dass wir dabei so weit gehen können, als es die Empfindlichkeit der concentrirten Salpetersäure erlaubt.

Die Vorzüge aber, welche uns die Empfindlichkeit des essigsäuren Uranyls bietet, werden wir nur benutzen können, wenn wir im Besitze eines Mittels sein werden, welches die phosphorsaure Uranylverbindung löst, ohne dabei den Eiweissniederschlag anzugreifen.

Ueber Ausscheidung des Pikrotoxins aus seinen Lösungen.

Von

R. Palm.

Zu meinen früheren Mittheilungen »Ueber das Verhalten des Pikrotoxins zu Bleiessig und alkoholischem Ammon (Liq. Dzondii)*) muss hier hinzugefügt werden, dass mir bei den derzeitigen Arbeiten mehrere Proben Pikrotoxin vorlagen, die von verschiedenen Bezugsquellen entnommen waren. Nachdem ich die Reactionen mit diesen Proben ausgeführt, erhielt ich mit allen durch Lösungen von Bleiessig und Liq. Dzondii Fällungen, die auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure gelbe, gelbrothe, in's Röthlichviolette übergehende Färbungen annahmen. Nach weiterer genauer Prüfung stellte es sich indessen heraus, dass sich die durch angeführte Reagentien bewirkten Niederschläge nicht immer von gleichem Gehalte erwiesen. Wenngleich die dazu verwendeten Mengen Pikrotoxin vorher genau gewogen waren, so fielen die Niederschläge doch immer ihrem Gewichte nach differirend aus. In Folge eingehenderer Prüfung zur Ergründung dieses Umstandes zeigte es sich, dass die angeführten Proben Pikrotoxin immer einen Gehalt an Fettsäuren, Margarín- und Palmitinsäure — von den Kokkelskörnern herrührend — enthielten, welche auf Zusatz von Bleiessig ebenfalls Fällungen bewirken, welch' letztere durch concentrirte Schwefelsäure gelbroth gefärbt werden; anderntheils wird aber in Lösungen von ganz reinem Pikrotoxin durch angeführtes Reagens ein Niederschlag erzeugt, der sich auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure safrangelb färbt; indessen enthält hierbei die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit noch eine bedeutende Menge Organisches, welches sich aber nicht mehr als Pikrotoxin erwies.

*) Diese Zeitschrift 22, 274.

Die Reaction wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Lösung des Pikrotoxins, gleich gut in Wasser oder Alkohol, wurde erst mit Bleiessig und dann mit so viel alkoholischem Ammon versetzt, als noch Fällung dadurch erzielt und die überstehende Flüssigkeit vollständig entbittert wurde. Indem ich nun die Entbitterung des Pikrotoxins durch den Zusatz der angeführten Reagentien als Merkmal der vollständigen Ausfällung des Pikrotoxins mittelst Bleiessigs betrachtete, wurde ich hierbei durch den Umstand getäuscht, dass die Entbitterung der Flüssigkeit in diesem Falle nicht durch die vollständige Ausfällung des Pikrotoxins bedingt wird, sondern vielmehr durch eine Zersetzung desselben durch Ammon.

Aus diesem Verhalten des Pikrotoxins konnte ich weiter die Schlüsse ziehen

1) dass entweder das Pikrotoxin aus mehreren Stoffen besteht, von denen nur bestimmte durch Bleiessig und Liq. Dzondii gefällt werden, oder

2) dass das Pikrotoxin durch Ammon eine derartige Zersetzung erleidet, dass ein Theil dieser Zersetzungsproducte durch Bleiessig und Liq. Dzondii gefällt wird, während der andere Theil dabei gelöst bleibt; denn der Umstand, dass auch mit ganz reinem Pikrotoxin durch die angeführten Reagentien Fällungen entstehen, wobei aber nicht alles angewendete Pikrotoxin gefällt wird, sondern immer ein Theil desselben in Lösung verbleibt, der nicht mehr die Reaction des Pikrotoxins mittelst Schwefelsäure gibt, spricht für diese Auffassung.

Bei meinen weiteren Untersuchungen war es mir darum zu thun, das Pikrotoxin aus seinen Lösungen zu fixiren, ohne dabei das dasselbe zersetzende Ammon in Anwendung zu bringen, und ich schlug nun zu diesem Zwecke folgendes Verfahren ein.

Eine vorher gewogene Menge reinen Pikrotoxins (ohne Gehalt an Fettsäuren) wurde in reinem Wasser und eine andere Menge wieder in Alkohol gelöst und beide Lösungen mit frisch gefälltem Bleihydroxyd (durch Fällen von Bleiessig mittelst Ammons und sorgfältiges Auswaschen erhalten) vermischt. Hierbei machte ich die überraschende Bemerkung, dass nach anhaltendem Schütteln dieses Gemisches die Bitterkeit der Flüssigkeit merklich abnahm, so dass nach fortgesetztem genügendem Schütteln des Bleihydroxyds mit der Pikrotoxin-Lösung, wobei auch gelindes Erwärmen des Gemisches angewandt wurde, die Flüssigkeit ganz

geschmacklos erschien. Die vom Bleihydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit zeigte sich vollständig entbittert und hinterliess nach dem Verdunsten des Wassers auf dem Wasserbade keine Spur Organisches. Das Pikrotoxin war also bei der angeführten chemischen Operation durch das Bleihydroxyd vollständig aus seiner Lösung weggenommen worden; das auf dem Filter restirende Bleihydroxyd gab nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier mittelst concentrirter Schwefelsäure eine schöne und deutliche Pikrotoxin-Reaction. Die Färbung ist erst gelb, wird aber beim längeren Stehen gelbroth und nach ganz mässigem Erwärmen über einer Spiritusflamme violettroth. Die zweite Probe, das Pikrotoxin aus seiner alkoholischen Lösung durch frisch gefälltes, noch feuchtes Bleihydroxyd zu binden mittelst Schüttelns, erfolgte ebenso wie bei der ersten Probe, auch hierbei erwies sich die vom Bleihydroxyd abfiltrirte Flüssigkeit gänzlich entbittert und hinterliess nach dem Verdampfen des Alkohols nichts Organisches. Das auf dem Filter gesammelte und dann zwischen Fliesspapier abgepresste Bleihydroxyd gab mittelst concentrirter Schwefelsäure eine schöne Pikrotoxin-Reaction und beim stärkeren Erhitzen desselben mit der Säure trat eine bemerkenswerthe Menge Kohle auf.

Zu weiteren Untersuchungen wurde eine Lösung von Pikrotoxin mit Bleiessig vermischt und zu diesem Gemische eine Lösung von Ammoncarbonat zugefügt. Der hierbei bewirkte Bleiniederschlag wurde anhaltend mit der ganzen überstehenden Flüssigkeit geschüttelt und obgleich auch hier eine Entbitterung derselben wahrgenommen wurde, so gab doch der von der Flüssigkeit getrennte Bleiniederschlag nicht die geringste Pikrotoxin-Reaction. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass das Pikrotoxin hierbei ebenso durch Ammoncarbonat, wie durch Ammon selbst eine energische Zersetzung erleidet.

Andere Versuche, die mit Lösungen von Wismuth angestellt wurden, indem zur Lösung von Pikrotoxin in Wasser eine Lösung von Wismuthhydroxyd zugefügt wurde, wobei bekanntlich basisches Wismuthsalz gefällt wird — in der Voraussetzung, dass letzteres nach anhaltendem Schütteln das Pikrotoxin ebenfalls binden würde wie Bleihydroxyd — ergaben negative Resultate. Da dem Chemiker bis dato kein Mittel geboten ist, das Pikrotoxin aus seinen Lösungen zu fixiren, so sind die Consequenzen dieses angeführten Verhaltens desselben gegen frisch gefälltes, noch feuchtes Bleihydroxyd jeden Falles der Art, dass sie mit Vortheil benutzt werden können zum sicheren Nachweis dieses Giftstoffes im Biere, sowie auch bei Vergiftungen.

Wenngleich durch die Ausscheidung des Pikrotoxins nach vorstehender Methode keine stöchiometrischen Verbindungen mit dem Bleihydroxyd hervorgehen, so lässt sich doch immerhin durch Zersetzung des nach der Ausscheidung erhaltenen Bleihydroxydes + Pikrotoxin mittelst Schwefelwasserstoffs, wobei das Pikrotoxin durch Wasser oder besser durch Alkohol in Lösung gebracht werden kann, ersteres genau quantitativ bestimmen.

Von anderen Giftstoffen verhalten sich noch gegen Bleihydroxyd ganz ebenso wie das Pikrotoxin das Digitalin und Solanin. Die Bleiverbindungen dieser beiden letzteren können aber leicht vom analogen Pikrotoxin und von einander selbst durch folgende charakteristische Reactionen unterschieden werden:

- a) Die Verbindung des Bleihydroxyds mit Digitalin wird durch concentrirte Schwefelsäure fleischfarben bis hell rehfarben, welche Färbung durch Brom oder auch Bromkalium nach längerem Stehen smaragdgrün wird,
 - b) die Verbindung des Bleihydroxyds mit Solanin wird durch concentrirte Schwefelsäure dunkel-rehfarben, fügt man dann zum Gemische etwas Zucker hinzu, so nimmt das Gemisch nach einiger Zeit erst eine violette, später aber blau werdende Färbung an.
- St. Petersburg, 14. April 1885.

Ueber Trockenbeerweine.

Von

F. Schaffer.

Bei der steten Vermehrung der Weinfabriken in Frankreich, der Schweiz und anderwärts mussten in den letzten Jahren auch die Lebensmittelchemiker mit den Erzeugnissen dieser Fabriken, den sogenannten Trockenbeerweinen, häufig in Berührung kommen. Trotzdem findet man bisher in der Literatur noch sehr wenig über die Zusammensetzung dieser Kunstweine und noch weniger über die Unterscheidungsmerkmale derselben von den Naturweinen. — Wir wollen in Nachstehendem nebst einigen Analysen von Trockenbeerweinen einzelne Thatsachen zusammenstellen, die wir im Laufe der letzten Jahre über diesen Gegenstand zu beobachten Gelegenheit hatten.

Neben den getrockneten Weinbeeren (Rosinen, Korinthen) werden zur Herstellung der als Trockenbeerweine in den Handel kommenden