	0,044
Angelica II	0,9835	" 21,0	2,40	0,1	—	—

Nach Untersuchung der Californischen Weine durch IVISON MACADAM (Pharm. Journ. and Tran. VIII, Nr. 401, S. 695) z. B.

	spec. Gew.	Alkohol Vol.	Extract	Asche	Säure	Zucker
Sherry	0,9932	Proc. 14,6	3,88	0,236	0,419	1,623
Portwein	1,0229	" 15,99	11,78	0,342	0,363	8,146

Weine Steiermarks und der angrenzenden Theile Ungarns untersuchte M. BUCHNER. Er fand 6—9 Gew. Proc. Weingeist; 1,2—2,5 Proc. Extract; 0,6—0,8 Proc. Säure und 0,11—0,18 Proc. Asche.

Sanitäts- und Arzneiweine BURK's (Stuttgart) sind nach den von HAGER und anderen Pharmaceuten ausgeführten Untersuchungen von vorzüglicher Qualität. Es sucht der Genannte den Apothekern bezüglich der Arzneistoffe möglichst gehaltreiche Weine zu liefern (pharm. Centralh. 1878, S. 443).

Gefrierpunkt der Weine. Derselbe hängt vom Weingeistgehalte ab. J. MORITZ fand (Weinbau VIII, S. 47) folgende Gefrierpunkte:

Weingeistgeh.	Gefrierpunkt	Weingeistgeh.	Gefrierpunkt	Weingeistgeh.	Gefrierpunkt
7,8 Proc.	—3,3°	9,3 Proc.	—3,75°	10,6 Proc.	—4,9°
8,6 "	—3,7°	9,9 "	—4,1°	12,2 "	—5,7°
9,1 "	—4,0°	10,0 "	—4,1°	12,5 "	—5,9°
9,2 "	—4,1°	10,1 "	—4,1°	13,0 "	—7,0°

Untersuchung der Rothweine von A. GAWALOVSKI: pharm. Centralh. 1879, Nr. 11. Ueber den Farbstoff der Rothweine und deren künstliche Färbung hat AD. ANDRÉE (Münder a/D.) eine interessante Arbeit geliefert: Archiv der Pharm. 1880, 1. Hälfte S. 90 u. f.

Ueber das optische Verhalten der Weine und der gallisirten Weine von NEUBAUER: Ztschr. f. anal. Ch. XVII, S. 321.

Werthvolle Mittheilungen über Extractbestimmung, das optische Verhalten, Chlorbestimmung, freie Weinsäure, Citronensäurebestimmung von NESSLER und BARTH finden sich in der Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, S. 43—63.

Untersuchungen der Weine sind besprochen ph. Centralh. 1876, S. 98. Die Veränderungen des Weines im Verlaufe langer und vieljähriger Aufbewahrung bespricht BERTHELOT: chem. Centralbl. 1879, Nr. 22; pharm. Centralh. 1879, S. 316.

Schaumweinbereitung, eine angeblich neue Methode, von E. GRESSLER (Halle) eingeführt, beruht unter Anwendung besonderer Vorrichtungen auf den Zusatz von Natriumbicarbonat zu dem Gemisch aus Wein und Kaliumbitartrat. Auf 10 Th. reinen Weinsteines genügen 4,4 Th. Natriumbicarbonat. Ph. Centralh. 1880, S. 216.

Die Bereitung von Schaumwein ist von R. HENNIG in der Chemiker Ztg. 1877 und pharm. Centralh. 1878 Nr. 1 in einer sehr praktischen Weise beschrieben. Die Schaumweine bester Qualität fand er bestehend durchschnittlich in Proc. aus 0,6 freier Säure, 8,5 Weingeist, 8,5 Zucker, 0,8—1,0 Glycerin, 12,5 extractiver Materie, organischen Salzen.

Weinanalyse. Ph. Centralh. 1882, Nr. 19 bis 22 liefert eine vortreffliche Arbeit des Dr. EW. GEISSLER.

Weinbereitung, neue Methode. REIHLEN's neues Verfahren der Weinbereitung (D. Reichs-Patent 10945) weicht in sofern von der bisher üblichen ab, als der Most mit sammt den Träbern 15—20 Minuten gekocht wird, wodurch Farbstoffe und Arome in den Most in grösster Menge übergehen (Rundschau f. d. Interess. der Pharm. 1882, S. 21).

Weinklärmittel sind Hausenblase, Eiweisspulver, Gelatine, APRERT's Pulverine, Krystallschöne, Claritas, JULLIEN's Weinklärpulver, Caolin, Tannin, Natriumsulfat (Industriabl. 1881, S. 29).

Poudre VERRIER, ein in Frankreich im Handel vorkommendes Wein-Klärmittel, ist nach NEUBAUER's Befunde eingetrocknetes und zerriebenes Blut von Schlachtvieh.

Haarherstellungspräparate, SIGGELKOW's bestehen aus 1) einer Pomade: Adipis suilli 30,0; Olei Coccois 10,0; Tinct. Catechu 2,0; Bals. Peruv. 1,0; Aceti gtt. 10. — 2) Balsam I, Gemisch aus 200g Rothwein und 10g Acet. aromatic. — 3) Balsam II, Lösung von 2g Carbolsäure in 100g Wasser. (Preis 30 Mk.) (KRAUSE, Analyt.)

Lebensessenz, CONDORY's. Diese angeblich vom Dr. med. V. CONDORY erfundene Essenz ist eine Flasche Weisswein, gemischt mit Zimmpulver. (21 Mark.) (EW. GEISSLER, Analyt.)

## Viola.

Syrupus Violae (caeruleus). Zur Darstellung dieses Syrups giebt BERNBECK (pharm. Centralh. 1881, S. 144) eine empfehlenswerthe Anweisung. 100g der frischen, von den Kelchen befreiten Blumenblätter der *Viola odorata* werden in einem messingenen oder steinernen Mörser zerquetscht, nach und nach mit 50g 90-proc. Weingeist versetzt, das Gemisch in einem Porcellangefäss circa 8 Stunden beiseite gestellt und dann ausgepresst. Der Pressrückstand wird noch

mit soviel Wasser nachgewaschen, dass die Colatur 100 g beträgt. Diese Colatur wird filtrirt und in völlig gefüllten, mit parafinirten Korken dicht geschlossenen Flaschen (als Extractum ad syrupum Violae) aufbewahrt. 1 Th. dieser Colatur mit 9 Th. eines consistenten Syrupus Sacchari gemischt liefert ex tempore einen vortrefflichen und haltbaren Syrupus Violae.

**Flores Violae odoratae.** Die frischen entkelchten Blüten können in Form einer Conserve lange Zeit gehalten werden. 100 Th. dieser Blüten werden in einem steinernen Mörser zerquetscht und dann mit 300 Th. grobgepulvertem Raffinade-Zucker, 60 Th. absolutem Weingeist und 40 Th. reinem Glycerin gemischt und an einem schattigen Orte in dicht geschlossenem Gefäß aufbewahrt. 5 Th. dieser Conserve entsprechen einem Th. der frischen Blüten.

**Herba Violae tricoloris** (Handb. II, S. 1267). Von MANDELIN wurde in diesem Kraute Salicylsäure aufgefunden, auch ein eigenthümlicher gelber Farbstoff, ferner eine auffallende Menge Magnesiumtartrat (in der bei Dorpat gewachsenen Pflanze). Die wildwachsende Pflanze enthält mehr Salicylsäure als die in Gärten gezogene. Es scheint in dieser und einigen anderen *Viola*-Arten ein glykosidischer Körper vertreten zu sein, von welchem beim Kochen in verdünnter Salzsäure Salicylsäure abspaltet. (Archiv der Pharm. 1882, 1. Hälfte, S. 378.)

### Viscum.

Beim Aufkochen des *Viscum album* mit Salpetersäure versetztem Wasser sonderte B. PAVLEVSKY eine in monoklinischen Nadeln krystallisirende, schwer in Wasser lösliche, in Weingeist und Aether unlösliche, zwischen 101 und 103° schmelzende, in der Zusammensetzung der Formel  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_x\text{HO}$  entsprechende Säure ab, welche mit Ca, Ba, Pb und Ag wohl charakterisirte Salze lieferte (chem. Centralbl. 1880, S. 707).

Von O. HESSE wurde aus *Calycium chrysocephalum*, einer auf Eichen, Birken, Kiefern vegetirenden gelben Flechte, durch kochendes Ligroin eine gelbe krystallisirende Substanz ausgezogen, welche den Namen Calycin erhalten hat. (Bericht d. d. chem. Ges. XIII, S. 1816).

Nach einem Berichte des Dr. LONG zu Louisville (Nord-Amerika) soll *Viscum album* dieselbe Wirkung haben wie Mutterkorn, Wehen bewirken und Mutterblutungen noch kräftiger hemmen. Nach Angaben CROSSIER's soll dieses Viscum eine andere Loranthacee, *Pharodendron flavescens* NUTTAL, sein, welche in Nord-Amerika in Stelle des *Viscum album* im Gebrauch ist.

**Viscum viride**, grüner Vogelleim. Die reifen Mispelbeeren werden zerquetscht und mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt, von den Kernen mittelst eines Siebes befreit und die Flüssigkeit zu gehöriger Consistenz eingedampft.

Vogelleim zu conserviren, soll man denselben nach GAWALOVSKI's Angabe mit Wasser bedeckt halten, welches  $\frac{1}{2}$  Proc. Schwefelsäure enthält. In der Farbe verdorbener Vogelleim soll mit einer Lösung von 1 g Kaliumdichromat, 2 g Schwefelsäure und 100 g Wasser gehörig durchknetet und damit macerirt werden. (Rundschau f. d. Interess. der Pharm. etc. 1881, S. 764).

Vogelleimersatz ist eine in der Wärme hergestellte Mischung aus je 10 Th. Leim und Wasser, versetzt mit 1—2 Th. Zinkchlorid.

### Volumetrica. Stathmetometrica.

Die alkalimetrischen Indicatoren hat DUNN (pharm. Journ. and Transact. VIII, Nr. 417, S. 1030) auf ihren Werth geprüft: Lackmus, Aurin, Phenolphthalein, Fluorescein, Cochenille, Haematoxylin, Alizarin, Ferrisalicylat, Kaliumsulfindigonat, alkalische Berlinerblau-Lösung. Letztere ist werthlos, weil sie sich bei jeder Wiederherstellung der sauren Reaction weniger empfindlich zeigt. — Gleich empfindlich erwiesen sich Aurin, Hämatoxylin, Campecheholz, Cochenille, weniger empfindlich Phenolphthalein und Fluorescein, noch weniger Alizarin und Lackmus. In der Siedhitze blieb die Empfindlichkeit dieselbe bei Aurin und Hämatoxylin, gering bei Phenolphthalein, so dass die Endreaction schwer zu bestimmen war, sehr verringert war die Empfindlichkeit des Fluoresceins, der Cochenille und des Alizarins. Campecheholz war unbrauchbar. DUNN giebt dem Aurin den ersten Platz. Ausführlicheres in Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1878, S. 459, 460.

**Apfelsinenschalentinctur**, bereitet aus frischen zerschnittenen Schalen mit wenig absolutem Weingeist eingedampft, mit Aether vom Oele befreit etc., hält BORNTRÄGER für einen guten Indicator, welcher sich in Wasser farblos löst und von Alkali citronengelb gefärbt wird, bei Gegenwart von freiem Ammon aber unbrauchbar ist (Ztschr. f. anal. Ch. XVII, S. 459).

**Campecheholzpigment** ein Indicator. 10 Th. Campecheholz werden mit 200 Th. 10-proc. Weingeist digerirt und schnell filtrirt. Säuren färben gelb, Alkalien blauviolett ohne Zwischenfärbungen.

**Carminlösung**, alkalische, Carmin in Natronlauge gelöst, als Ersatz der Indigo-lösung, wo diese als Indicator in Anwendung kommt, empfiehlt C. ARNOLD (Rep. d. analyt. Chem. 1882, S. 41) in einer Concentration, dass 1 ccm derselben der zu titirenden Lösung zugesetzt durch einen kleinen Tropfen Hypobromitlösung entfärbt wird.

**Flavescein**, ein neuer, fast farbloser Indicator, welcher bereits S. 1030 u. 1031 Erwähnung fand, wird in weingeistiger Lösung einer alkalischen Flüssigkeit zugesetzt diese rein gelb tingiren. Kohlensäure wirkt, sobald sie Bicarbonat erzeugt, entfärbend. Die Gelbfärbung und Entfärbung geht in weingeistigen Lösungen schneller vor sich, als in wässrigen. Wie die Kohlensäure wirken auch andere Säuren entfärbend, selbst die Fett- und Harzsäuren, während alkalische Substanzen das Gelb restituiren. (Zeitschr. f. anal. Chem. XIX, S. 457 bis 467. Ph. Centralh. 1880, S. 415, 438, 439 enthält ausführliche Mittheilungen. Archiv der Ph. 1881, 1. Hälfte, S. 213 und 214.)

**Kaliumdichromat** als Titrirsubstanz für Alkalien ist von M. RICHTER (Rep. d. analyt. Chem. 1882, S. 138, 139) empfohlen, nach der Formel  $K_2Cr_2O_7 + K_2O = 2K_2CrO_4$ . Das Dichromat wird in Wasser gelöst und mit nur sehr wenig Phenolphthalein versetzt. Grosse Mengen des letzteren verlangsamten die Endreaction. Die Dichromatlösung muss mit Schwefelsäure und die Kalilauge mit Phenolphthalein eingestellt werden, weil Lackmus weniger empfindlich ist. Beim Eintritt des Kalis in die Lösung des Dichromats geht zunächst die gelbrothe Farbe desselben in die gelbe des Kaliummonochromats über und bei jedem Tropfen des Kalis tritt an der Einfallsstelle eine Rothfärbung auf, welche beim Schütteln schwindet. Am Schlusse der Reaction bleibt die rothe Farbe einigemal länger bestehen. Mit einer schwach gelbrothen Färbung soll man aufhören und zum Vergleich eine Lösung des Monochromats von gleicher Concentration heranziehen (1g  $K_2CrO_4$  in 150—200g Wasser). Der Uebergang aus der sattgelben in die rothgelbe Farbe ist sehr scharf.

RICHTER empfiehlt das Kaliumdichromat als Titersubstanz für die Aetzalkalien und Ammon, wobei Monochromate resultiren (Zeitschr. f. anal. Chem. XXI, S. 204—208).

Methylorange, Helianthin, Tropäolin D., PORRIER's Orange Nr. 3 wurde als Indicator in der Alkalimetrie von G. LUNGE (Rep. d. anal. Ch. 1882, S. 29) empfohlen. Dasselbe ist ein Sulfobenzazodimethylamin und von LUNGE mit dem kürzeren Namen: Methylorange belegt. Dieses Pigment ist in alkalischer Lösung gelb, in saurer Lösung roth, nur gegen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , auch gegen Essigsäure verhält es sich indifferent, daher bei Titration der Roh-Soda passend verwendbar. Man wendet es in verdünnter wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur an, denn in der Wärme ist die Reaction undeutlich. Bezugsquelle: Firma T. SCHUCHARDT in Görlitz.

Nitrophenylsäure (Ortho-Nitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ ), dargestellt durch Maceration des Phenols mit 30-proc. Salpetersäure, giebt mit 10000 Th. Wasser eine farblose Lösung, welche auf Zusatz einer Spur Alkali eine gelbe Farbe annimmt. LANGBECK empfiehlt sie daher als Indicator bei Prüfung farbloser oder doch nur schwachfarbiger Flüssigkeiten. (Chem. Ztg. 1881, S. 289.) Um die temporäre Härte eines Brunnenwassers zu prüfen, löst man 1 Th. Nitrophenylsäure in 5000 Th. Wasser und stellt andererseits Hundertstelnormallösungen von Kali und Essigsäure her. In zwei Gläser giesst man je 100 ccm destillirtes und in ein drittes 100 ccm des zu untersuchenden Wassers und setzt jedem 5 ccm der Nitrophenylsäurelösung hinzu. Das destillirte Wasser bleibt fast farblos, während Brunnenwasser eine schwächere oder stärkere gelbe Farbe je nach der Härte annimmt. Nun lässt man die Kalilösung zu einer Probe von destill. Wasser tropfen, bis die Farbe dieselbe Nuance zeigt, wie die des Brunnenwassers. Jedes verbrauchte ccm ist gleich 0,00028 g Calciumoxyd. Zur Controlirung des Resultates fügt man nun dem gefärbten Brunnenwasser von der Essigsäurelösung hinzu. Ist die Titration des destillirten Wassers genau ausgeführt, so wird das Brunnenwasser nahezu farblos sein, wenn ebensoviele ccm Säurelösung zugesetzt sind, als beim dest. Wasser Kalilösung nöthig war, um dieselbe Farbennuance zu erreichen.

Phenacetolin, ein noch wenig versuchter Indicator, dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Mol. Phenol, Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler und schliessliches Eindampfen zur Trockne, wobei das Pigment als braune Substanz zurückbleibt. Es löst sich in Aetzalkalien mit blassgelber Farbe und geht mit Carbonaten, besonders den Carbonaten der Erden sattrothe Verbindungen ein. Näheres in Zeitschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. 1881, S. 357 u. ff., im Auszuge: chem. Centralbl. 1881, S. 411. Dieses von DEGENER als Indicator empfohlene Pigment löst sich in Weingeist mit grüner Farbe. Versetzt man ein Gemisch von Baryumhydroxyd mit Baryumcarbonat mit einigen Tropfen der Phenacetolinlösung und fügt allmählich verdünnte Säure zu, so wird die Farbe immer intensiver roth, bis das Aetzbaryt gesättigt ist und die Säure das Baryumcarbonat anzugreifen beginnt. Ein weiterer Zusatz der Säure bringt dann die Farbe momentan zum Verschwinden. Wird käufliche kaustische Soda nach dieser Methode titirt, so werden zu der Lösung derselben, welche stets neben Natriumhydroxyd etwas Natriumcarbonat enthält, einige Tropfen Phenacetolinlösung bis zur kaum merklichen Gelbfärbung zugesetzt. Wenn man nun Normalsäure zufließen lässt, so schlägt die Farbe, sobald alles Aetzatron gesättigt ist, deutlich in schwach Rosa um. Die nächsten Säure-Tropfen machen das Roth stärker. Das an der Einlaufsstelle eintretende Gelbwerden lässt man unberücksichtigt, so lange die Flüssigkeit beim Schütteln sofort rosa und dann wieder fast farblos wird. Wenn sie dauernd schwach rosa bleibt,

ist alles Natriumhydroxyd gesättigt und Natriumcarbonat ist unberührt. Man setzt nun mehr Säure zu, wobei die Farbe erst stark roth und gegen das Ende zu gelbroth wird. Im Augenblicke, wo das Carbonat gesättigt ist, geht das Roth plötzlich und scharf in Goldgelb über. Man erfährt somit bei der bleibenden Rothfärbung die Menge des Aetznatrons, durch die Zerstörung der Rothfärbung die Menge des vorhandenen Carbonats.

**Phenolo-Phtaleinum**, Phenolphtalein ( $C_{20}H_{14}O_4$ ), eine hellgelbe, bei  $250^{\circ}$  schmelzende, in Kalilauge mit fuchsinrother Farbe lösliche, wie das Phenacetolin aus gleichen Mol. Phenol, Phtalsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure unter Erhitzen hergestellte Verbindung, welche mit Aetzkali zusammengesmolzen in Dioxybenzophenon und Benzoësäure übergeht. E. LUCK hat dieses Phenolphtalein als einen Indicator zum Titriren der Alkalien und Säuren erkannt. (Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI, 1877, S. 332 u. ff.)

Dieser Indicator ist in Wasser und in angesäuertem Wasser farblos löslich, geht aber bei Ueberschuss von Aetzkali in Dunkel-Purpurroth über. LUCK löst 1 Th. Phenolphtalein in 30 Th. 90-proc. Weingeist und setzt davon zu 100 cem der zu titirenden Flüssigkeit 1—2 Tropfen. Gewöhnlich löst man 1 Th. des Phenolphtaleins in 100 Th. verdünntem Weingeist, welche Lösung die Ph. Germ. II als *Solutio Phenolphtaleini* in die Reactivreihe aufgenommen hat.

Der Farbentübergang ist ein scharfer, kaum ein nancierter und die geringste Menge Alkali oder Säure erzeugt ein deutliches Roth oder Farblosigkeit. K. TUMSKY beurtheilt dieses Reagens als einen der Lackmuslösung nachstehenden Indicator und hält das Phenolphtaleinpapier für ganz unbrauchbar, weil die Reaction in Aetzammondämpfen und verdünnten Alkalicarbonatlösungen ausbleibe (chem. Centralbl. 1881, S. 26). BALLING erkannte diese Umstände von der richtigen Seite und stellt bei der volumetrischen Bestimmung vieler Metalle bei Anwendung von Alkalicarbonatlösungen als Titrirflüssigkeit die Forderung, dass die zu prüfende Flüssigkeit neutral sein müsse und Ammoniaksalze und Salze alkalischer Erden nicht gegenwärtig sein dürfen, weil erstere den Eintritt der Endreaction beeinträchtigen und das Verbrauchsquantum an Reactiv vermehren, sie auch mit Metallsalzen in Verbindung treten und in Lösung verbleiben. Da Bleicarbonat in Ammoniaksalzen etwas löslich ist, so müssen auch diese Salze fern bleiben, wenn es sich um die Bestimmung des Bleies handelt. BALLING giebt in der Chem. Ztg. 1881, Nr. 23 eine ausführliche Anweisung über die Verwendung des Phenolphtaleins als Indicator. Man soll die neutrale auf Metallgehalt zu prüfende Flüssigkeit auf 200—250 cem mit einem Metallgehalt von 0,2—0,3 g verdünnen, zum Kochen erhitzen, einige Tropfen der Indicatorlösung hinzusetzen und die Titrirflüssigkeit zufließen lassen, bis die über dem Niederschlage sich klärende Flüssigkeit eine dauernde blassrothe Farbe zeigt etc.

Wie VIELHABER (im Archiv d. Ph. 1878, 2. Hälfte, S. 410) bemerkt, ist Phenolphtalein nur da anwendbar, wo Bicarbonate nicht in Frage kommen, denn gegen diese ist es unempfindlich. Bei Reactionen auf und mit Carbonaten ist es also nicht verwendbar. Man vergl. auch S. 1244.

**Reagenspapier**, sehr empfindliches, mit Lackmus hergestellt. Zur Darstellung desselben giebt PELLET (Sucrerie Belge X, Nr. 2, chem. Centralbl. 1882, S. 232) folgende Anweisung: Eine klare wässrige Lackmuslösung wird mit Schwefelsäure so neutralisirt, dass sie weinroth erscheint und ein damit auf weissem Porcellan gemachter Strich eingetrocknet weder zwiebelroth noch blau, sondern weinroth erscheint, was durch Zusatz sowohl von der Lackmuslösung wie von Schwefelsäure zu erreichen ist. Mittelst eines Pinsels wird die Flüssigkeit auf geleimtes, weder saures noch alkalisches Papier aufgetragen. Zur Prüfung

auf Alkalinität oder Säure wird von der zu prüfenden Flüssigkeit ein Tröpfchen auf das trockne Reagenspapier gesetzt. Im ersteren Falle würde der betupfte Fleck blau, im anderen ziebelloth werden.

**Tropaeoline.** Hierunter versteht man eine Reihe gelber und orangerother Pigmente, welche der Einschiebung von Sulfogruppen in die Amidoazokörper und Oxyazokörper ihr Entstehen verdanken und in der Färberei viel Anwendung finden. Im Handel unterscheidet man sie nach den Nüancen durch Buchstaben Y (yellow) und O (orange). Tropäolin OO ist das Natriumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfosäure ( $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}$ ), durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure-Natrium auf Diphenylamin dargestellt.

**Tropäolin OO.** Dieses von O. WITT zuerst hergestellte Pigment empfiehlt W. v. MILLER (Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1878, S. 460) als Indicator in der Alkalimetrie. Es ist das im Handel mit OO sortirte Tropäolin, welches mit Säuren und auch Oxalsäure aus Gelb in Carmoisinroth übergeht und durch saure Salze, ferner durch Kohlensäure und Bicarbonate keine Veränderung erleidet. Hierin liegt sein Vorzug vor dem Lackmus, indem man statt der Natronlösung in der Alkalimetrie eine Normallösung von Natriumcarbonat anwenden kann. Ferner wird die gelbe Färbung des Tropäolins nur durch freie Säuren, nicht durch Metallsalzlösungen in Roth übergeführt, so dass man geringe Mengen beigemischter freier Säure dadurch zu erkennen vermag. Die gelbe Farbe wird durch Schwefelwasserstoff ebenfalls nicht verändert. Der zu titirenden Alkali-Flüssigkeit, circa 50ccm, setzt man 2ccm einer 0,05—0,1-proc. wässrigen Tropäolinlösung hinzu und lässt dann die Normalsäure zufließen, bis die gelbe Farbe plötzlich in gelbroth übergeht. Wärme darf nicht angewendet werden. Dieser Farbenwechsel ist ziemlich scharf begrenzt, denn ein weiterer Tropfen Normal-Säure verwandelt das Gelbroth schon in reines Roth.

**Tropäolin 000,** WITTE's, eignet sich nach CONRADIN zum Nachweise freien und an Kohlensäure gebundenen Alkalis, es wird aber in saurer Lösung gelb und in alkalischer Lösung roth.

**Tropäolin-Papier,** mit Tropäolinlösung getränktes und dann getrocknetes weisses Papier. Es soll nicht so scharf die Reaction einer Flüssigkeit erkennen lassen, wie Lackmuspapier.

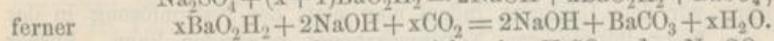
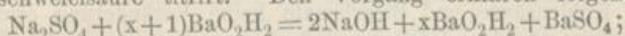
**Notizen zur Alkalimetrie.** L. SIEBOLD befolgt eine Methode, welche sich auf LIEBIG's Verfahren zur Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure mittelst Silbernitrat gründet. Verdünnte Lösungen der Alkalien oder Alkalicarbonate werden mit überschüssiger Blausäure versetzt und dann mit Normal-Silbernitratlösung bis zum Eintritt einer bleibenden Opalescenz titirt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN} + \text{AgNO}_3 = \text{KAgCN} + \text{KNO}_3 + \text{CO}_2$ . (Berichte d. d. chem. Ges. 1878, S. 1834.)

Als Titersubstanz für Normal-Alkali empfiehlt H. BORNTRÄGER den reinen Weinstein, erhalten durch Fällung aus conc. Kaliumacetatlösung mittelst concentrirter Weinsäurelösung, Auswaschen mit verdünntem Weingeist etc. 188,13g entsprechen 1000ccm Normal-Alkalilösung. Von STOHMANN wird für denselben Zweck das Kaliumtetraoxalat empfohlen (Chem. Ztg. 1881, S. 519).

**Titir-Lösung zur Bestimmung von Oxyden,** welche leicht Sauerstoff abgeben. Von TERREIL wird zu diesem Zwecke eine Ferrosulfatlösung vorge schlagen, deren Titer mittelst Kaliumpermanganats bestimmt wird. Es sollen 100g Ferrosulfat in Wasser gelöst, dann mit 200g conc. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt werden. Der zu untersuchende Körper soll sehr fein zertheilt sein. Man bringt davon 2—3 Decig. in eine Abdampf-

schale, welche 30, 40 bis 50ccm der Ferrosulfatlösung enthält, erwärmt unter Umrühren, verdünnt mit Wasser und bestimmt den verbliebenen Ferrogehalt. Die Differenz ergibt die Menge des desoxydirten Stoffes. 1 Th. Ferrioxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) entspricht 0,5994 Th.  $\text{MgO}_2$ ; 1,5114  $\text{BaO}_2$ ; 0,3035 HO; 2,1350  $\text{PbO}_2$ ; 1,0535 Co oder Ni; 0,3165 Cl der Hypochlorite. Treten Blei oder Baryt in der Probe auf, so ist ein Salzsäurezusatz erforderlich. Unlösliche Substanzen aus der Probe zu entfernen, ist nicht immer nothwendig. (Archiv d. Pharm. 1881, 2. Hälfte, S. 148, 149.)

Die alkalimetrische Bestimmung der Sulfate wird nach J. GROSSMANN (Chem News XLI, S. 114—116) in der Weise ausgeführt, dass man das Sulfat mit überschüssiger, aber bestimmter Menge Baryumhydroxyd vermischt, auf ein begrenztes Volumen bringt, schüttelt und absetzen lässt. Von der klaren Lösung wird die Hälfte gesondert, mit Kohlensäure behandelt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, nach dem Absetzen des Baryumcarbonats die Hälfte des Volumens mit Normalschwefelsäure titrirt. Den Vorgang erklären folgende Formeln:



Das Natriumhydroxyd, NaOH, entspricht also  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ein neues volumetrisches Verfahren, Sulfate im Wasser zu bestimmen, nach AUG. HOUSSEAU (Rep. d. Ph. 1878 Nr. 11). Dieses gekürzte Verfahren lässt sich auch für andere Reagentien einrichten. Zur Bestimmung der Sulfate erfordert es: 1. die Anwendung eines Tropfenzählers oder des Graviolumeters, in Stelle der graduirten Bürette, — 2. eine Bestimmung der Zeit der vollendeten chemischen Reaction, — 3. dazu noch die Substitution des theoretischen Aequivalents durch ein empirisches in dem relativen Verhalten zwischen Präcipitat und präcipitirendem Körper. — Die Methode bietet den Vortheil, nur 10ccm Wasser zur Prüfung zu verwenden. — 10ccm des Wassers werden in einen (12cm langen, 1,8cm weiten) Reagircylinder gegeben und mit 1 Tropfen Essigsäure sauer gemacht. Hierauf giebt man aus dem Tropfenzähler mit gefettetem Schnabel (welcher in 25 Tropfen einen ccm ausgiebt) 2, 4, 6, 8 oder 10 Tropfen einer titrirten Baryumchloridlösung, welche im Liter 30,5g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  enthält, hinzu. Hat sich nach Verlauf von 3 Minuten eine Trübung gebildet, filtrirt man durch ein genässtes einfaches oder doppeltes Filter, welches ungefähr 12ccm fasst. Das Filtrat, in einem Reagircylinder aufgefangen, versetzt man wiederum mit einem oder mehreren Tropfen der Baryumsalzlösung, wartet 3 Minuten und giesst, wenn eine Trübung eingetreten ist, durch dasselbe Filter. In dieser Weise fährt man fort, bis das Filtrat aufhört, mit dem Reagens nach Verlauf von 3 Minuten eine Trübung zu geben. Im Verlaufe von 30 Minuten könne man zwei solcher Analysen ausführen, auch lasse sich diese Methode auf die Bestimmung der Kalkerde und anderer Metalloxyde anwenden.

## Xanthium.

I. *Xanthium spinosum* LINN., eine als Unkraut wuchernde, im wärmeren Russland und in Deutschland, sowie in Gegenden des südlichen Europas einheimische Senecioidee, dem Tribus der Melampodineen angehörend.

Folia Xanthii spinosi sind von KOSTOFF und GRZYMALA als Prophylacticum gegen Hydrophobie empfohlen worden, sowohl innerlich zu 50,0—100,0 pro die, als auch äusserlich im Aufguss auf die Bisswunde. Von anderer Seite erklärte man dieses Medicament für unwirksam, es hat also das Schicksal aller