

Geldern*) zu folgender Notiz. Schon im Jahre 1874 fand ich im Biere eine Substanz, die in vielen Verhältnissen Aehnlichkeit mit dem Colchicin zeigte. Der Körper war gelb, löste sich mit gelber Farbe grösstentheils in Wasser und ganz in Aether. Die wässrige Lösung gab einen Niederschlag mit Gerbstoff und Jodlösung, die trockne Substanz wurde durch concentrirte Schwefelsäure intensiv gelb, durch conc. Salpetersäure einigermassen roth, aber nicht schön roth. Die letzte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt hellgelb und hierauf durch einen Ueberschuss von Kalilauge orangeroth. In der wässrigen Lösung wurde durch Chlorwasser ein Niederschlag erhalten, der sich in Ammon mit orange-gelber Farbe auflöste. Ich glaubte daher auf die Anwesenheit von Colchicin schliessen zu können. Als ich aber später verschiedene Hopfenarten und darunter eine von mir selbst eingesammelte, untersuchte, resultirte auch eine gelbe Substanz, welche die für das Colchicin angegebenen Reactionen zeigte. Allein die Reactionen auf Alkaloide im Allgemeinen, die Niederschläge mit Jodlösung und Gerbstoff entstanden nicht. Es wurde aber durch angestellte Versuche bewiesen, dass der nie im Biere fehlende Leim, bei der von mir angewandten Methode (die modificirte Methode von Stas-Otto,) auch in Aether übergeht und daher zu den Reactionen mit Gerbsäure und Jodlösung Veranlassung geben kann. Es ist mir dann auch gelungen, aus einer Mischung von reinem Hopfen und Leim, alle Colchicin-Reactionen (die mit Salpetersäure war nicht deutlich) zu erhalten. Durch einen Versuch auf zwei Kaninchen, wovon das eine mit Colchicin, das andere mit der aus dem Hopfen erhaltenen Substanz injicirt wurde, ergab sich dass letztere nicht giftig war. Ich will hier noch bemerken, dass bei vielen Versuchen die Reaction mit Salpetersäure sehr verschieden war; zuweilen wurde eine prachtvoll roth-violette Färbung erhalten, zuweilen auch war die Farbe nicht schön. Der einzige Unterschied zwischen mir und Herrn Dannenberg besteht in Folgendem: Herr Dannenberg spricht von einem Alkaloide, während ich die Alkaloid-Reactionen nur dann bekommen konnte, wenn der gelbe Körper aus dem Hopfen zugleich mit einer der Ingredienzen des Biers, mit Leim, vermischt war. Vielleicht wird Herr Dannenberg bei einer näheren Untersuchung meine Ansicht theilen.

Die Prüfung des Essigs auf freie Mineralsäuren. A. Hilger**)
hat die von Strohl und Witz angegebenen Methoden zur Untersuchung

*) Pharm. Centralhalle 17, 257.

**) Archiv der Pharm., 5, 193.

des Essigs auf Mineralsäuren einer Prüfung unterworfen. In Betreff der Methode von Strohl, welche sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalks in Essigsäure und die Löslichkeit desselben in Mineralsäuren gründet, kommt Hilger zu dem Schluss, dass dieses Verfahren nur beim Vorhandensein grösserer Mengen von Mineralsäuren brauchbar sei.

Mehr Beachtung verdienen die Vorschläge von Witz,*) welche darauf gegründet sind, dass Methylanilinviolett durch Essigsäure nicht verändert wird, sich dagegen mit Mineralsäuren grünblau färbt. Witz hält seine Methode nicht nur zum qualitativen Nachweise, sondern auch zur volumetrischen Bestimmung von Mineralsäuren neben Essigsäure für brauchbar. Wird nämlich z. B. ein schwefelsäurehaltiger Essig in abgemessener Menge mit Methylanilinviolett versetzt, und allmählich titrirte Natronlauge zugefügt, so wird die vorhandene grünblaue Färbung verschwinden, sobald die freie Schwefelsäure neutralisirt ist. Zur Prüfung dieser Methode wurden folgende Versuche angestellt. Es wurden zunächst käufliche, reine Essigproben mit Salzsäure und Schwefelsäure in verschiedenem Procentgehalt versetzt und mit Methylanilinviolett geprüft. Es ergaben sich folgende Resultate:

- 1) Gewöhnliche Essige von 2—4 % Essigsäure verändern die Farbe des Methylanilinvioletts nicht, dagegen färben sogen. Essigsprite das Violett blau.
- 2) Bei Gegenwart von $\frac{1}{5}$ % Schwefelsäure färbt sich Methylanilinviolett blau, bei $\frac{1}{2}$ % Schwefelsäure blaugrün, bei 1 % dagegen intensiv grün.
- 3) Salzsäure enthaltender Essig zeigt beim Vorhandensein von $\frac{1}{10}$ % Salzsäure, mit dem Violett geprüft, sofort eine blaue, bei $\frac{1}{5}$ % Salzsäure dagegen eine grüne Färbung. Bei 1 % Salzsäure endlich verschwindet die Färbung des Violetts vollständig.

Die angewandte Violettlösung enthält in 100 Grm. Wasser 1 Centigramm des trocknen Farbstoffs, und ist in sehr kleinen Mengen, in wenigen Tropfen, anzuwenden.

Weitere Versuche zeigten auf das Bestimmteste, dass beim Vorhandensein geringerer Mengen freier Mineralsäuren, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ %, in welchem Falle Methylanilinviolett keine Veränderung hervorbringt, durch Verdampfen der Mischung die oben angeführten Färbungen deutlich bei genügender Concentration der Flüssigkeit zum Vorschein kommen. Essig mit $\frac{1}{20}$ %

*) Diese Zeitschr. 15, 108.

Schwefelsäure versetzt, gibt beim Verdampfen bei Gegenwart von Violett die Farbentübergänge von Violett zum Blau, von Blau in Grün, je nach der Concentration. Zuletzt resultirt ein grünblauer Rückstand, der sich in Wasser mit schmutzig grünblauer Farbe löst.

Analog verhielten sich Essigproben, mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ % Salzsäure. Die Verdampfungsprobe gelingt am besten in der Weise, dass 25 CC. des zu prüfenden Essigs nach Zusatz von 2—3 Tropfen der Violettlösung vorsichtig direct über der Flamme verdampft werden.

Die Witz'sche Methode verdient daher wohl Beachtung zum qualitativen Nachweis von Mineralsäuren in Essig, jedoch mit den Modificationen hinsichtlich der auftretenden Färbungen.

Bei käuflichen, schwächeren Speiseessigsorten wird demnach das Methylanilinviolett in der oben angegebenen Weise mit Erfolg bei der Prüfung auf Mineralsäuren, speciell Salz- und Schwefelsäure, angewandt.

Weniger günstig fielen die quantitativen Bestimmungen aus. Abgesehen davon, dass die Uebergänge der grünblauen und blauen Färbungen zu Violett ausserordentlich schwer zu unterscheiden sind, zeigte sich die noch weitere, sehr unangenehme Erscheinung, dass die violette Färbung stets vor dem Neutralisationspunkt der Mineralsäure eintrat.

Zahlreiche Versuche mit Essigsorten von verschiedenem Procentgehalt an Mineralsäuren gaben beim Titriren mit $\frac{1}{10}$ Normalnatron den Gehalt an Mineralsäuren niemals in annähernd richtigen Zahlen.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber den Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen. H. Vohl*) macht darauf aufmerksam, dass seine Methode zur Entdeckung von Schwefel in organischen Verbindungen, Erhitzen mit Natrium und Nachweis des Natriumsulfids durch Nitroprussidnatrium, ganz vortrefflich ist, wenn es sich darum handelt, einen Schwefelgehalt überhaupt nachzuweisen, oder wenn man schon im Voraus weiss, in welcher Form derselbe in der Substanz nur vorhanden sein kann. Sie hat jedoch einen geringeren Werth, wenn es sich um das Erkennen der Form, in welcher der Schwefel in der Verbindung vorkommt, handelt, weil

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin 9, 875.