



BEITRÄGE

zur

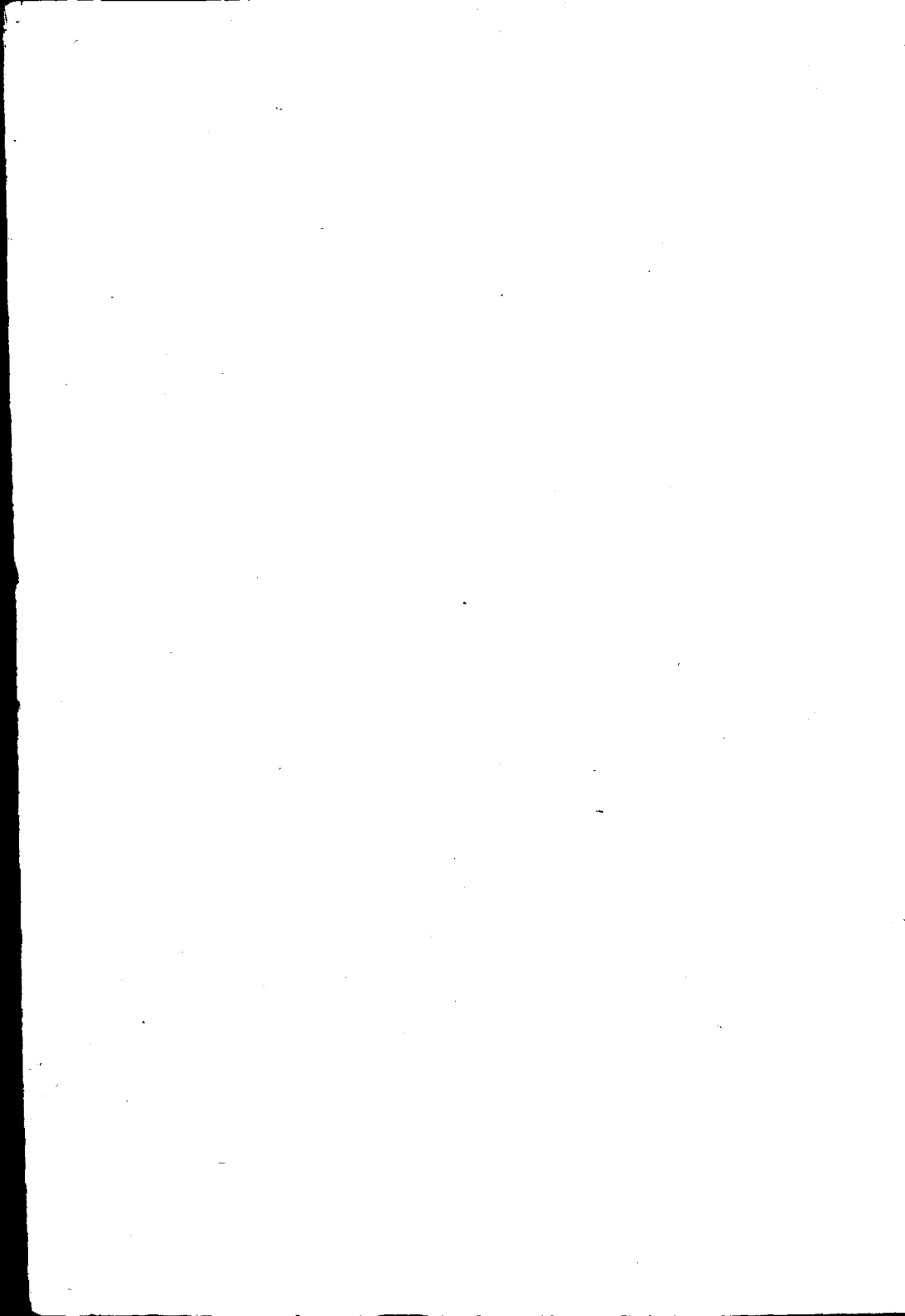
**Ermittelung einiger Hopfen-Surrogate
im Biere.**



Von

Wilhelm Meyke.





Beiträge

ZUR

Ermittelung einiger Hopfen-Surrogate im Biere.



INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines

MAGISTERS DER PHARMACIE

verfasst und mit Genehmigung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu **Dorpat**

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

VON

Wilhelm Meyke.



Ordentliche Opponenten:

Mag. E. Johannson. — Prof. Dr. Brunner. — Prof. Dr. Dragendorff.

LIBAU.

DRUCK VON V. NIEMANN'S BUCH- & STEINDRUCKEREI.

1878.



Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

Decan A. Schmidt.

Dorpat, den 14. December 1877.

Nr. 368.

Meiner Mutter

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

gewidmet.

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

Es giebt wol kaum ein Nahrungsmittel von dem man heutzutage sagen darf: es komme stets echt, nie gefälscht zur Consumption. Ja. ich erinnere mich dessen sehr genau, vor einigen Jahren in einem belletristischen Journale gelesen zu haben, dass sogar Eier einer Fälschung unterliegen. Vor c. 8 oder 10 Jahren traf in Hamburg aus Amerika kommend ein Schiff ein, welches neben echten Schinken, auch solche aus beschwertem Holze bestehend, mit einem Fleisch- und Hautüberzuge versehen, mit sich führte. Dergleichen Beispiele liessen sich viele anführen.

Unterliegen die Nahrungsstoffe schon einem solchen Unfug, in welch' höherem Grade dürften die Genussmittel, welche weniger ihrer Nährkraft, als wegen anderer Eigenschaften zur Anwendung kommen, nicht einem solchen erliegen? Nur zu leicht tritt der Versucher an den in soliden Grundsätzen nicht sattelfesten Producenten solcher Nahrungs- und Genussmittel heran und — die Gewinnsucht führt ihn auf Abwege.

Lohnend und wichtig ist deshalb eine Arbeit, die es sich zur Aufgabe stellt, Mittel aufzufinden, durch welche es nicht schwer, kostspielig und sehr zeitraubend ist, Fälschungen der Nahrungs- und Genussmittel aufzudecken.

Wol kein Gewerbe wird von der Presse so angefeindet wie die Bierbrauerei. Eine Menge belletristischer und naturwissenschaftlicher Journale hat Artikel aufzuweisen, welche über Bierfälschung handeln. Selbst in Bayern — dem Bierlande per eminentiam — kann man, wie Wittstein¹⁾ sich vernehmen lässt, von Leuten, die sich recht weise dünken, die Aeusserung hören: seitdem die Brauer angefangen hätten, chemische Kenntnisse zu erwerben, um diese bei ihrem Geschäfte zu verwerthen, ginge es mit der Qualität des Bieres immermehr bergab. Ob das Bier wirklich so häufig, wie es angenommen wird, gefälscht vom Brauer geliefert wird, möge dahin gestellt sein. Es scheint mir hier nicht am Orte zu sein, für oder gegen diese Anfeindungen zu streiten.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 3 Pr. 6 Bd. pag. 25.

Ein verbreitetes Gerücht war es, welches mir die Veranlassung gab, gegen Ende des vorigen Jahres einige hiesige Biersorten zu untersuchen, wobei ich weniger auf den Gehalt an Alcohol etc. als auf die in denselben vielleicht enthaltenen Hopfen-Surrogate ein besonderes Gewicht legte. Gleichzeitig stellte ich vergleichende Untersuchungen mit den verschiedenen Bitterstoffen etc. an und fand, dass, trotz der vielen Arbeiten, die über dieselben erschienen, ich ein Feld betreten, welches viel Unkraut wuchern lässt und einer Lichtung bedürftig ist.

Freudig vernahm ich den Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Dragendorff das betretene Feld weiter zu bebauen und die Ergebnisse meiner Untersuchungen zu einer Inaugural-Dissertation auszunutzen. Zur Aufgabe wurde es mir, nach erneuerter Prüfung der bisher hier aufgefundenen Untersuchungsmethoden nachzuweisen, ob die verschiedenen Bitterstoffe durch den Gährungsprocess eine Zersetzung erleiden und weitere Reactionen für dieselben ausfindig zu machen.

Wie weit ich diese Aufgabe gelöst, wie weit ich sie zu lösen vermochte, besagt der specielle Theil dieser Abhandlung.

Bevor ich die gewonnenen Resultate der Oeffentlichkeit übergebe, ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Dragendorff für die vielfache Anregung und lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen innigsten Dank abzustatten.

Zu fernerem Danke bin ich noch dem Herrn Mag. E. Johanson verpflichtet, der mir in freundlichster Weise verschiedene Werke seiner Bibliothek zur Benutzung gegeben und manchen guten Rath ertheilt hat.

Schliesslich kann ich es nicht umhin, dem Herrn Brauer Georgensohn für die Freundlichkeit, mir bei der Bereitung der verschiedenen Biersorten behülflich gewesen zu sein, sowie auch der hiesigen Rech'schen Brauerei für die Liberalität, mit der sie mir die fertige Würze und den Hopfen zur Verfügung stellte, meinen besten Dank zu sagen. Zu wünschen wäre es, dass alle Geschäfte, die mit Nahrungs- und Genussmittel in grösserem Massstabe Handel treiben, dem Beispiele der erwähnten Brauerei folgen möchten.

Aehnlich, wie es in den Brauereien wol geschehen mag, stellte ich die zur Untersuchung bestimmten gefälschten Biere dar.

Eine bestimmte Quantität fertiger Würze, aus der hiesigen Reich'schen Brauerei bezogen nach der Decoctions-Methode (Dickmaischkochen) dargestellt, wurde bis zum Sieden erhitzt. Nachdem dieser Zeitpunkt eingetreten, wurde die schon vorher abgewogene Menge Hopfen sowie eventuell das betreffende Surrogat der kochenden Würze hinzugethan und das Gemenge unter anhaltendem Rühren noch so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe eine voluminöse und rasche Abscheidung der Eiweissstoffe erkennen liess und die Farbe der Würze eine weingelbe geworden. Hiernach wurde die Flüssigkeit durch ein Sieb abgeseiht und in flachen Gefässen unter Anwendung von kaltem Wasser und Eis möglichst schnell auf eine niedrigere Temperatur (4—6° C.) gebracht, nochmals, durch Leinwand, colirt, auf 12° Ball. verdünnt, durch sogenanntes „nasses Anstellen“ mit der erforderlichen Menge Unterhefe (c. 30 Cc. auf 4 Liter Würze) versetzt und in Glasgefässen in einen Keller, dessen Temperatur 8—10° C. betrug, fortgestellt.

Die Hauptgärung verlief unter den gewöhnlichen Erscheinungen. Nach c. 10 Stunden, vom Anstellen der Würze ab gerechnet, gab sich die beginnende Zersetzung der Glycose durch Kohlensäure-Bläschen zu erkennen. Allmählig bildete sich auf der Oberfläche der gärenden Würze eine weisse, bittere Schaumdecke, welche nach weiteren 10—12 Stunden sich hoch empor gehoben und ein zerklüftetes und bizar geformtes Ansehen angenommen hatte. Um der Luft den Zutritt zu verschaffen, was allerdings nicht unbedingt nothwendig war, wurde die Schaumdecke, die sog. „Kräusen“, abgenommen. Bekanntlich kommt dem Hopfenharze die Eigenschaft zu, in zuckerhaltigen Flüssigkeiten löslicher zu sein, als in verdünnt alkoholhaltigen und schied sich daher dieses in den weiteren Stadien der Gärung als eine braune, bittere, klebrige Masse in Form eines Ueberzuges auf der Oberfläche der Würze ab.

Täglich wurde die Temperatur des Kellers, die der Würze und der scheinbare Attenuationsgrad festgestellt. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind aus beigefügter Tabelle ersichtlich.

Zeit der Beobachtung.		Temperat. des Gährkellers; (nach Cels.)	Temperat. der gährenden Würze; (nach Cels.)	Gefätschte Biere mit:					
Tag.	Stunde.			Würze Malz-extract.	Normales Bier. (80 Gr. Hopfen auf 4 Lit. Würze.)	Kokkeiskörnern (32 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Zeilloosen-samen (16 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Quassia (4 Gr. auf 16 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Porsch. (16 Gr. auf 4 Lit. Würze.)
Attenuationsgrade nach Balling'schen Saccharometer-Procenten.									
9. Juni.	9 U morgens	80	90	11,5	11,5	10,5	11,5	11,5	11,5
10.	9 "	80	8,80	10,5	10,5	10	10,5	10,5	10,5
11.	8 "	80	8,80	9,5	10	8	9	8,5	9
12.	9 "	8,50	9,40	7	7,5	6,5	7,5	7	7,5
13.	9 "	8,30	90	6,3	6,5	5,5	6,4	6,75	6,5

Zeit der Beobachtung.		Temperat. des Gährkellers; (nach Cels.)	Temperat. der gährenden Würze; (nach Cels.)	Gefätschte Biere mit.							
Tag.	Stunde.			Wermuth. (16 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Dreiblatt. (16 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Aloe. (6,8 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Gentiana. (24 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Coloquinthen (4 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Zeitlosen-samen. (32 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Kokkelskör-neru. (64 Gr. auf 4 Lit. Würze.)	Attenuationsgrade nach Balling'schen Saccharometer-Procenten.
Aug. 20.	9 U. morgens	120	13,20	10	10	9,2	10,2	10	9,6	8,6	
21.	9 "	11,20	120	7,4	7,6	7,2	7,6	7,2	7,1	6,8	
22.	9 "	110	11,60	5,6	6	5,4	6	6	5,4	5	
23.	9 "	11,30	120	5	4,9	4,8	5,3	4,8	5	4,5	

Die Tabelle zeigt, dass die mit Kockelskörnern gefälschten Biere am schnellsten vergohren, und dürfte es daher vielleicht angenommen werden, dass der Zusatz dieses Hopfen-Surrogates gleichfalls als Corrigenes der schlecht arbeitenden Hefe geschieht. Trotzdem zu den verschiedenen Biersorten dieselbe Hefe angewendet wurde, liess die vom erwähnten vergohrenen Biere, im Vergleich zu den übrigen, eine andere Form der Zellen erkennen. Der Zukunft bleibt es vorbehalten, weitere Untersuchungen über diese Erscheinungen anzustellen.

Nach Beendigung der Hauptgährung wurde das Jung-Bier von der obenaufschwimmenden Harzdecke und der abgesetzten Hefe möglichst getrennt und in Glasflaschen, welche, zur Absperrung der atmosphärischen Luft und zum Entweichen der Kohlensäure, mit einem Wasserverschluss versehen waren, in den Eiskeller, dessen Temperatur 4—5° C. betrug, zur Nachgährung fortgestellt.

Während der Nachgährung erfährt das Bier bekanntlich L eine Reihe von Geschmacksveränderungen und es ist die Aufgabe des Brauers, das Bier in dem Geschmacks-Stadium zu verzapfen, welches der Zunge des Consumenten am meisten zusagt. Da es mir nicht darauf ankommen konnte einen feinen und lieblichen Geschmack zu erzielen, so zog ich das nun schon fertige Bier nach 3½—4 wöchentlicher Nachgährung auf Flaschen ab.

Einen Theil jeder der verschiedenen Biersorten verarbeitete ich sogleich, während der übrige, wohlverkorkt, zu etwaigen Controle-Versuchen im Eiskeller aufbewahrt wurde.

Als Wegweiser zur Auffindung der Bitterstoffe bediente ich mich sowol der zuerst von Prof. Dragendorff vorgeschlagenen, von Inndzill¹⁾ befolgten Methode, durch welche bekanntlich eine bessere Abscheidung der meisten Hopfen-Surrogate erzielt wird, als durch die von Kubiaky²⁾ zuerst in Anwendung gezogene, ebenso wie auch einer andern ähnlichen.

Erstere Methode war folgende.

1) Inndzill. „Ueber die Ermittlung einiger Bitterstoffe im Biere;“ Inaugural-Dissertation. Dorpat, 1873. Ferner vergl. Arch. der Pharm. 3 R. IV. Bd. pag 293 ff.

2) Kubiaky. „Beiträge zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere.“ Inaugural-Dissert. Dorpat, 1873.

Das zu untersuchende Bier (1—2 Lit.) wurde zur Entfernung der gelösten Kohlensäure kurze Zeit auf dem Dampfbade erhitzt und noch warm so lange mit basischem Bleiacetat versetzt, als durch dasselbe noch ein Niederschlag hervorgerufen wurde. Letzterer wurde sofort abfiltrirt, und das in der Flüssigkeit enthaltene Blei durch die gerade nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure herausgefällt. Zu empfehlen ist es, der Flüssigkeit vor dem Fällen mit verdünnter Schwefelsäure c. 40 Tropfen einer Gelatine-Lösung (1:20) hinzuzusetzen, wodurch eine voluminösere Abscheidung des Bleisulfats erzielt wird. Das jetzt erhaltene Filtrat wurde nachdem der grösste Theil der freien Säure durch Ammoniakflüssigkeit abgestumpft, auf dem Wasserbade bis zur nahen Syrupconsistenz verdunstet und nach dem Erkalten, die wieder angesäuerte Flüssigkeit mit Petroleumäther, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt.

Zur Wiedergewinnung letzterer Lösungsmittel wurde der grösste Theil derselben von den Ausschüttelungen abdestillirt und dann die Destillations-Rückstände in parallelwandigen, sog. Krystallisations-Gläsern bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Die harzähnlichen Massen wurden hierauf mit Wasser ausgekocht und nach dem Erkalten die wässrigen Lösungen filtrirt. Letztere waren zur Untersuchung auf die betreffenden Hopfen-Surrogate meist genügend vorbereitet; sie wurden theils zur Prüfung mittelst conc. Schwefelsäure, conc. Salpetersäure, Salzsäure conc. Schwefelsäure¹⁾ und Zucker und Fröhde's Reagens, auf einige Uhrgläser vertheilt und hier verdunstet, theils, ohne jegliche weitere Verarbeitung, mit den verschiedenen Reagentien geprüft.

Bestätigen kann ich die Angabe Prof. Dragendorffs und Inndzills, dass die vom Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeiten der gefälschten Biere bitter schmeckten. Bemerken möchte ich hierbei aber, dass es durchaus nothwendig, die Flüssigkeiten möglichst warm zu fällen und dann sogleich zu filtriren, ausserdem bei letzterer Operation die atmosphärische Luft, durch Bedeckung der Trichter mittelst Glasplatten, abzuhalten. Bei Verarbeitung eines normalen Bieres, welches nach der warmen Fällung mit verd. Schwefelsäure keine Bitterkeit erken-

¹⁾ Die Säuren, die ich zu meinen Untersuchungen benutzte, zeigten folgende spec. Gew.: conc. H_2SO_4 1,86, conc. HNO_3 1,4, HCl 1,195.

nen liess, beobachtete Prof. Dragendorff, dass die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen und demnächstigen Abfiltriren des Bleiniederschlags eine solche angenommen hatte. Es ist daher wol anzunehmen, dass die normalen Bier-Bestandtheile, welche durch basisches Bleiacetat gefällt werden, durch die Kohlensäure der Luft aus der Bleiverbindung wieder freigemacht werden.

Da ich bei der Untersuchung mittelst dieser Methode auf verschiedene Widerwärtigkeiten stiess, versuchte ich, durch eine kleine Modification, derselben Abhilfe zu verschaffen. Störend traten mir die sich häufig nicht abscheiden wollenden gelatinösen Ausschüttelungen entgegen; ferner die harzähnlichen Bestandtheile des Hopfens, welche durch basisches Bleiacetat nicht gefällt, die Reactionen verdecken.

Erstere Störung glaubte ich dem Dextrin zuschreiben zu müssen. weshalb ich, wie schon Prof. Dragendorff bei seiner Untersuchung eines Bieres auf Zeitlose, dasselbe durch starken Alcohol herausfällte. In der That, es gelang: die Ausschüttelungen schieden sich besser ab, liessen sich meist, ohne grösseren Zeitverlust vom Bierauszuge²⁾ trennen. Mit dem Dextrin etc. waren jedoch die oben erwähnten Hopfen-Bestandtheile nicht beseitigt, und sann ich daher auf ein anderes Mittel auch diese gleichzeitig zu entfernen.

Köhler¹⁾ empfiehlt zur Ermittlung des Pikrotoxius im Biere, letzteres mit Ammoniak und Bleiessig zu behandeln. Die Petroleumäther-, Benzin- und Chloroform-Ausschüttelungen eines nach dieser Methode verarbeiteten Hopfen-Auszuges hinterliessen beim Verdunsten kaum nennenswerthe Rückstände, ebenso die eines normalen Bieres. Ich hoffte daher in ammoniakhaltigem Bleiessig ein Mittel gefunden zu haben, welches eine reinere und bessere Abscheidung der Bitterstoffe etc. zu Wege bringt.

Ich verarbeitete demnach zuerst die wässrigen Auszüge der Hopfen-Surrogate, die in denselben Verhältniss, wie die Biere dargestellt, bereitet worden, nach folgendem Verfahren.

¹⁾ Die Herbstzeitlose im Biere. Frankfurt 1877 pag. 13.

²⁾ So will ich das für die Ausschüttelungen vorbereitete Bier nennen.

¹⁾ Pharm. Zeitschrift für Russl. Jahrg. VIII 1868, pag. 522 ff.

Die auf ungefähr $\frac{1}{3}$ eingeeengten Auszüge wurden solange mit Ammoniak und Bleiessig versetzt, als durch diese Fällungsmittel noch ein Niederschlag entstand. Die weitere Behandlung geschah nach der vorhin erwähnten Methode mit der kleinen Abweichung, dass die Flüssigkeit vor dem Zusatz der verdünnten Schwefelsäure zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Ammoniaks einige Zeit erhitzt und hiernach erst das Blei beseitigt wurde; ferner, dass ein weiteres Verdunsten meist nicht vorgenommen wurde.

Da es sich herausstellte, dass die Bitterstoffe etc. der meisten Hopfen-Surrogate sich in den Ausschüttelungen wiederfinden liessen, verarbeitete ich auch die Biere nach dieser Methode und ist es mir durch dieselbe gelungen, die Bestandtheile, welche bei der Untersuchung hauptsächlich in Betracht kommen, reiner in den Ausschüttelungs-Rückständen zu erhalten.

Nicht anwendbar ist sowohl erstere, als auch letztere Methode zur Nachweisung der wirksamen Bestandtheile der Aloë und des Gentianabitters im Biere. Zur Auffindung dieser Surrogate habe ich mich anderer Verfahren bedient, die weiter unten Erwähnung finden sollen.

Von bitteren Drogen habe ich nur solche in meine Untersuchungsreihe aufgenommen, von welchen erwartet werden kann, dass sie, wenn Verfälschung beabsichtigt wird, vorzugsweise in den Brauereien Anwendung finden. Es sind die folgenden: Wermuth, Dreiblatt, Quassia, Kokkelskörner, Porsch, Zeitlosensamen, Coloquinten, Aloë und Enzianwurzel.

Nach diesen kurzen Bemerkungen über die Vorarbeiten und den Untersuchungsgang, sei es mir gestattet, sogleich auf die Beschreibung meiner Resultate überzugehen. Diese werde ich für jede der Fälschungen gesondert geben, die Beobachtungen über das Verhalten der vergohrenen Würze, des Hopfenauszuges und des normalen Bieres jedoch erst vorausschicken.

Vergohrene und abgelagerte Würze.

Dieselben wurden nach beiden Methoden¹⁾ verarbeitet. Zu jeder Untersuchung wurde 1 Lit. genommen.

¹⁾ Der Kürze halber, will ich erstere Methode, Meth. A, während die andere, die modificirte, Meth. B nennen.



Methode A.

Der Rückstand der Petroleumäther-Ausschüttelung war ziemlich unbedeutend, schmeckte etwas bitter und roch nach Fusel. Durch conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker²⁾ und conc. HNO_3 wurden dieselben nur stark gebräunt, Salzsäure löste ihn bei schwachem Erwärmen unter Gelbfärbung. Die wässrige Lösung des Rückstandes³⁾ gab mit den verschiedenen Alcaloid-Reagentien und anderen Prüfungsmitteln keine Reactionen.

Der Rückstand der Benzin-Ausschüttelung war bedeutender als der vorige, schmeckte ebenfalls etwas bitter und roch auch nach Fusel, doch trat dieser mehr zurück als bei jenem Rückstande. Conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, conc. Salpetersäure und Salzsäure riefen keine charakteristische Erscheinungen hervor. Die Alcoloid-Reagentien: Kaliumcadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Brombromkalium, Kaliumwismuthjodid, Pikrinsäure verursachten keine Fällungen, Phosphormolybdänsäure bewirkte anfangs keine Reaction, nach einigem Stehen schied sich in dem Gemische ein Niederschlag ab. Goldchlorid fällte nicht, wurde auch nicht reducirt, welch' letztere Reaction aber wol beim Erhitzen der Flüssigkeit eintrat. Mittelst der übrigen Reagentien, als: Eisenchlorid, salp. Quecksilberoxydul, Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleiessig, neutr. Bleiacetat und Gerbsäure erhielt ich durchweg keine Reactionen.

Die Chloroform-Ausschüttelung hinterliess einen ziemlich unbedeutenden, kaum bitter schmeckenden, fast geruchlosen Rückstand, welcher sich gegen conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Fröhde's Reagens, Salzsäure und Salpetersäure wie der Benzin-Rückstand verhielt. Goldchlorid wurde beim Erwärmen stark reducirt, Brombromkalium, Phosphormolybdänsäure und Jodjodkalium verursachten deutliche Fällungen. Weitere Reactionen wurden nicht erhalten.

²⁾ Die zu prüfenden Rückstände wurden mit der 3–4fachen Menge Zucker innigst gemischt und mit einem Tropfen Schwefelsäure durchfeuchtet.

³⁾ Die wässrige Lösung jeglichen Ausschüttelungs-Rückstandes wurde, wie schon oben angegeben, erst nach vollständigem Erkalten filtrirt und vor der Prüfung, wo es thunlich, mittelst verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Methode B.

Der Petroleumäther-Rückstand war um ein Bedeutendes geringer als der nach voriger Methode erhaltene, roch auch nach Fusel, schmeckte etwas bitter und färbte sich mit conc. H_2SO_4 , Schwefelsäure und Zucker und Salpetersäure gelb, während Salzsäure ihn beinahe farblos löste.

Der Benzinrückstand, höchst unbedeutend, liess einen Fuselgeruch kaum erkennen. Conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salpetersäure und Salzsäure bewirkten nur Gelbfärbungen; die Alcaloïdreagentien, mit Ausnahme der Phosphormolybdänsäure, welche nach einiger Zeit eine Fällung hervorrief, verursachten keine Reactionen, ebenso auch die anderen Reagentien.

Der äusserst geringe Rückstand der Chloroformausschüttelung gab allein nur mit Phosphormolybdänsäure eine Reaction. Das Verhalten desselben gegen Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Fröhde's Reagens und Salzsäure war ein eben solches wie das des Benzinrückstandes.

Wie aus diesen Resultaten zu ersehen, wird bei Verarbeitung der Würze nach Meth. A durch die freie Essigsäure ein Bestandtheil der Würze in Lösung gehalten, welcher Goldchlorid in der Wärme reducirt, Phosphormolybdänsäure fällt und sich in beiden ersteren Ausschüttelungsflüssigkeiten wiederfinden lässt. Im Chloroformrückstande finden wir ferner einen, der durch Brombromkalium, Jodjodkalium gefällt wird und ebenso, wie jener, Goldchlorid in der Wärme reducirt.

Wird nach Meth. B die Würze verarbeitet, so lässt sich in den Ausschüttelungsrückständen nur ein Bestandtheil derselben erkennen, (abgesehen von dem Fusel) welcher durch Phosphormolybdänsäure gefällt wird und sich mit den Säuren gelb bis gelblich braun färbt.

Untersuchung des Hopfen-Auszuges.

Nach Methode A.

Petroleumäther hinterliess einen äusserst minimen Rückstand, welcher von conc. Salzsäure beim Erwärmen fast farblos gelöst wurde und sich mit conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salpetersäure, Fröhde's Reagens nur

unbedeutend bräunte. Mit den Alcaloidreagentien die Lösung geprüft, erhielt ich nur durch Phosphormolybdänsäure eine geringe Fällung.

Der bedeutendere, etwas bittere Rückstand der Benzin-ausschüttelung färbte sich mit Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salpetersäure und Fröhde's Reagens bräunlich, mit Salzsäure gelb. Die Trübung, welche Gerbsäure der wässrigen Lösung hinzugesetzt, hervorrufen soll, konnte ich nicht beobachten und rührt dieses wol daher, dass ich die Auszüge, nach dem Erkalten filtrirte. Ammon. Silberlösung, Silbernitrat, kalische Kupferlösung, Goldchlorid wurden nicht reducirt; die Alcaloidreagentien bewirkten keine Reactionen.

Etwas reichlicher als voriger war der Chloroformrückstand. Gegen conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salpetersäure und Salzsäure verhielt er sich wie der Benzinrückstand. Basisches Bleiacetat rief eine Trübung hervor, Goldchlorid wurde allmählig reducirt, Silbernitrat verursachte eine Fällung, welche jedoch sich erst nach längerem Stehen einfand. Fernere Reactionen erhielt ich mit Jodjodkalium, Brombromkalium, salp. Quecksilberoxydul. Alle diese Reactionen weisen auf ein Vorhandensein des Hopfenbitters in dem Chloroformrückstande hin.

Als ich nach Meth. B den Auszug behandelte, hinterliessen die Ausschüttelungen bedeutend geringere Rückstände als die nach Meth. A erhaltenen. Durch conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Fröhde's Reagens, Salpetersäure und Salzsäure wurden dieselben gelblich oder gelbbraunlich gefärbt.

Die Lösung des Chloroformrückstandes, welche keine Bitterkeit erkennen liess, gab keine Reactionen.

Zur Prüfung des Hopfenbitters fällte ich einen Auszug mittelst Bleiacetat, zerlegte den Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, filtrirte die Flüssigkeit ab und wusch das Bleisulfid mit kochendem Alcohol aus. Die erhaltene Lösung des Bitterstoffs (Gerbsäure enthaltend) brachte ich durch Verdunsten auf ein kleineres Valumen und schüttelte sie, nach völligem Erkalten, mit Chloroform aus. Der braune Ausschüttelungs-Rückstand löste sich vollständig im Wasser auf, welche Lösung beim Schütteln stark schäumte.

Nach Enders¹⁾ kommen diesem Bitterstoffe folgende Eigenschaften zu: die wässrige Lösung desselben ist fällbar durch Bleiessig, nicht aber durch Gerbsäure, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid.

Nicht übereinstimmend mit Enders, habe ich gefunden, dass sich der Bitterstoff gegen die verschiedenen Reagentien wie folgt verhält: Kaliumwismuthjodid, Sublimat, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure fallen nicht, wol aber neutrales und basisches Bleiacetat, Kupfersulfat, salp. Quecksilberoxydul, Brombromkalium, Eisenchlorid²⁾ und Tannin³⁾. Goldchlorid wurde in der Wärme reducirt, ebenso auch ammon. Silberlösung, während Silbernitrat nur eine Fällung hervorrief; kalische Kupferlösung wurde nicht reducirt.

Der, nicht durch neutrales Bleiacetat, wol aber durch Ammoniak und Bleiessig, fällbare Bestandtheil des Hopfens verhält sich dem Hopfenbitter ganz ähnlich und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass er die kalische Kupferlösung reducirt.

Untersuchung des normalen Bieres.

Auf 4 Lit. Würze wurden 80 Gr. Hopfen und c. 30 Cc. Hefe genommen.

Der grosse Zusatz an Hopfen, der mehr als das doppelte des Gewichts übersteigt, wie er in den hiesigen Brauereien zur Anwendung kommt, geschah nur deshalb, um die Schwierigkeiten, die der Hopfen bei den Bier-Untersuchungen bietet, deutlicher hervortreten zu lassen.

Zunächst wurde das Bier nach Meth. A verarbeitet.

Petroleumäther hatte dem Bierauszuge nur Fusel entzogen. Der Rückstand dieser Ausschüttelung war ziemlich gering, schmeckte nur unbedeutend bitter und färbte sich mit conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salpetersäure,

¹⁾ Archiv der Pharm. 2 R. 135 Bd. pag 209 ff.

²⁾ Sollte die Fällung mittelst Eisenchlorid etwa der Hopfengerbsäure zuzuschreiben sein, von der vielleicht geringe Mengen in das Chloroform übergegangen? — Das aus der Sammlung des pharmaceutischen Instituts entnommene Hopfenbitter gab ebenfalls diese Reaction

³⁾ Auch Kubicky (Beiträge zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere, pag 5) hat diese Reaction beobachtet.

Fröhde's Reagens und Salzsäure nur gelb oder gelbbraunlich. Eisenchlorid, salpetersaur. Quecksilberoxydul, Kaliumquecksilberjodid und Phosphormolybdänsäure verursachten deutliche Fällungen, während Brombromkalium nur eine schwache Trübung hervorrief. Goldchlorid wurde reducirt, durch salpet. Silberoxyd die Lösung beim Erwärmen ziemlich stark gebräunt, eine Reduction konnte nicht beobachtet werden.

Durch den Petroleumäther wird aus dem Biere ein Bestandtheil aufgenommen, welchen ich weder bei der Verarbeitung der Würze, noch des Hopfens gefunden. Es ist daher wol anzunehmen, dass derselbe erst bei der Gährung der Bierwürze entstanden und vielleicht das Bieralcoloid Lerner's ist, obwol die Reactionen mit diesem nicht völlig übereinstimmen. Lerner¹⁾ giebt über das Verhalten dieses Körpers folgendes an: Phosphormolybdänsäure, Kaliumbiodid, Quecksilberchlorid. Platinchlorid, salp. Palladiumoxydul und Goldchlorid fällen dasselbe, reine und kohlen saure Alcalien verändern es nicht. Ich wundere mich nur, dass Inndzill auf diesen Körper nicht gestossen, da derselbe sich in jeder Petroleum-Ausschüttelung eines jeglichen nach dieser Methode verarbeiteten Bieres finden lässt. Dürfte hier vielleicht ein verschiedenes Brauverfahren in Betracht gezogen werden, oder rührt es etwa daher, dass ich mich, zum Füllen der normalen Bierbestandtheile, des officinellen Bleiessigs bediente, während Inndzill zu diesem Zwecke eine concentrirtere Lösung des basisch. Bleiacetats benutzte?

Der Rückstand der Benzinausschüttelung war ziemlich bedeutend. schmeckte bitter und roch ebenfalls nach Fusel. Gegen conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salzsäure, Fröhde's Reagens und Salpetersäure verhielt er sich wie der vorige. Jodjodkalium bewirkte sofort eine Fällung, Phosphormolybdänsäure eine solche erst nach einigem Stehen, Brombromkalium eine schwache, jedoch deutliche Trübung, Goldchlorid gab keine Reaction.

Der Chloroformrückstand schmeckte kaum bitter und zeigte gegen die verschiedenen Reagentien ein ähnliches Verhalten wie der Benzinrückstand. Die Fällung durch Jodjodkalium trat erst nach einiger Zeit ein.

¹⁾ Dinglers polytechnisch. Journal IV R. Bd. 34. 1867; pag 159.

Die Resultate, welche ich beim Verarbeiten des Bieres nach Meth. B erhalten, sind befriedigender und darf ich mich daher bei der Aufzählung und Beschreibung derselben kürzer fassen.

Die Rückstände der Ausschüttelungen waren höchst unbedeutend, empfindliche Zungen konnten eine Bitterkeit kaum nachweisen. Sie besaßen mit Ausnahme der der Petroleumätherausschüttelung, welche einen schwachen Fuselgeruch zu erkennen gaben, keinen Geruch. Conc. Schwefelsäure, Salpetersäure, Fröhde's Reagens, wie auch Schwefelsäure und Zucker färbten sie nur gelb; Salzsäure löste sie, erst beim Erwärmen, fast farblos auf. Die anderen Reagentien bewirkten durchweg keine Reactionen.

Da es mir von Wichtigkeit schien auch das Verhalten eines stark sauer gewordenen normalen Bieres kennen zu lernen, liess ich zu diesem Versuche c. 2 Lit. Bier, aus der hiesigen Rech'schen Brauerei bezogen, von dem ich mich vorhin überzeugt, dass es keine fremde Beimengungen enthielt, einige Tage offen stehen. Geruch und Geschmack waren deutlich sauer, als ich das Bier nach beiden Methoden verarbeitete.

Die Ausschüttelungs-Rückstände verhielten sich ähnlich denen, die dem nicht sauer gewordenen Biere entstammten: Goldchlorid wurde durchweg von allen reducirt, Silbernitrat von sämtlichen entweder stark gebräunt, oder theilweise reducirt. Weitere Abweichungen konnte ich nicht beobachten.

Somit ist es vielleicht möglich, auch in stark sauren untergährigen Decoctions-Bieren Fälschungen nachzuweisen, nur wird es dann nothwendig sein, Goldchlorid und Silbernitrat aus der Reihe der Reagentien, die zur Bestätigung der Anwesenheit von Hopfen-Surrogaten dienen, zu streichen.

Untersuchung des Dreiblatt-Auszuges und des mit diesem Kraute gefälschten Bieres.

Dass diese Fälschung wirklich in Bieren angetroffen wird, bestätigt Haffstedt¹⁾.

¹⁾ Upsala Läkarefören. Förhandl. Bd. 7. H. 4, pag 431, 1872. Neues Jahrbuch der Pharm. Bd. 38, pag 245.

Bei der Untersuchung von 5 Biersorten hat Haffstedt nur 2 frei von fremden Bitterstoffen gefunden. In einem bayrischen Biere von Upsala fand sich Absynthin, im Porter von Stockholm Quassin und im Ale von Stockholm Menyanthin.

Der in dem Bitterklee enthaltene Bitterstoff ist das Menyanthin, welchem folgende Eigenschaften zukommen. Nach Enders¹⁾ ist es fast unlöslich in kaltem, löslich in vielem heissen Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in Aether; es reducirt die ammoniakal. Silberlösung in der Wärme, giebt mit conc. Schwefelsäure beim Stehen eine violettrothe Färbung, wird durch Bleiessig nicht gefällt, wol aber leicht und vollständig durch Gerbsäure. Diese Eigenschaften stimmen mit denen von Kromayer²⁾ angegebenen überein. Letzterer führt noch weitere Eigenthümlichkeiten des Menyanthins an: beim Verdünnen der Lösung desselben in conc. Schwefelsäure scheiden sich dicke, graue Flocken aus; conc. Salpetersäure löst es mit gelblicher Farbe, beim Erwärmen scheidet sich ein bräunlicher Körper ab; conc. Salzsäure löst es farblos, beim Kochen bräunt sich die Lösung und trübt sich bald darauf. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure spaltet sich das Menyanthin in Menyanthol und gährungsfähigem Zucker.

Untersuchung des Auszuges.

Uebereinstimmend mit Jundzill³⁾ fand ich, dass der Auszug nach der Bleibehandlung sich wie folgt verhält. Petroleumäther hatte eine äusserst minime Menge eines nicht bitter schmeckenden Bestandtheiles aufgenommen, der sich in conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gelbbraunlich, in Salpetersäure gelblich und in Salzsäure kaum löste.

Der ziemlich bittere, reichlichere Benzinrückstand gab mit Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Salzsäure, Fröhde's Reagens und Salpetersäure keine charakteristischen Reactionen. Ammoniak. Silberlösung wurde reducirt, Tannin bewirkte eine schwache Fällung, ebenso bas. Bleiacetat. Gold-

1) Archiv der Pharm. 2 R. 135 Bd. pag 209.

2) Kromayer. Die Bitterstoffe und kratzend schmeckenden Substanzen des Pflanzenreichs, pag 28 und ff.

3) L. c. pag. 26.

chlorid, der filtrirten wässrigen Lösung hinzugesetzt, rief nur eine Fällung hervor, wurde aber in der Wärme nicht reducirt. Letztere Reaction, welche Iundzill beobachtet, trat aber nur ein, wenn die nicht filtrirte wässrige Lösung des Rückstandes mit Goldchlorid erhitzt wurde. Mit verd. Schwefelsäure erwärmt, entwickelte sich der Geruch des Menyanthols. Alkalische Kupferlösung wurde beim Kochen reducirt, die Abscheidung zeigte nicht die dem Kupferoxydul eigenthümliche rothe Färbung, sondern eine gelblich rothe, ähnlich der durch Dextrin bewirkten. Die Alcaloïdreagentien gaben, mit Ausnahme von Jodjodkalium, welches eine Fällung hervorrief, keine Reactionen.

Der Rückstand der Chloroformausschüttelung war recht beträchtlich und stark bitter. Das Verhalten dieses wies einige Abweichungen von dem der Benzinausschüttelung nach. Die durch basisches Bleiacetat und Tannin hervorgerufenen Niederschläge waren bedeutender. Mit Zucker und Schwefelsäure färbte sich der Rückstand nach und nach schön roth. Goldchlorid bewirkte die Abscheidung eines schwarzgrauen Niederschlages (Reduction?).

Die Petroleumäther- und Benzinrückstände des nach Meth. B verarbeiteten Auszuges zeigten, mit Ausnahme des gegen basisch. Bleiacetat, dasselbe Verhalten, als die nach Meth. A erhaltenen. Der Chloroformrückstand hingegen erwies sich etwas anders. Er war recht gering, bitter und entwickelte, mit verd. Schwefelsäure (1:50) erwärmt, ebenfalls den Menyantholgeruch. Goldchlorid reducirte er nicht, fällte auch nicht basisch. Bleiacetat, wol aber Tannin und reducirte ebenso auch die ammoniakal. Silberlösung. Zucker und Schwefelsäure bewirkten nicht die oben erwähnte Färbung.

Schliessen lässt sich hieraus wol, dass durch ammoniakhaltig. Bleiessig die im Bitterklee enthaltenen Bitterstoffe theilweise gefällt werden. Es spricht jedoch auch nichts gegen die Annahme, dass die Eigenschaft durch Bleiessig gefällt zu werden, nicht dem reinen Bitterstoff zukommt, sondern einem andern Bestandtheile des Krautes, dem gleichzeitig die Eigenschaft innewohnt, sich mit conc. Schwefelsäure und Zucker roth zu färben, und der durch die, mit dem Blei hineingebrachte, nachher freigewordene Essigsäure in Lösung gehalten wird.

Untersuchung des gefälschten Bieres.

Zu dem, zu dieser Untersuchung bestimmten Biere wurde auf 4 Lit. Würze 40 Gr. Hopfen und 16 Gr. Bitterklee genommen.

Methode A.

Die für normales Bier angegebenen Reactionen des Petroleumäther-Rückstandes stimmen mit den hier erzielten ziemlich überein; die Fällung mit Eisenchlorid blieb vollständig aus und salp. Quecksilberoxydul bewirkte nur eine Trübung, keinen Niederschlag.

Der bittere Benzinrückstand zeigte folgendes Verhalten. Silbernitrat, ammon. Silberlösung und alkal. Kupferlösung wurden reducirt; Gerbsäure, basisches Bleiacetat Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Goldchlorid fällten; Schwefelsäure, Salpetersäure und Zucker. Fröhde's Reagens, Salpetersäure und Salzsäure bewirkten keine charakteristischen Reactionen; mit verd. Schwefelsäure (1:50) erwärmt, entwickelte sich der deutliche Menyantholgeruch.

Der Chloroformrückstand war reichlich, sehr bitter. er reducirte Goldchlorid nicht, wol aber ammon. Silberlösung und alkal. Kupferlösung und fällte basisch. Bleiacetat, Gerbsäure und Jodjodkalium. Erst nach zweimaligem Lösen und Ausschütteln des Rückstandes konnte ich die Reaction mittelst Schwefelsäure und Zucker wahrnehmen.

Methode B.

Petroleumäther hatte einen Rückstand hinterlassen, der, abgesehen von den Gelb- und Braunfärbungen mit Schwefelsäure, Salzsäure. Salpetersäure etc., keine Reactionen lieferte.

Der ziemlich bittere Benzin-Rückstand liess die Anwesenheit des in diesem Ausschüttelungsmittel löslichen Bitterstoffs erkennen: Silbernitrat. ammoniak. Silberlösung und alkal. Kupferlösung wurden reducirt; Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium fällten, während Goldchlorid und Gerbsäure nur Trübungen, jedoch deutlich sichtbare, bewirkten. Verd. Schwefelsäure (1:50) lieferte den Menyantholgeruch.

Die Lösung des Chloroformrückstandes wurde durch Gerbsäure, Goldchlorid und Jodjodkalium gefällt; ammon. Silberlösung und alkal. Kupferlösung reducirte sie. Der Menyantholgeruch war deutlich erkennbar.

Untersuchung des Wermuth und des mit diesem Kraute gefälschten Bieres.

Dem Absynthin, dem Bitterstoffe des Wermuths kommen nach Kromayer¹⁾ folgende Eigenschaften zu. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, heisses löst es in geringer Menge. Alcohol und Aether lösen es leicht auf. Die alkoholische Lösung wird durch Wasserzusatz getrübt. Conc. Schwefelsäure löst das Absynthin bräunlich, welche Farbe sehr bald in eine grünlichblaue übergeht; lässt man jetzt einige Tropfen Wasser zur Lösung hinzutreten, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit. Beim Stehen, oder auf weiteren Zusatz von Wasser, scheiden sich graue Flocken ab. Gerbsäure fällt das Absynthin; ammon. Kupferlösung wird beim Kochen nicht reducirt.

Diese Angaben stimmen mit denen von Eñders²⁾ angegebenen recht gut überein.

Untersuchung des Auszuges.

Um die Eigenschaften des Wermuths kennen zu lernen, verarbeitete ich einen Auszug dieses Krautes zunächst nach Meth. A.

Der Petroleumrückstand war nicht ganz unbedeutend, zeigte zahlreiche Oeltröpfchen und schmeckte etwas bitterlich. Der Geruch desselben erinnerte an Wermuth. Conc. Schwefelsäure löste ihn anfangs braun, welche Farbe allmählig, nach längerem Stehen, in eine röthlich violette überging. Letztere Färbung trat ebenfalls ein, wenn der noch braunen Schwefelsäurelösung ein Tropfen Wasser hinzugesetzt wurde, war aber nicht so schön, als die durch längeres Warten erhaltene. Conc. Schwefelsäure und Zucker färbte den Rückstand dunkel rothviolett. Die wässrige Lösung reducirt sowohl ammoniakal Silberlösung, als auch Silbernitrat; Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid bewirkten Fällungen, Gerbsäure, Brombromkalium, salp. Quecksilberoxydul und Jodjodkalium schwache, aber deutliche Trübungen.

¹⁾ L. c. pag. 84 ff.

²⁾ L. c.

Aehnlich verhielt sich der Benzinrückstand. Die Angabe Lundzills, dass ammon. Silberlösung vom Rückstande nicht reducirt und Goldchlorid eine Reduction erleidet, kann ich nicht bestätigen. Letzt erwähnte Reaction tritt wol ein, wenn zu der nicht filtrirten Lösung des Rückstandes das Goldchlorid hinzugesetzt wird. Harzige Beimengungen oder Zersetzungsproducte des Absynthins mögen die Reduction herbeiführen. Die Silber-Reduction beobachtete ich nicht allein bei diesem Ausschüttelungsrückstande, sondern auch bei den nach Meth. B. erhaltenen, ebenfalls bei den Rückständen des verarbeiteten Bieres. Fröhde's Reagens verhielt sich der conc. Schwefelsäure analog. Auch hier möchte ich sagen, dass die Schwefelsäure-Reaction nach längerem Stehen deutlicher und schöner zu beobachten ist (sogar nach 24, ja 30 Stunden ist sie erkennbar), als wenn man der Lösung sofort einige Tropfen Wasser hinzusetzt. Die grösste Mühe habe ich mir gegeben, mittelst Salzsäure die schön blaue Färbung zu erhalten, ich bekam sie nicht. L

Der Chloroformrückstand verhielt sich ebenso wie die beiden vorigen.

Die nach Meth. B. erhaltenen Rückstände verhielten sich genau so wie die nach der vorigen Methode erhaltenen.

Es ist wol möglich, dass der Petroleumäther den Auszug vollständig zu erschöpfen vermag.

Untersuchung des gefälschten Bieres.

Das mit diesem Kraute gefälschte Bier enthielt auf 4 Lit. Würze 40 Gr. Hopfen und einen Gr. Wermuthkraut.

Methode A.

Die Lösung des Petroleumätherrückstandes verhielt sich ebenso wie die der entsprechenden des Bitterkleebieres. Nach mehrmaliger Reinigung, gab der Rückstand erst die Schwefelsäure-Reaction, ebenso die dunkle Violettfärbung mit Schwefelsäure und Zucker.

Bedeutend reiner lieferte das Benzin den Bitterstoff, und war es nicht schwer im Rückstande dieses Ausschüttelungsmittels denselben nachzuweisen. Goldchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure bewirkten Fällungen,

ammon. Silberlösung, wie auch Silbernitrat wurden reducirt. Nach einiger Reinigung des Rückstandes erhielt ich die für das Absynthin charakteristischen Färbungen mittelst Schwefelsäure, Fröhde's Reagens und Schwefelsäure und Zucker.

Im Chloroformrückstande trat wieder das Hopfenbitter störend entgegen. Goldchlorid wurde reducirt, Gerbsäure, wie auch Jodjodkalium bewirkten deutliche Fällungen. Auch hier bedurfte es einer gehörigen Reinigung um die Reactionen mit Schwefelsäure, Fröhde's Reagens und Schwefelsäure und Zucker zu erhalten.

Methode B.

Die 3 Ausschüttelungsrückstände schmeckten ziemlich unangenehm bitter, verhielten sich vollkommen gleich. Auch nach dieser Methode lieferte das Benzin den Bitterstoff am reinsten. Silbernitrat und ammon. Silberlösung wurden reducirt, Goldchlorid Tannin, Jodjodkalium, Brombromkalium, Kaliumquecksilberjodid fällten; Schwefelsäure. Schwefelsäure und Zucker, Fröhde's Reagens zeigten die Reactionen nach 1—2maliger Reinigung des Rückstandes.

Untersuchung des Porsch und des mit diesen Blättern gefälschten Bieres.

Zur Nachweisung dieser Fälschung hielt ich mich, wie auch Iundzill, allein an das in diesem Kraute enthaltene Ericolin und an das ätherische Oel, doch musste ich ersteres vorzugsweise berücksichtigen, da sowol durch den Brauprocess, als auch später, bei der Verarbeitung des Bieres, letzterer Bestandtheil zum grössten Theile verloren gegangen sein musste. Ueber das Ericolin finden wir Abhandlungen von Rochleder und Schwarz¹⁾, wie auch Willigk²⁾. Nach diesen Autoren zersetzt sich das Ericolin beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in Ericinol und Zucker. Ueber das ätherische Oel hat Trapp³⁾ eine Arbeit veröffentlicht. Es besteht aus einem Gemenge

¹⁾ Sitzungsberichte der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften. Bd. IX, Jahrg. 1852, pag. 307.

²⁾ Sitzungsberichte der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften. Bd. IX, Jahrg. 1852, pag. 302 u. ff.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. VII, 1868, pag. 637.

flüssigen Oeles und einem Stearopten. Letzteres, mit dem nur Reactionen angestellt worden, färbt sich mit conc. Schwefelsäure zuerst rothbraun, welche Färbung nach einiger Zeit in eine violette übergeht; Salpetersäure löst es farblos, Zusatz eines Tropfens conc. Schwefelsäure ruft eine Violett-färbung hervor, dieselbe Färbung soll auch erhalten werden durch rauchende Salpetersäure, ebenfalls durch Behandlung der Krystalle mit Eisenchlorid und Schwefelsäure.

Untersuchung des Auszuges.

Bei der Verarbeitung des wässrigen Auszuges der frischen Blätter erhielt ich nach Meth. A. folgende Resultate.

Der Petroleumäther hinterliess einen äusserst geringen, wenig bitter schmeckenden, nach Porsch riechenden Rückstand, in Form öligcr Tröpfchen. Die für das ätherische Oel angegebenen Reactionen blieben vollständig aus. Selbst die vorübergehende Violettfärbung mittelst rauchender Salpetersäure, welche Lundzill beobachtet, konnte ich nicht wahrnehmen.

Der Benzinrückstand war recht bedeutend, besass einen aromatischen Geruch und schmeckte bitter. Conc. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens lösten den Rückstand bräunlich. Salzsäure löste ihn erst beim schwachen Erwärmen mit gelblich brauner Farbe. Schwefelsäure und Zucker färbte ihn dunkel rothviolett. Beim Erhitzen der Lösung des Rückstandes mit verdünnt. Schwefelsäure (1:50) entwickelte sich der deutliche Geruch des Ericinols. Goldchlorid wurde in der Wärme reducirt, ebenso kalisch. Kupferlösung und theilweise ammon. Silberlösung. Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid bewirkten Fällungen, salpet. Quecksilberoxydul und Gerbsäure riefen Trübungen hervor.

Der Chloroformrückstand war bedeutender, schmeckte intensiv bitter und verhielt sich dem vorigen ähnlich. Gegen Goldchlorid und alkal. Kupferlösung verhielt er sich genau so wie der Benzinrückstand; ammon. Silberlösung wurde vollständig reducirt; Tannin, wie auch basisch. Bleiacetat bewirkten deutliche Fällungen, ebenfalls Jodjodkalium. Die beim Benzinrückstande beobachteten Reactionen mit Kaliumquecksilberjodid und salp. Quecksilberoxydul blieben hier aus.

Die nach Meth. B. erhaltenen Rückstände des Auszuges verhielten sich einigermaßen abweichend von den nach voriger Methode resultirenden.

Der Petroleumrückstand war höchst unbedeutend, zeigte den Geruch des Krautes und gab ebenfalls keine charakteristischen Reactionen.

Die Lösungen des Benzin- und Chloroformrückstandes verhielten sich in sofern gleich, als beide bitter schmeckten, beide Goldchlorid und alkal. Kupferlösung reducirten, Gerbsäure u. Jodjodkalium fällten und mit basisch. Bleiacetat keine Reactionen gaben. Beide Rückstände wurden durch Schwefelsäure und Zucker dunkel rothviolett gefärbt und spalteten sich beide beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure von oben angegebener Concentration in Ericinol und Zucker. Sie unterschieden sich dadurch, dass erstere die ammon. Silberlösung theilweise reducirte, während letztere nicht u. Kaliumquecksilberjodid erstere deutlich trübte.

• Dürfte es zu sehr gewagt sein, die Annahme auszusprechen, dass im Porschkraut nicht allein zwei, wie Inndzill es annimmt, sondern gar drei Bitterstoffe enthalten sind? ich glaube kaum. Das Verhalten derselben gegen basisch. Bleiacetat, verd. Schwefelsäure und kalische Kupferlösung ist ein gleiches. Einer dieser Bitterstoffe, welcher die ammon. Silberlösung reducirt, Kaliumquecksilberjodid nicht fällt und in Chloroform löslich ist, wird durch Ammoniak und basisch. Bleiacetat gefällt, während die beiden anderen, von denen einer in Benzin löslich ist und die ammon. Silberlösung theilweise, der zweite, in Chloroform löslich, die Silberlösung vollständig reducirt, durch ammoniakhalt. Bleiessig nicht gefällt werden.

Untersuchung des gefälschten Bieres.

Das, aus 4 Lit. Würze, 40 Gr. Hopfen, 16 Gr. frischem Porsch und c. 30 Cc. Unterhefe dargestellte Bier verhielt sich, abgesehen von den Reactionen, die die nach Meth. A erhaltene Lösung des Petroleumäther-Rückstandes mit Goldchlorid etc. gab und welche den beim Bitterkleebiere angegebenen, gleichkamen, nach der Verarbeitung genau so, wie die vorbereiteten wässrigen Auszüge der Blätter.

Der Geruch der Petroleumrückstände wurde durch den Fusel einigermassen verdeckt, bei dem nach Meth. B erhaltenen trat er etwas deutlicher hervor.

Es bedurfte kaum einiger Reinigung, die Reaction mittelst Schwefelsäure und Zucker zu erhalten.

Bemerken möchte ich hierbei, dass es empfehlenswerth, von der Petroleumätherausschüttelung das Lösungsmittel des Porschöls nicht abzudestilliren, sondern es bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten zu lassen. Der charakteristische Geruch des Porschöls tritt dann deutlicher entgegen.

Untersuchung des Quassia-Auszuges und des mit diesem Holze gefälschten Bieres.

Dem Quassin, dem Bitterstoffe der Quassia kommen folgende Eigenschaften zu. Nach Winkler¹⁾ krystallisirt es in weissen, glänzenden Blättchen, welche sehr schwer in Wasser, leicht in Alcohol, kaum merklich in Aether löslich sind. Die wässrige Lösung ist fäellbar durch Gerbstoff, sowie auch durch Sublimat. Nach Wiggers²⁾ lösen 100 Thl. Wasser von 12° C. 0,45 Thl. Quassin auf, welche Lösung wol durch Gerbsäure, nicht aber durch Sublimat, Bleiessig, Bleizucker, Eisenlösung, Jod und Chlor fäellbar ist. Enders³⁾ giebt an, dass das Quassin weder die ammon. Silberlösung, noch die kalische Kupferlösung reduciren, dass es fäellbar durch Tannin ist, nicht fäellbar durch Eisenchlorid. Bleiessig und Bleizucker.

Untersuchung des Auszuges.

Die Ausschüttelungs-Rückstände des nach Meth. A. verarbeiteten wässrigen Quassia-Auszuges verhielten sich wie folgt:

Der äusserst geringe Petroleumäther-Rückstand war stark bitter und zeigte keine besondere charakteristische Eigenschaften.

¹⁾ Buchners Repertor. 1835, Bd. 54, pag. 85.

²⁾ Annalen der Pharm. Bd. 21, 1837, pag. 40.

³⁾ L. c.

Ebenfalls äusserst bitter und etwas reichlicher als der vorige, war der Benzinrückstand. Conc. Schwefelsäure löste ihn bräunlich unter Abscheidung eines weissen Körpers. conc. Schwefelsäure und Zucker färbten ihn röthlich. Kalische Kupferlösung, Platinechlorid, Goldchlorid gaben keine Reactionen; Eisenchlorid bewirkte eine schwache Fällung; basisch Bleiacetat trübte, und Tannin. Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid riefen starke Niederschläge hervor. Ammoniak. Silberlösung, beim Erwärmen zuerst gelblich gefärbt, wurde nach längerem Stehen theilweise reducirt.

Der etwas reichliche Chloroformrückstand war sehr bitter und verhielt sich, abgesehen davon, dass er die ammon. Silberlösung nicht reducirt (selbst nach 12stündigem Stehen nicht) und Kaliumwismuthjodid fällte, genau so wie der Benzinrückstand.

Die Ausschüttelungsrückstände des nach Meth. B verarbeiteten Auszuges verhielten sich nicht ganz so, wie die nach Meth. A erhaltenen.

Der äusserst minime, kaum erkennbare, nur Fettkügelchen zeigende Petroleumätherrückstand gab keine Reactionen.

Der Benzinrückstand, reichlicher, reducirt nicht die ammon. Silberlösung, wurde aber wol durch Gerbsäure, Jodjodkalium gefällt, durch Kaliumquecksilberjodid getrübt; Eisenchlorid, wie auch basisch. Bleiacetat bewirkten keine Reactionen. Schwefelsäure und Zucker färbten den Rückstand blassröthlich. Goldchlorid wurde nicht reducirt.

Dem Chloroformrückstande kommen folgende Reactionen zu: Goldchlorid. alkal. Kupferlösung, ammoniakal. Silberlösung wurden nicht verändert; Gerbsäure, Kaliumwismuthjodid. Kaliumquecksilberjodid erzeugten Fällungen.

Zu diesen Eigenschaften der Rückstände kommt noch der äusserst bittere Geschmack derselben hinzu, welcher stundenlang der Zunge anhaftet und kaum verkannt werden kann.

Untersuchung des gefälschten Bieres.

Das gefälschte Bier (auf 4 Lit. Würze 40 Gr. Hopfen, 4 Gr. Quassia) liess das Quassin nachweisen.

Nach Meth. A verarbeitet, verhielt sich der Petroleumätherrückstand genau so wie der des Bitterkleebieres. Die Bitterkeit desselben war jedoch eine andere.

Der Benzinrückstand war äusserst bitter, ziemlich reichlich und färbte sich nach einiger Reinigung mit Schwefelsäure und Zucker röthlich. Die filtrirte wässrige Lösung reducirte theilweise die ammoniakal. Silberlösung, fällte Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium und Gerbsäure und trübte bas. Bleiacetat.

Der ebenfalls äusserst bittere, bedeutendere Chloroformrückstand reducirte nicht die Silberlösung und färbte Schwefelsäure und Zucker blassröthlich. Gerbsäure, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und basisch. Bleiacetat wurden gefällt, während Goldchlorid reducirt wurde.

Die Rückstände des nach Meth. B verarbeiteten Bieres lieferten dieselben Resultate, die dem nach diesem Verfahren vorbereiteten Auszuge zukommen.

Untersuchung des mit Zeitlosensamen gefälschten Bieres.

Der wirksame Bestandtheil der Zeitlosensamen, wie überhaupt der ganzen Pflanze, der Herbstzeitlose, ist das Colchicin. Ueber die Nachweisung dieses Körpers in gerichtlichen Fällen finden wir Abhandlungen von Prof. Dragendorff¹⁾ Speyer²⁾ und Dannenberg³⁾; über die im Biere von Dragendorff⁴⁾, Iundzill⁵⁾; ferner über die Darstellung und Eigenschaften eine Mittheilung von Hübner⁶⁾

Für Diejenigen, denen vielleicht angeführte Abhandlungen zu belangen nicht möglich, führe ich, auch der Vollständigkeit meiner Arbeit halber, hier kurz die Eigenschaften des Colchicins an.

1) „Ermittelung von Giften“. 2. Aufl. pag. 259 ff.; Beiträge zur gerichtlichen Chemie pag. 79 ff.

2) Beiträge zum gerichtlich chemischen Nachweis des Colchicins. Dorpat, 1870.

3) Archiv d. Pharm. 3 R. 10 Bd. pag 97 ff.

4) „Die Herbstzeitlose im Bier“. Frankfurt a/M. 1877.

5) L. c. pag 44.

6) Pharm. Zeitschrift für Russl. Jahrg. IV. pag 245.

Colchicin wird meist in gelblich harzigen, spröden Massen abgeschieden. Es löst sich langsam, aber in jedem Verhältnisse in Wasser. leicht in Alcohol, ziemlich schwer in Benzin, leichter in Chloroform und Amylalcohol. Conc. Schwefelsäure ertheilt das Colchicin eine intensiv gelbe Farbe, welche auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure sogleich in eine grüne, dann blauviolett werdende und endlich blassgelbe übergeht. Mit rauchender Salpetersäure färbt es sich dunkelviolett. nachher gelb; mit Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. schön violett. später ebenfalls gelb. Wird die gelbge-wordene Lösung in Salpetersäure mit conc. Kalilauge versetzt, so färbt sie sich dunkelzwiebelroth. Die wässrige Lösung des Colchicins zeigt folgende Reactionen: Gerbsäure. Goldchlorid, Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Chlorwasser fällen dieselbe. Lösungen des Colchicins in Wasser sollen nach Struve unter Einfluss des Tageslichts ziemlich schnell zersetzt werden.

Folgende Versuche, auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Dragendorff, angestellt, zeigen, dass Colchicinlösungen, 2 Monate dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, das Alcaloid noch nachweisen lassen.

1) Eine wässrige Lösung des Colchicins (1:100) hatte vom 7. Juni bis zum 9. August im Sonnenlichte gestanden und wurde am letztgenannten Datum, nach vorhergegangener Filtration, mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Ausschüttelungs-Rückstand liess die Anwesenheit des Colchicins mittelst Salpetersäure etc. deutlich erkennen.

2) 1 Cgr. Colchicin in einem Gemisch aus 1 Cc. Wasser und 1 Cc. absoluten Alcohol gelöst. ebenso lange wie erstere Lösung gestanden, lieferte gleichfalls die Salpetersäure-Reaction.

3) Eine wässrige Lösung des Colchicins (1:100) vom 7. Juni bis zum 9. August im Dunkeln aufbewahrt. hatte keine Flocken abgeschieden und liess, wie oben behandelt, der Chloroformrückstand das Colchicin wiederfinden.

4) Eine alkoholische Lösung (1:200) 2 Monate im Dunkeln aufbewahrt, liess ebenfalls die Gegenwart des Colchicins nachweisen.

5) Eine wässrige Lösung des Colchicins (1:200) vom 9. August bis zum 7. December im zerstreuten Tageslichte gestanden, hatte einige wenige harzähnliche Flocken abge-

schieden. Der Chloroformrückstand lieferte recht befriedigende Reactionen.

Fügen wir die von Dannenberg¹⁾ gemachten Erfahrungen noch hinzu: dass das Colchicin, wenigstens bis zu 3 Monaten, gegen Fäulniss thierischer Substanz, wie auch gegen saure Gährung sehr widerstandsfähig ist, so können wir wol den Schluss ziehen: Das Colchicin darf nicht zu den leicht zersetzlichen chemischen Verbindungen gerechnet werden und muss sich dasselbe daher im Biere, wenn eine solche Fälschung aufzudecken, wiederfinden lassen.

Untersuchung des Auszuges der Zeitlosenamen.

Der wässrige Auszug der, nicht zerkleinerten, Zeitlosenamen, nach Meth. A verarbeitet, zeigte nachfolgendes Verhalten.

Der Petroleumätherrückstand, in Form öliges Tröpfchen, gab keine Reactionen.

Das Benzin hatte dem Auszuge geringe Mengen Colchicins (Colchicein?) entzogen. Der Rückstand dieser Ausschüttelung war bitter und gab sich durch ein gelbes, harzähnliches Ansehen zu erkennen. Conc. Schwefelsäure löste ihn nur theilweise unter Gelbfärbung, Zusatz eines Tropfens conc. Salpetersäure rief die charakteristischen Reactionen hervor. Salpetersäure löste ihn violett; Kalilauge (1:3) letzterer, gelb gewordenen Lösung hinzugesetzt, bewirkte die zwiebelrothe Färbung, doch war diese nicht so schön, wie die durch den Chloroformrückstand erhaltene. Die wässrige Lösung wurde durch Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Brombromkalium. Kaliumwismuthjodid gefällt; Silbernitrat wurde von derselben in der Wärme reducirt. alkal. Kupferlösung ebenfalls, jedoch nur theilweise; Goldchlorid bewirkte in der Kälte eine Fällung, beim Erhitzen wurde es reducirt.

Der Chloroformrückstand verhielt sich vorigem gleich, bedurfte jedoch erst einer Reinigung, um die Reactionen für das Colchicin zu liefern.

¹⁾ L. c. pag 114.

Die Ausschüttelungsrückstände des nach Meth. B verarbeiteten Auszuges ergaben dieselben Reactionen, wie die nach ersterer Methode erhaltenen.

Untersuchung des mit Zeitlosensamen gefälschten Bieres.

Die Nachweisung des Colchicins im Biere (auf 4 Lit. Würze, 30 Gr. Hopfen und 16 Gr. Zeitlosensamen) bot keine besondere Schwierigkeit.

Die filtrirten Lösungen der nach Meth. A erhaltenen Benzin- und Chloroformrückstände wurden mit Gerbsäure gefällt, das ausgesüsste gerbsaure Colchicin mit Bleioxyd behandelt und das Gemenge, zur Aufnahme des wieder freigelegten Colchicins, zuerst mit Alcohol, nachher mit Wasser ausgekocht.

Der nach Meth. B erhaltene Benzinrückstand brauchte nicht gereinigt zu werden. während der Chloroformrückstand wie oben behandelt werden musste.

Untersuchung des Coloquinthen-Auszuges und des mit dem Marke dieser Früchte gefälschten Bieres.

Dem noch wenig gekannten Colocynthin, dem bitteren Bestandtheil der Coloquinthen, kommen folgende Eigenschaften zu.

Nach Kromayer¹⁾ stellt es amorphe, lichtschwefelgelbe, sehr leicht zerreibliche Massen dar, ein weissgelbliches Pulver gebend. Es löst sich in 8 Thl. kalten und 6 Thl. heissen Wassers mit goldgelber Farbe; beim Erkalten der wässrigen Lösung scheidet sich nach und nach das Colocynthin in Form von Tröpfchen ab. Weingeist löst dasselbe sehr leicht, schwerer absoluter Alcohol; Wasser trübt die weingeistige Lösung. In absolutem Aether ist es unlöslich. wasserhaltiger verursacht

¹⁾ L. c. pag. 46.

Zusammenballen. Conc. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf; Salpetersäure, Salzsäure, sowie Alcalien wirken in der Kälte nicht merklich darauf ein. Gerbsäure bewirkt einen starken weissen Niederschlag. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure spaltet es sich in Colocynthin und Zucker. Kalische Kupferlösung wird reducirt.

Untersuchung des Auszuges.

Sowol der Petroleumäther, als auch der Benzinrückstand des nach Meth. A verarbeiteten Coloquinthen-Auszuges besass keine Bitterkeit und gab ebenso wenig Reactionen.

Das Chloroform hatte das Colocynthin des Auszuges aufgenommen. Die Lösung des Rückstandes verhielt sich wie folgt: Gerbsäure verursachte einen starken Niederschlag, der sich recht schnell absetzte und ein harzähnliches Aeussere annahm; alkalische Kupferlösung wurde reducirt, Silbernitrat, Goldchlorid wurden nicht verändert. Conc. Schwefelsäure färbte den Rückstand, nach einiger Reinigung, schön roth, während Fröhde's Reagens eine kirschrothe Färbung hervorrief.

Das Verhalten des nach Meth. B verarbeiteten Auszuges zeigte von dem soeben angegebenen keine Verschiedenheit.

Untersuchung des gefälschten Bieres.

Das zu diesem Zwecke dargestellte Bier enthielt in 4 Lit. das Lösliche von 40. Gr. Hefen und 4 Gr. Coloquinthen.

Methode A.

Der Petroleumätherrückstand gab dieselben Reactionen als der entsprechende des mit Bitterklee gefälschten Bieres.

Der Benzinrückstand zeigte keine auffallenden Eigenthümlichkeiten.

Aeusserst bitter war der Chloroformrückstand. Die Nachweisung des Colocynthins gelang allerdings, war jedoch mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Erst, nachdem der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und ausgeschüttelt, erhielt ich mit conc. Schwefelsäure die Rothfärbung, dieselbe

war jedoch nicht so intensiv, wie ein Gegenversuch mit reinem Colocynthin sie lieferte. Fröhde's Reagens zeigte nur vorübergehend die für den Bitterstoff charakteristische Reaction. Ich stellte hierauf folgenden Versuch an, welcher recht befriedigende Resultate gab. Die wässrige Lösung wurde mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleioxyd behandelt und das gerbsaure Blei zuerst mit Alcohol, darnach mit Wasser ausgekocht. Die wässrige Auskochung lieferte die Reactionen mit conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens reiner, als die alkoholische. Goldchlorid wurde reducirt, Kaliumquecksilberjodid bewirkte eine Trübung, welche beim Erwärmen deutlicher hervortrat, Gerbsäure und Jodjodkalium fällten, kalische Kupferlösung wurde von der Lösung reducirt.

Methode B.

Petroleumäther und Benzin hinterliessen kaum nennenswerthe Rückstände, welche nicht bitter schmeckten und ebenfalls auch keine Reactionen lieferten.

Der Rückstand der Chloroformausschüttelung wollte auch nicht deutliche und reine Reactionen geben, weshalb er ebenso wie der nach Meth. A erhaltene behandelt wurde. Goldchlorid wurde dann nicht reducirt, wol aber kalische Kupferlösung. Gerbsäure verursachte eine starke Fällung.

Die geringsten fremden Beimengungen scheinen hier die Reactionen des Colocynthins zu verdecken und ist daher die Auffindung dieses Körpers im Biere eine nicht sehr leichte.

Untersuchung des Auszuges der Kokkelskörner und des mit diesen gefälschten Bieres.

Obwol das Pikrotoxin, der Bitterstoff der Kokkelskörner, mit charakteristischen Eigenschaften ausgestattet, ist es dennoch äusserst schwierig, kleine Mengen desselben im Biere nachzuweisen und könnte man sehr leicht zu der Annahme verleitet werden, dass dieser Körper durch den Gährungsprocess eine Zersetzung erleidet. Dass dem jedoch nicht so ist, freut mich, bestätigen zu dürfen.

Ueber die Nachweisung des Pikrotoxins im Biere finden wir Abhandlungen von Prof. Dragendorff¹⁾, W. Schmidt²⁾, Köhler³⁾, ferner von Blas⁴⁾, Kubicky⁵⁾, Iundzill⁶⁾ und Langley⁷⁾.

Die Reactionen, die dasselbe aufweisen, sind folgende: Nach Schmidt krystallisirt es aus alkoholischen Lösungen beim langsamen Verdunsten in seidenartigen Krystallen, welche in fächerförmigen, meist gewundenen Büscheln sich ausbreiten. Nach Kromayer⁸⁾ lösen sich die Krystalle in 150 Thl. kaltem und 25 Thl. siedendem Wasser, in Alcohol und Aether. Conc. Schwefelsäure verändert das Pikrotoxin anfangs nicht, nach längerem Einwirken färbt sich das Gemisch gelb, dann safranroth; bei der geringsten Erwärmung tritt Verkohlung ein. Alcalische Kupferlösung wird durch dasselbe reducirt.

Die empfindlichste Reaction auf Pikrotoxin hat uns Langley gelehrt. Wird dasselbe mit der 3—4fachen Menge Kaliumnitrat innig gemischt, das Gemenge mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure durchfeuchtet und mit conc. Kali- oder Natronlauge übergossen, so tritt eine ziegelrothe Färbung ein. Auf diese Weise lässt sich noch $\frac{1}{1000}$ Gr. Pikrotoxin nachweisen. Die Reaction ist bei einer solch geringen Menge nicht lange anhaltend, doch erkennbar. Bei $\frac{1}{100}$ Gr. tritt die Färbung äusserst deutlich zu Gesicht.

Nach Blas ist mindestens 0,01 Gr. Pikrotoxin erforderlich, um einen Fisch von 200—300 Gr. Schwere in 10 Stunden zu tödten.

Zu den physiologischen Versuchen, die ich angestellt, wendete ich Fischchen (Barsche) von 4—5 Gr. Schwere an. Mittelst dieser war es noch möglich 0,003 Gr. Pikrotoxin nachzuweisen. Leider konnte ich die Versuche nicht weiter verfolgen, da es mir nicht möglich war, der vorgerückten Jahreszeit wegen, Fischchen solcher Grösse zu erlangen.

1) Pharm. Zeitschr. für Russl. I. Jahrg. 1862/3 pag 414.

2) Dieselbe Zeitschr. Jahrg. I. 1862/3, pag. 304.

3) Dieselbe Zeitschr. VII. Jahrg. 1868, pag 522.

4) Chem. technisch. Repertor. 1872. 2 Halbjahr pag 185; neues Jahrbuch der Pharm. Bd. 37, pag 218.

5) „Beiträge zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere“, Dorpat 1873, pag 35.

6) L. c. pag 46.

7) Vierteljahresschr. für practische Pharm. XIII. Bd. 1863, pag 396 ff.

8) L. c. pag 80 ff.

2 Fischchen, in 1 Lit. Wasser gesetzt, welches 0,01 Gr. Pikrotoxin aufgelöst enthielt, endeten nach $2\frac{1}{2}$ Stunden.

2 Fischchen, in $\frac{1}{2}$ Lit. Wasser gesetzt, welches 0,006 Gr. Pikrotoxin enthielt, lebten noch nach 6 Stunden. Am andern Morgen lagen beide auf der Seite.

1 Fischchen, in 1 Lit. Wasser gethan, welches 0,006 Gr. Pikrotoxin enthielt, endete nach 7 Stunden.

1 Fischchen, in 1 Lit. Wasser gesetzt, welches 0,003 Gr. Pikrotoxin enthielt, lebte noch nach 23 Stunden. Nach Verlauf einer weiteren Stunde machte es plötzlich schlingende, kreisende Bewegungen, kam häufig an die Oberfläche des Wassers, schnappte Luft, indem es die Kiemendeckel stark aufspreizte, versuchte durch Sprünge die Flüssigkeit zu verlassen, ging dann wieder plötzlich auf den Grund, warf sich auf die Seite und endete. Das Gewicht dieses Fischchens betrug 4,2 G.

Die Kiemendeckel sämtlicher vergifteter Fischchen waren aufgerissen und die Kiemen äusserst stark geröthet.

Vor jedem Versuche überzeugte ich mich, aus der Bewegung der Fischchen, von der Munterkeit derselben und setzte sie dann erst in die zu prüfende Flüssigkeit. Gleichfalls als Controle befand sich neben letzterer ein Gefäss, welches eine ebenso grosse Quantität reinen Wassers und dieselbe Anzahl Fischchen enthielt.

Bemerken möchte ich hierbei, dass von 20 Fischchen nach c. 12 Stunden nur 11 noch lebten und dass erst nach einem weiteren Verlauf von 3 oder 4 Tagen mit letzteren die oben angeführten Versuche angestellt wurden.

Untersuchung des Auszuges.

Der Auszug der Kokkelskörner, nach Meth. A verarbeitet, zeigte folgendes Verhalten.

Der Rückstand der Petroleumätherausschüttelung war höchst unbedeutend, schmeckte etwas bitter und besass einen eigenthümlichen Geruch. Mit verschiedenen Reagentien geprüft, zeigte er keine Reactionen.

Intensiv bitter war der ebenfalls geringe, gelblich graue Benzinrückstand, auch dieser liess nach erfolgter Reinigung kein Pikrotoxin erkennen.

Der Chloroformrückstand war recht bedeutend, äusserst bitter und lieferte nach einiger Reinigung, beim langsamen Verdunsten der weingeistigen Lösung, die für das Pikrotoxin charakteristischen Formen. Salpeter, Schwefelsäure und Kalilauge gab die ziegelrothe Färbung; kalische Kupferlösung wurde von der Lösung des Rückstandes reducirt.

Als ich nach der andern Methode den Auszug behandelte, hinterliess der Petroleumäther ebenfalls einen bitteren Rückstand, der jedoch auch keine Reactionen lieferte.

Die Benzinausschüttelung ergab amorphe weisse Körperchen. Versuche, aus alkoholischer Lösung Krystalle zu erhalten, scheiterten. Der Rückstand reducirte nicht die alkalische Kupferlösung, schied aber wol beim Kochen einen grünlichen Niederschlag ab, während die blaue Kupfersolution ihre Farbe nicht veränderte. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liess der Körper mittelst Fehling'scher Lösung keinen Zucker nachweisen. Die Kupferlösung wurde jetzt, bei dieser Behandlung, unter Abscheidung eines grünlichen Niederschlages, entfärbt. Beim Erhitzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) wurde ein aromatischer Geruch deutlich wahrnehmbar. Die Langley'sche Reaction blieb vollständig aus.

Es lag mir hier vielleicht der Körper vor, über dessen Anwesenheit schon Prof. Dragendorff¹⁾ Vermuthungen ausgesprochen.

Der Chloroformrückstand, ohne vorher gegangene Behandlung, in schwachem Alcohol gelöst, hinterblieb, nach dem Verdunsten des letzteren, krystallinisch. Sowol die Langley'sche, als auch die Reaction mittelst kalischer Kupferlösung bestätigten das Erhaltenhaben des Pikrotoxin.

Untersuchung des gefälschten Bieres.

In dem gefälschten Biere (auf 4 Lit. Würze 40 Gr. Hopfen und 32 Gr. Kockelskörner) liess sich das Pikrotoxin nachweisen.

Der nach Meth. A erhaltene Chloroformrückstand lieferte, nach wiederholtem Lösen und Ausschütteln und schliesslichem Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung, Anflüge von

¹⁾ „Ermittel. d. Gifte,“ 2 Aufl. pag. 281.

Krystallisation. Die Langley'sche Reaction wurde wol deutlich erhalten, doch war sie nicht lange anhaltend. Alcalische Kupferlösung wurde von der Lösung des Rückstandes reducirt.

Der Benzinrückstand, des nach Meth. B verarbeiteten Bieres, liess, auch nach erfolgter Reinigung, den aus dem Auszuge der Kockelskörner erhaltenen Körper, nicht erkennen.

Schneller führte der nach Meth. B erhaltene Chloroformrückstand zum Ziele. Nach zweimaligem Reinigen und Lösen des zuletzt resultirenden Rückstandes in Alcohol wurden Anflüge von Krystallisationen erhalten.

Schliesslich erschöpfte ich den nach Meth. B erhaltenen Bierauszug, nachdem derselbe schon mit Chloroform ausgeschüttelt war, mittelst Amyl alcohol, welcher bekanntlich das Pikrotoxin bedeutend leichter aufnimmt als das Chloroform, und löste den Ausschüttelungs-Rückstand in 1 Lit. Wasser. Ein Fischchen, in diese Flüssigkeit hineingesetzt, lebte noch nach 3 Stunden, am darauf folgenden Tage fand ich dasselbe auf der Seite liegend, die Kiemen dunkel geröthet. Das Gewicht dieses Fischchens betrug 4 Gramm.

Untersuchung des Aloë-Auszuges u. des mit Aloë gefälschten Bieres.

Da sowol der wirksame Bestandtheil, das amorphe Aloin, als auch der unwirksame, das krystallinische Aloin, durch basisch. Bleiacetat gefällt werden und ich, trotz aller bei der Verarbeitung einer wässrigen Aloëlösung beobachteten Caute-
len, die Krystalle des Aloëtins nicht erhalten konnte, so suchte ich nach einem Verfahren, durch welches die erwähnten wesentlichsten Bestandtheile nicht beseitigt werden sollten.

Arbeiten über die Aloë verdanken wir Czumpelik,¹⁾ Prof. Dragendorff,²⁾ Kondracki,³⁾ ferner solche über die Nachweisung der Aloë im Biere von Bach,⁴⁾ Kubicky⁵⁾ und Iundzill.⁶⁾ Erstere,

¹⁾ Chemisch. Centralblatt für 1866; pag. 29.

²⁾ „Chemische Werthbestimmung einiger stark wirkender Drogen,“ pag. 110 ff.

³⁾ „Beiträge zur Kenntniss der Aloë etc.“ Dorpat, 1874.

⁴⁾ Journal für practische Chemie, Bd. 117, 1874; pag. 188.

⁵⁾ L. c. pag. 29.

⁶⁾ L. c. pag. 31.

wie auch die beiden letzteren Abhandlungen konnten mir sehr wenig Dienste leisten, da sie vorzüglich allein das Aloëtin berücksichtigen. Das von Bach angegebene Verfahren, das Aloin freizulegen, schien mir bei einer Bier-Untersuchung nicht recht geeignet zu sein. Die beiden Arbeiten von Prof. Dragendorff und Kondracki konnte ich in sofern benutzen, als sie die Reactionen, die dem amorphen und krystallinischen Aloin zukommen, angeben.

Untersuchung des Auszuges.

Nachdem ich mich überzeugt, dass weder die eine, noch die andere Modification des Aloins durch neutrales Bleiacetat gefällt wird, verarbeitete ich einen wässrigen Auszug der Aloë wie folgt.

Mit neutralem Bleiacetat gefällt, wurde das Filtrat, zur Entfernung des Blei's, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleineres Volumen eingemengt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Nur äusserst geringe Mengen der Aloëbestandtheile hatte dieses Lösungsmittel aufgenommen. Dem Amylalkohol glaubte ich ein grösseres Lösungsvermögen zuschreiben zu dürfen, und da sich, sowol das amorphe, als auch das krystallinische Aloin in ihm ohne Rückstand löste, griff ich, obgleich ungern, zu diesem Ausschüttelungsmittel. Die Resultate waren befriedigend.

Die wässrige Lösung des erhaltenen Rückstandes gab mit basisch. Bleiacetat, Bromwasser, Brombromkalium, salpet. Quecksilberoxydul Fällungen; kalische Kupferlösung, wie auch Goldchlorid wurden reducirt, Eisenchlorid stark gebräunt, nicht gefällt. Gerbsäure bewirkte eine Fällung, welche sich jedoch, auf weiteren Zusatz dieses Fällungsmittels, zum grössten Theile löste. Conc. Schwefelsäure, Schwefelsäure und Zucker, Fröhde's Reagens, Salzsäure bewirkten keine Reactionen. Den Rückstand mit conc. Salpetersäure gekocht, die Lösung vom Säureüberschuss, durch Verdunsten auf dem Dampfbade, befreit, giebt der durch dieses Verfahren erhaltene Rückstand, in Wasser gelöst, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, eine blutrothe Färbung.

Der Amylalcohol-Rückstand, des nach diesem Verfahren verarbeiteten, normalen Bieres, verhielt sich wesentlich anders, als der des Aloëauszuges.

Brombromkalium und Bromwasser fällten nicht. Letzteres Reagens rief erst nach längerem Stehen eine schwache Trübung hervor. Gerbsäure bewirkte einen Niederschlag, der in überschüssig zugesetzter Gerbsäure-Lösung sich nicht löste. Salpeters. Quecksilberoxydul fällte. Kalische Kupferlösung wurde nicht reducirt, wol schied sich aber beim Erwärmen ein gelber, flockiger Niederschlag ab; Goldchlorid wurde ebenfalls nicht reducirt. Cyankalium und Kalilauge, der Lösung des mit Salpetersäure behandelten Rückstandes hinzugesetzt, lieferten, beim Erwärmen, nicht die blutrothe Färbung.

Das gefälschte Bier (enthielt auf 4 Lit. Würze die löslichen Bestandtheile von 30 Gr. Hopfen und 0,8 Gr. Aloë) liess, bei Verarbeitung nach diesem Verfahren, die Aloëbestandtheile erkennen und gab dieselben Reactionen, die der Aloëauszug aufzuweisen hatte.

Untersuchung des Enzian-Auszuges und des mit dieser Wurzel gefälschten Bieres.

Um nachzuweisen, ob sich das Enzianbitter durch den Gährungsprocess zersetze oder nicht, durfte ich das Bier weder nach Meth. A noch B verarbeiten, da sowol nach ersterer, als ebenso nach letzterer der Bitterstoff, das Enzianbitter, gefällt wird; daher bemühte ich mich ein anderes Verarbeitungsverfahren aufzufinden.

Nach der Arbeit Dulk's¹⁾ wird das Enzianbitter durch Ammoniak und Bleiessig gefällt, nicht aber durch neutrales Bleiacetat. Der Weg, den ich, zur Trennung dieses Bitterstoffes vom Hopfenbitter, einzuschlagen hatte, war mir durch dieselbe Abhandlung annähernd bestimmt.

Untersuchung des Auszuges.

Um die Eigenschaften des Enzianbitters kennen zu lernen, stellte ich mir nach der Vorschrift Dulk's eine Lösung

¹⁾ Berzel. Jahrb. XIX, pag 552; vergl. ferner Kromayer, „die Bitterstoffe etc.“, pag. 104.

desselben dar. Der Auszug der Enzianwurzel wurde mit neutral. Bleiacetat versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt und aus der Flüssigkeit durch Ammoniak und bas. Bleiacetat der Bitterstoff gefällt. Die ausgewaschene Bleiverbindung des Bitterstoffs wurde hiernach durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt und das Bleisulfid mit siedendem Alcohol ausgesüsst. Durch Verdunsten auf ein kleineres Volumen gebracht, schüttelte ich die erkaltete, unangenehm bitter schmeckende Flüssigkeit, um den Bitterstoff reiner zu erhalten, zuerst mit Benzin, nachher mit Chloroform aus.

Der Benzinrückstand war nicht sehr bedeutend und zeigte die wässrige Lösung desselben folgendes Verhalten. Eisenchlorid bewirkte keine Fällung, wol aber eine starke Bräunung; ammon. Silberlösung und alkal. Kupferlösung wurden reducirt; Brombromkalium, salpeters. Quecksilberoxydul, Phosphormolybdänsäure und Goldchlorid fällten; Kaliumwismuthjodid rief nach einigem Stehen ebenfalls einen Niederschlag hervor; Sublimat und Kaliumquecksilberjodid verursachten Trübungen. Mit Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Schwefelsäure und Zucker, Salzsäure und Salpetersäure lieferte der Rückstand keine charakteristischen Reactionen.

Einnmaliges Ausschütteln mit Chloroform ergab ungefähr einen ebenso grossen Rückstand, als dreimalige Extraction mit Benzin. Der Rückstand, der Chloroformausschüttelung zeigte sich von dem vorigen verschieden. Gegen Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, salp. Quecksilberoxydul, ammon. Silberlösung, Kaliumquecksilberjodid, alkal. Kupferlösung und Goldchlorid verhielt er sich genau so, wie der Benzinrückstand. Basisch. Bleiacetat rief keinen Niederschlag hervor, wol aber, wenn dem Gemisch ein Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt wurde. Neutrales Bleiacetat bewirkte eine schwache Trübung. Brombromkalium und Sublimat erzeugten keine Fällungen, Schwefelsäure und Zucker bewirkten eine bald vorübergehende Rothfärbung.

Das sogenannte Enzianbitter Dulk's scheint, erhaltenen Resultaten nach zu schliessen, ein Gemenge zweier Bitterstoffe zu sein, von denen der eine in Benzin, der andere in Chloroform löslich ist.

Zur Trennung der beiden Bitterstoffe, des Hopfenbitters vom Enzianbitter, behandelte ich den Auszug eines Gemisches von Hopfen und Enzianwurzel wie oben angegeben. Die erst-

erhaltene Fällung durch neutral. Bleiacetat wurde entfernt, während die andern, durch basisch. Bleiacetat und Ammoniak bewirkte, mittelst Schwefelwasserstoffgas zerlegt wurde.

Die Benzin- Ausschüttelung hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, welcher keine befriedigenden Resultate lieferte, und traten hier Hopfenbestandtheile, die durch basisch. Bleiacetat und Ammoniak ebenfalls gefällt werden, störend entgegen. Zur Entfernung dieses hindernden Einflusses versetzte ich die auszuschüttelnde Flüssigkeit mit Eisenchlorid, welches einen Niederschlag bewirkte. Die so vorbereitete Lösung des Enzianbitters gab die oben angeführten Resultate.

Ferner unterwarf ich einen Auszug der Enzianwurzel der Dialyse und fand, dass der Bitterstoff in's Dialysat übergeht.

Die Auffindung des Enzianbitters im Biere, zu dem auf 4 Lit. Würze, 30 Gr. Hopfen und 24 Gr. Enzianwurzel genommen. bot hiernach keine Schwierigkeiten mehr.

1 Lit. des gefälschten Bieres wurde zur Entfernung der Kohlensäure einige Zeit erhitzt. darnach mit neutral. Bleiacetat versetzt, das überschüssig zugesetzte Blei durch die gerade nöthige Menge verd. Schwefelsäure entfernt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Die erhaltene dickflüssige Masse wurde nach dem Erkalten mit Salpetersäure angesäuert und in einen Dialysator gethan. Schon das erste Dialysat, welches in gleicher Weise wie der Auszug des Gemisches aus Hopfen und Enzianwurzel behandelt wurde. liess das Enzianbitter deutlich nachweisen.

Da sowol das 2, als auch das dritte Dialysat nachweisbare Mengen des Bitterstoffes aufzuweisen hatte. dürften gewiss bedeutend geringere Quantitäten der Fälschung aufzudecken sein.

Indem ich glaube meine Aufgabe hiermit gelöst zu haben, sei es mir gestattet. einen vergleichenden Blick auf die Resultate Jundzills und die meinigen zu werfen. Zur leichteren Uebersicht habe ich dieselben tabellarisch zusammengestellt und die von Jundzill mit I, während die von mir erhaltenen mit II bezeichnet.

Wie aus der Tabelle zu ersehen, stimmen unsere Resultate, abgesehen von den Reactionen, die hinzu gekommen,

Petroleumather-Rückstände.

	Würze (Malzextract.)		Bier.		Bier. Zeitlosensamen.	Bier. Kokkelskörner.	Bier. Quassia.	Bier. Dreiblatt.		Bier. Wermuth.	Bier. Porsch.		Bier. Coloquithen.				
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.			
		Meth. A. Meth. B.		M. A. M. B.		M. A. M. B.		M. A. M. B.		M. A. M. B.		M. A. M. B.		M. A. M. B.			
Eisenchlorid - - - -	-	-	Fällung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Salp. Quecksilberoxydul - - -	-	-	Fällung	-	Trüb.	-	Trüb.	-	Trüb.	-	Trüb.	-	Trüb.	-			
Ammon Silberlösung - - -	-	-	Bräunung	-	Bräunung	-	Bräunung	-	Trüb.	-	Reduct.	-	Bräunung	-			
Goldechlorid - - - -	-	-	Reduct.	-	Reduct.	-	Reduct.	-	Reduct.	-	Reduct.	-	Reduct.	-			
Kaliumquecksilberjodid - - -	-	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-			
Jodkalium - - - -	-	-	Trübung	-	Trüb.	-	Trüb.	-	Trüb.	-	Trüb.	-	Trüb.	-			
Bromkalium - - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Kaliumwismuthjodid - - -	-	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-	Fällg.	-			
Phosphormolybdänsäure - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trüb.	-	-	-			
Gerbsäure - - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Alkal. Kupferlösung - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Basisch. Bleiacetat - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Conc. Schwefelsäure - - -	Braun	Gelb	Gelb	Gelb	-	-	-	-	Blass- bräunlich	Gelb.	Gelb	Roth violett.	Roth violett Bräunl. violett	Braun	Braun	Bräunl.	-
Fröhde's Reagens - - -	Braun	Gelb	Gelbb.	Gelb	-	-	-	-	-	Gelbb.	Gelbb.	-	-	-	-	-	-
Salzsäure - - - -	Gelb	Farblos	Gelblich	Farblos	-	-	-	-	-	Gelbl.	Gelbl.	-	Gelb	-	-	-	-
Salpetersäure - - - -	Braun	Gelb	Gelb	Gelb	-	-	-	-	-	Gelb.	Gelb	-	Gelb	-	-	-	-
Schwefels.- und Zucker - - -	Braun	Gelb	Gelb	Gelb	-	-	-	-	-	Gelb.	Gelb	Dunkel violett	Dunkel rothviolett	-	-	-	-
Rauchende Salpetersäure - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Grünerb. violett.	-	-	-	-

Benzin - Rückstände.

	Wärze (Malzextract.		Bier.		Bier. Zeitlosensamen.		Bier. Kokkelskörner.		Bier. Quassia.		Bier. Dreiblatt.		Bier. Wermuth.		Bier. Porsch.		Bier. Coloquinthen.	
	I.		I.		I.		I.		I.		I.		I.		I.		I.	
	II.		II.		II.		II.		II.		II.		II.		II.		II.	
	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.	M. A.	M. B.
Eisenchlorid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Schwache Bräunng.	-	-	-	-	-	-	-	-
Salpet. Quecksilberoxydul	-	-	-	-	Reduct.	Reduct.	-	-	Gelblich	Theilw. Reduct.	-	Theilw. Reduct.	Reduct.	Reduct.	-	Trübg. Reduct.	Trübg. Reduct.	-
Ammon. Silberlösung	-	-	-	-	Reduct.	Reduct.	-	-	-	Reduct.	-	Reduct.	Reduct.	Reduct.	-	Reduct.	Theilw. Reduct.	Theilw. Reduct.
Goldchlorid (b. Erwärmen)	Reduct.	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	-	Fällg.	Trübg.	-	Fällg.	Trübg.	-	Fällg.	Fällg.	Fällg.
Kaliumquecksilberjodid	-	-	-	-	Fällg.	Fällg.	Fällg.	-	-	Fällg.	Fällg.	-	Fällg.	Fällg.	-	Fällg.	Fällg.	Fällg.
Jodjodkalium	-	-	-	-	Trübg.	Fällg.	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	-	-	-	-	-
Brombromkalium	-	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	-	-	-	-	-
Kaliumwismuthjodid	-	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	-	-	-	-	-
Phosphormolybdänsäure	Fällg.	Fällg.	-	Fällg.	Fällg.	Fällg.	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	Fällg.	Trübg.	Fällg.	Fällg.	Trübg.	Trübg.
Gerbsäure	-	-	-	-	Fällg.	Fällg.	-	-	Fällg.	Fällg.	Fällg.	-	Fällg.	Reduct.	-	Fällg.	Reduct.	Reduct.
Alkal. Kupferlösung	-	-	-	-	Theilw. Reduct.	Theilw. Reduct.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Basisch. Bleiacetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Trübg.	-	Trübg.	Fällg.	-	-	-	-	-
Conc. Schwefelsäure	-	-	Braun	-	Gelb.	Gelb.	-	-	-	-	-	-	Violett	Violett	Violett	Violett	Gelbbbr.	-
Fröhde's Reagens	-	-	Braun	-	-	-	-	-	Braun grünlich.	-	-	-	-	Violett	Violett	Violett	-	-
Salzsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Salpetersäure	-	-	-	-	Violett.	Violett	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Schwefels- und Zucker	-	-	Spurweise roth.	-	-	-	-	-	Kaum er- kennb roth	Röthlich	Blassröth- lich	-	Braun	Dunkel- rothviol.	Dunkel- rothviol.	Roth	Dunkel- rothviol.	Dunkel- rothviol.
Verd. Schwefelsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Menyan- tholger.	Menyan- tholger.	Menyan- tholger.	-	-	Ericinol- geruch	Ericinol- geruch.	Ericinol- geruch.

nicht überall überein. Das verschiedene Verhalten, trotz annähernd gleicher Verarbeitung der Biere, ist möglichen Falls auf ein verschiedenes Brauverfahren zurückzuführen, denn bekanntlich ist der Charakter eines Bieres von dem Brauverfahren und der Mälzerei abhängig.

Eine reinere und bessere Abscheidung der normalen Bierbestandtheile erzielen wir durch basisches Bleiacetat und Ammoniak, welche Beobachtung ich noch schliesslich bei der Verarbeitung eines hiesigen Porters gemacht. Nicht anwendbar ist sowol dieses, als auch das andere Verfahren zur Ermittlung der Aloëbestandtheile und des Gentianabitters im Biere. Wo jedoch diese modificirte Methode in Anwendung gezogen werden kann, wo der in Betracht kommende Bestandtheil durch erwähnte Fällungsmittel aus dem Biere nicht entfernt wird, darf ich sie bestens empfehlen.

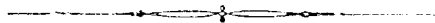
Schliesslich resumire ich kurz, was ich durch diese Arbeit erzielt:

1) Weist dieselbe nach, dass die wol am häufigsten in Betracht kommenden bitteren Bestandtheile der Hopfen-Surrogate durch den Gährungsprocess keine Zersetzung erleiden;

2) lässt sie der Möglichkeit Raum, auch in stark sauer gewordenen Bieren Fälschungen zu ermitteln;

3) lehrt sie ein besseres und reineres Abscheidungsverfahren der meisten Bitterstoffe kennen, und

4) giebt sie zur Ermittlung der Aloëbestandtheile und des Gentianabitters im Biere neue, brauchbare, sich bewährende Methoden an.



Thesen.

1) Es giebt keine Methode, den wahren Alcoholgehalt des Bieres zu bestimmen; die bis hierzu existirenden liefern nur annähernd genaue Resultate.

2) Reine Oberhefe erzeugt nur Obergährung, selbst wenn man sie mit Würze von niedrigerer Temperatur anstellt, als es gewöhnlich geschieht und umgekehrt Unterhefe allein nur Untergährung. Die Annahme Rüdingers, sowie die vieler Brauer, dass Oberhefe in Unterhefe, Unterhefe in Oberhefe überzugehen vermag, ist eine irrige.

3) Bei der Darstellung des Bittermandelwassers ist es nothwendig, den Sauerstoff der Luft möglichst fern zu halten und braucht das Gemenge vor der Destillation nicht so lange zu stehen, als mehrere Pharm. es vorschreiben.

4) Das so häufige Nichtarbeitenwollen der Hefe ist meist auf eine Verunreinigung derselben mit Hopfenharz zurückzuführen.

5) In der Bierbrauerei ist die Praxis der Theorie stark vorausgeeilt.

6) Die Angabe Schroff's jun., dass das Alcaloid von Veratr. Labelian. mit der Salzsäure-Reaction des Veratrins übereinstimmt, ist keine richtige.

7) Die von der russisch. Pharm. gegebene Vorschrift zu Liq. Ferri acetici ist unzweckmässig.

8) Der Bitterstoff des Hopfens wird durch schweflige Säure nicht zerstört.

5

12440