

## Die Nahrungsmittel.

**Litteratur:** J. König, Chem. d. menschl. Nahr. u. Genussmittel. Berlin 1893. Ausführlichstes Werk, vollständigste Sammlung bisheriger Analysenresultate. — F. Elsner, Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers. Hamburg und Leipzig. — A. Hilger, Vereinbarungen, betr. Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen. Herausgegeben im Auftrage der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie. Berlin 1885. — Berichte über die Versammlungen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie. — A. Hilger, Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel. Berlin (seit 1886). — Heger, Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Wien (seit 1887). — K. B. Lehmann, Methoden der praktischen Hygiene. Wiesbaden 1890. — E. Wein, Agriculturchemische Analyse. Stuttgart 1889.

Die Nahrungsmittel der Menschen werden gemeiniglich nach ihrer Herkunft in zwei grosse Gruppen eingeteilt, in animalische und vegetabilische.

Obgleich beide Abteilungen im allgemeinen dieselben Nahrungsstoffe enthalten, so weichen sie doch in ihrem Verhalten im Darm sehr auseinander.

Die animalischen Nahrungsmittel enthalten viel Eiweiss und Fett, wenig Kohlehydrate; die vegetabilischen vorwiegend Kohlehydrate neben geringen Mengen von Eiweiss und Fett. Die animalischen Nahrungsmittel sind fast vollständig ausnutzbar, bei den vegetabilischen dagegen ist die

Ausnutzung des Eiweisses manchmal<sup>1)</sup> eine recht mangelhafte, die Ausnutzung der N-freien Stoffe dagegen durchweg eine günstigere.

Die vegetabilischen Nahrungsmittel erfordern eine viel grössere Verdauungsthätigkeit; es hat dies seinen Grund hauptsächlich darin, dass ihre Nährstoffe in Zellen mit starken Hüllen (Cellulose) eingeschlossen sind und der Einwirkung der Verdauungssäfte widerstehen; ausserdem übt die Cellulose einen Reiz auf die Darmwandung aus und bewirkt dadurch eine raschere Entleerung des Darms, so dass schon wegen der kürzeren Zeitdauer der Einwirkung der Säfte keine vollständige Ausnutzung möglich ist.

Auch die Salze der animalischen und vegetabilischen Nahrungsmittel haben verschiedenartige Zusammensetzung. Bei den animalischen Nahrungsmitteln herrschen die Natronsalze, bei den vegetabilischen die Kalisalze vor.

## I. Animalische Nahrungsmittel.

### 1. Das Fleisch.

**Litteratur:** Schmidt-Mühlheim, Ad., Handbuch der Fleischkunde. Leipzig 1884. — Falk, C. Ph., Das Fleisch. Marburg 1880. — Johne, A., Der Trichinenschauer. Berlin 1889. — Schmidt-Mühlheim, Ad., Der Verkehr mit Fleisch und Fleischwaren und das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879.

Das Fleisch als Nahrungsmittel, wie es vorzugsweise von den landwirtschaftlichen Nutztieren und den Fischen, zum geringeren Teile auch von anderen Tieren (Wild, Geflügel) gewonnen wird, besteht der Hauptmasse nach aus dem quergestreiften Muskelgewebe, dem jedoch stets mehr oder weniger Knochen, Sehnen, Fettgewebe etc. anhängen.

Das Verhältnis von Muskelgewebe, Knochen und Fett im käuflichen Fleisch ist nach Friedel<sup>2)</sup> folgendes: Auf

<sup>1)</sup> Das Eiweiss der Leguminosen geht fast völlig in das Blut über, bei Genuss von Gemüse, Kartoffeln etc. dagegen können bis zu 25 % des genossenen Eiweisses den Körper wieder unbenützt verlassen.

<sup>2)</sup> v. Voit, Unters. d. Kost in einigen öffentlichen Anstalten 23.

100 Teile Muskelfleisch kommen im Mittel 8,4 T. Knochen und 8,6 T. Fett.

Wird das käufliche Fleisch von den Knochen und dem sichtbaren Fett möglichst — eine vollständige Trennung gelingt nie — befreit, so resultiert fast reines Muskelfleisch, dessen Zusammensetzung nach Voit<sup>1)</sup> eine nahezu konstante ist. Es enthält:

Wasser . . . . .	75,8	%
Trockensubstanz . . . . .	24,2	"
Eiweiss und leimgebende Stoffe	20,0	%
Fette . . . . .	1,0	"
Asche und Extraktivstoffe .	3,2	"

**Chemische Bestandteile des Muskelfleisches.** Den Wassergehalt des sorgfältig von Fett und Sehnen befreiten Fleisches verschiedener Schlachttiere fand P. Petersen<sup>2)</sup> zwischen 71.93% (Schweinefleisch) und 79.29% (Kalbfleisch); 20 verschiedene Bestimmungen ergaben einen mittleren Wassergehalt von 76,2%. — Der Wassergehalt des frischen Fischfleisches ist grösseren Schwankungen unterworfen. A. Almen<sup>3)</sup> fand im frischen Fleisch des Flussaaals 52.78%, Payen und Woods<sup>4)</sup> im Fleisch der Seezunge 86.14% Wasser.

An stickstoffhaltigen Substanzen finden sich im Muskelfleisch als unlösliche Verbindungen die Muskelfaser (mit 16—18% Myosin und geringen Mengen Musculin) und das leimgebende Bindegewebe (Elastin, Collagen); im Fleischsaft begegnen wir hauptsächlich Albumin, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin und Xanthin. Spurenweise sind ferner in dem Muskelfleische nachgewiesen: Harnsäure, Harnstoff, Taurin, Leucin, Inosinsäure und Fermente.

Nach Petersen liegt der N-gehalt bei dem frischen Muskelfleisch unserer gewöhnlichen Schlachttiere zwischen 3.03 und 3.64%, bei wasserfreiem Fleisch zwischen 11.88

<sup>1)</sup> v. Voit, *Unters. d. Kost in einigen öffentl. Anstalten* p. 23.

<sup>2)</sup> *Ztschr. f. Biologie* 1871. VII, 166.

<sup>3)</sup> *Analyse des Fleisches einiger Fische*. Upsala 1877.

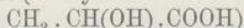
<sup>4)</sup> *C. r.* XXXIX, 318.

und 15.07  $\frac{0}{0}$ . Für die einzelnen Fleischsorten ergaben sich folgende Mittelzahlen:

Rindfleisch . . . .	3.29 $\frac{0}{0}$ N
Schweinefleisch . . . .	3.25 „
Hammelfleisch . . . .	3.15 „
Kalbfleisch . . . .	3.18 „
Pferdefleisch . . . .	3.48 „

Das Fischfleisch enthält im frischen Zustande 1.1 bis 3.5  $\frac{0}{0}$ , im wasserfreien Zustande 4.46—15.19  $\frac{0}{0}$  Stickstoff.

Von stickstofffreien Substanzen sind im Muskelfleisch gefunden: Glykogen, Inosit (charakteristischer Bestandteil des Pferdefleisches), die rechtsdrehende Fleisch- oder Para-Milchsäure (Aethyliden-Milchsäure) =



und die Aethylen-Milchsäure =



ferner Spuren von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure.

Der tote Muskel enthält auch einen reduzierenden Zucker (Fleischzucker), der wahrscheinlich aus dem Glycogen entsteht.

Das sog. reine Muskelfleisch enthält stets noch Fett (0.5—3.5  $\frac{0}{0}$ ); dieses nicht oder wenig sichtbare Fett, welches ebenso zusammengesetzt ist, wie das sichtbare Fett, kann, da den Fetten der verschiedenen Tiere in Bezug auf Aussehen, Konsistenz, Schmelz- und Erstarrungspunkt etc. verschiedene Eigenschaften zukommen, zur Feststellung der Herkunft des Fleisches dienen. Vergleiche über den Nachweis von Pferdefleisch Seite 99.

Die Mineralbestandteile des Muskelfleisches, deren Menge 0.8—1.8  $\frac{0}{0}$  des ursprünglichen, 3.2—7.5  $\frac{0}{0}$  des wasserfreien Fleisches beträgt, bestehen vorwiegend aus Kalium-, Calcium- und Magnesium-Phosphat; dann folgt Chlornatrium.

Von Gasen enthält das Muskelfleisch grössere Mengen Kohlensäure neben geringen Mengen Stickstoff.

Der frische Muskel reagiert amphoter; mit dem Eintritt der Totenstarre (Gerinnung des Myosins) wird die Reaktion infolge erhöhter Milchsäurebildung (Böhm) sauer.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Nach M. Ekunina (Journ. f. pr. Chem. 1880. XXI, 478) ist die postmortale saure Reaktion tierischer Gewebe die Folge der

Die Rotfärbung des Muskels, welche auch nach völliger Entfernung des Blutes aus den Kapillaren bestehen bleibt, rührt von Hämoglobin her (W. Kühne).

**Das käufliche Fleisch.** Das Fleisch als Nahrungsmittel, wie es eingangs definiert wurde, zeigt in seiner Zusammensetzung je nach der Konstitution der Schlachttiere, je nach dem Körperteil, dem es entnommen wurde, je nach der Schlachtmethode etc. beträchtliche Unterschiede. In der Regel nimmt der Wasser- und Stickstoffgehalt des Fleisches in dem Maasse zu, in welchem der Fettgehalt abnimmt. So enthielt fettes Ochsenfleisch mit 32.49 % Wasser 55.11 % Fett, mageres Ochsenfleisch mit 74.26 % Wasser nur 3.45 % Fett.

**Die Schlachtabfälle.** Dieselben machen einen beträchtlichen Teil (bis zu  $\frac{1}{3}$ ) des Lebendgewichtes der Tiere aus und verdienen hinsichtlich ihres Nährwertes volle Beachtung.

Der Gehalt der als Schlachtabfälle bezeichneten Organe (Leber, Niere, Milz, Lunge, Herz, Blut) an N-substanz ist ein ganz bedeutender und kommt demjenigen des Muskelfleisches sehr nahe; derselbe besteht aber zum grossen Teile aus leimgebenden Geweben, welche zwar nicht das Eiweiss ersetzen, aber doch eiweissersparend wirken. Ausserdem enthalten die aufgeführten Organe ziemlich grosse Mengen Fett.

Die Knochen bestehen aus dem leimgebenden Knochenknorpel, anorganischen Salzen (grösstenteils Erdphosphaten) und Fett, das (mit etwas Albumin und Salzen) in den Kanälchen enthalten ist. Das in den Röhrenknochen befindliche Knochenmark enthält wenig Wasser (bis 6 %)

sofort nach dem Tode eintretenden Zersetzung durch Spaltpilze. Dabei treten zuerst flüchtige Fettsäuren auf, welche von der beginnenden Zersetzung des Eiweisses herrühren, bald darauf die von Glykogen her stammenden beiden Milchsäuren. Je reicher das Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger erhält sich die saure Reaktion, so besonders bei der Leber, Lunge, den Muskeln. Bei Bruttotemperatur verschwinden 20—40 Stdn. nach dem Tode die Milchsäuren und statt ihrer tritt Bernsteinsäure auf, bis schliesslich bei allen Geweben die saure Reaktion in die alkalische übergeht in Folge der nun vorwiegenden Zersetzung des Eiweisses und Bildung von viel Ammoniak.

und geringe Mengen Stickstoffsubstanz (bis 5 ‰); die Hauptmasse ist Fett.

Die Knochen werden vorteilhaft zur Bereitung von Suppen (unter Zusatz von etwas Fleisch oder Fleischextrakt und Gewürz) verwendet. Von 100 gr frischen Rindsknochen gehen beim Auskochen mit Wasser in Lösung: 7.289 gr Trockensubstanz mit 2.837 gr N-substanz, 4.114 gr Fett und 0.338 gr Salze und sonstige organische Stoffe. 100 gr Röhrenknochen eines 6jährigen Ochsen lieferten neben 4.676 ‰ Knochenmark noch 1.389 gr gelöster Trockensubstanz mit 1.012 gr Fett, 0.181 gr N-substanz und 0.196 gr Salze und sonstige organische Stoffe.

#### Veränderungen des Fleisches bei der Zubereitung.

Das Fleisch wird vom Menschen nur ausnahmsweise im rohen Zustande genossen, fast immer wird es erst nach vorausgegangener Zubereitung, Sieden oder Braten gegessen. Beim Sieden und Braten des Fleisches wird das Bindegewebe durch die Wärme und Säure in Leim verwandelt, infolgedessen sich die Muskelfasern leichter trennen lassen. Ferner wird das Eiweiss zum Teil coaguliert und ein Teil des Fleischsaftes ausgepresst.

Die Veränderungen des Fleisches bei der Zubereitung sind nach Liebig<sup>1)</sup> die folgenden: Bringt man Fleisch in kaltes Wasser und erwärmt langsam, so geht ein Teil der Salze, das lösliche Eiweiss und andere Extraktivstoffe in das Wasser. Bei 56° gerinnt das in der Flüssigkeit gelöste Eiweiss, bei 70° auch das Hämoglobin; die Flüssigkeit wird klar, während sich ein braunes Gerinnsel abscheidet. Bei weiterem Erhitzen geht das Bindegewebe in Leim über, der teils in Lösung geht; sodann gerinnt auch das Eiweiss und das Hämoglobin des Fleisches. Je länger die Einwirkung des siedenden Wassers dauert, desto zäher und geschmackloser wird das Fleisch, desto besser aber die Fleischbrühe. Es ist jedoch ein Irrtum, zu glauben, dass das derartig „ausgekochte“ Fleisch nicht mehr nahrhaft sei; es enthält noch weitaus den grössten Teil

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen, Bd. 62, S. 253; Bd. 146, S. 136.

seines Eiweisses; nur muss es durch Zufügen von Gewürzen, Salz etc. wieder schmackhafter gemacht werden.

Bringt man das Fleisch dagegen sofort in nicht zu viel siedendes Wasser und erhält dies im Sieden, so gerinnt das Eiweiss an der Oberfläche des Fleisches und verhindert nun den Austritt des Saftes; man erhält nun ein schmackhaftes Fleisch, aber eine schlechte Suppe.

Beim Braten des Fleisches behält dasselbe sowohl alle seine Nährstoffe, als auch die schmeckenden Substanzen. Dadurch, dass das Fleisch zunächst einer hohen Temperatur ausgesetzt wird, gerinnt das Eiweiss an der Aussenfläche desselben und das Fett schmilzt. Auch das Hämoglobin wird zerstört und das Fleisch bräunt sich. Es hat nun eine mehr oder weniger undurchdringliche Hülle erhalten, welche den Saft zurückhält. Durch Übergiessen mit dem ausgeschmolzenen Fett wird die Wasserverdunstung noch weiter eingeschränkt; durch Zersetzung der organischen Bestandteile der Kruste aber entstehen eine Anzahl schmeckender und riechender Stoffe, der charakteristische Bratengeruch. Infolge der Koagulation des Eiweisses an der Oberfläche und des schlechten Wärmeleitungsvermögens des Fleisches dringt die Hitze nur langsam in den Braten ein, so dass dieser aussen gar, im Innern erst halbgar sein kann. Hat das Innere eine Temperatur von  $56^{\circ}$  erreicht, so ist auch dieses gar, das Hämoglobin ist aber noch nicht zerlegt; bei  $70^{\circ}$  wird auch dies zerstört und der Braten ist im Innern nicht mehr blutig. Das gesottene Fleisch hat c.  $40\%$ , das gebratene  $19-24\%$  seines Gewichts verloren.

Das rohe, gehackte oder geschabte Fleisch ist, weil es möglichst von Sehnen, Fett und Bindegewebe befreit wird, ohne Zweifel, besonders wegen der starken Zerkleinerung, leicht verdaulich; allein die Möglichkeit einer Übertragung von Parasiten etc. macht den Genuss rohen Fleisches immerhin bedenklich.

Die beim Kochen des Fleisches mit Wasser erhaltene Fleischbrühe enthält nur geringe Mengen (c.  $2\%$ ) fester Substanzen, ihr Nährwert ist daher ziemlich bedeutungslos.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1876. XII, 475.

Dagegen stellt dieselbe ein ausgezeichnetes Genussmittel dar, welches infolge seines Gehaltes an Salzen die Thätigkeit des Verdauungsapparates anregt und daher besonders für Kranke und Rekonvalescenten, deren Verdauung gestört ist, hohen Wert besitzt.

Unter Fleischextrakten versteht man mehr oder weniger stark eingedickte, von Fett und Leim befreite Fleischbrühen, die entweder in feste Form gebracht sind, oder flüssig in den Handel kommen. Die Fabrikation des Fleischextraktes wurde von Liebig angeregt und 1865 in Südamerika von Giebert durchgeführt. Auch die Fleischextrakte haben nicht die Bedeutung von Nahrungsmitteln, sondern sind nur als Genussmittel anzusehen. Die festen Fleischextrakte enthalten durchschnittlich 18—20% Wasser, ca. 60% organische Substanz und 20—22% Salze. Die flüssigen Fleischextrakte enthalten ca. 65% Wasser, 15% organische Substanz, 19% Salze.

Die vor einigen Jahren von Kemmerich<sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht, dass grössere Dosen von Fleischextrakt giftig wirken (infolge der Kalisalze), scheint von K. B. Lehmann<sup>2)</sup> widerlegt.

Die Schmackhaftigkeit des Fleisches hängt hauptsächlich ab von dem Gehalte desselben an (N-haltigen und N-freien) Extraktivstoffen, die entweder schon als solche präexistieren oder auch erst infolge der Zubereitung entstehen; auch die Art des Fettes übt einen wesentlichen Einfluss aus (Schweinefleisch, Hammelfleisch). Von grossem Einfluss ist ferner auf den Wohlgeschmack des Fleisches das Alter und die Rasse der Tiere, das Futter und die Lebensweise. Fleisch von jungen, wohlgenährten Tieren ist zart, während dasjenige alter Tiere infolge des Festwerdens der Muskelfaserwände, des Zurücktretens des Fleischsaftes und der Vermehrung des Bindegewebes zäh und weniger wohlschmeckend wird. Das Fleisch der weiblichen Tiere ist meist zarter, aber nicht so wohlschmeckend als das der männlichen. Das Fleisch von Kälbern, die mit Milch vor-

<sup>1)</sup> Pflüger's Archiv II, 49.

<sup>2)</sup> Arch. f. Hyg. 1885. Bd. 3. S. 249.

zugsweise gemästet wurden, ist wohlschmeckender als das von mit Heu und anderem Futter gemästeten. Fische aus sauberem Flusswasser schmecken besser als solche aus unreinem Sumpfwasser. Selbst das Fleisch von verschiedenen Körperstellen eines Tieres besitzt verschiedenen Geschmack.

**Zersetzung des Fleisches.** Das Fleisch wird gewöhnlich erst nach der Lösung der Totenstarre verwendet, nachdem es durch die Wirkung der entstandenen Säuren seine ursprüngliche Zähigkeit verloren hat; es befindet sich dann bereits im Zustande der beginnenden Fäulnis. Wird dasselbe jedoch noch längere Zeit bei geeigneter Temperatur und bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt, so treten unter Mitwirkung niederer Organismen weitere Zersetzungen ein. Das Fleisch nimmt einen unangenehmen, ekelhaften Geruch und Geschmack an; die dunkelrote Farbe desselben geht in grau, grünlich und violett über; die derbe Konsistenz verliert sich, Fingereindrücke bleiben längere Zeit bestehen, das lockere Bindegewebe zwischen den Muskeln und Muskelbündeln zerfällt, so dass das Fleisch auf der Schnittfläche porös erscheint, die Oberfläche wird schmierig (Bakterienauflagerungen), die Reaktion des Fleisches wird alkalisch; unter Umständen (bei sehr weitgehender Zersetzung) lassen sich anorganische Endprodukte des Zerfalls von Eiweisskörpern (Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc.) nachweisen.<sup>1)</sup>

Neben den sehr zahlreichen Produkten der Fäulnis von Eiweisskörpern treten in faulem Fleische, besonders faulen Würsten und Fischen — manchmal sogar in Fleisch, das äusserlich wenig oder gar keine Merkmale eingetretener Zersetzung zeigt — häufig eigentümliche Stoffe auf, die eine ausgesprochene Giftwirkung auf den menschlichen Organismus ausüben; diese Stoffe werden Fäulnisbasen, Fäulnisalkaloide, Ptomaine genannt. L. Brieger<sup>2)</sup> hat meh-

<sup>1)</sup> Feinschmecker verlangen von dem Fleisch von Wild und Geflügel, dass es einen geringen, aber bereits deutlich durch Geruch und Geschmack erkennbaren Grad von Fäulnis besitze (haut-goût).

<sup>2)</sup> Brieger, Untersuchungen über Ptomaine. Berlin, I. und II. Heft 1885, III. Heft 1886.

rere solche Fäulnisbasen isoliert und als Diamine charakterisiert, Gaertner<sup>1)</sup> hat in dem Fleisch einer notgeschlachteten Kuh einen Mikroorganismus (*Bac. enteritidis*) nachgewiesen, lässt es jedoch zweifelhaft, ob derselbe direkt oder durch Bildung von giftigen Fäulnisbasen schädlich wirke.

Über Wurst- und Fisch-Gift siehe: J. J. Suter. die Fleischvergiftungen in Andelfingen und Kloten. München 1879. (Hyg. Tagesfragen VI). — Senkpiehl, über Massenerkrankung nach Fleischgenuss. Inaug.-Diss. Berlin 1887.

**Konservierung des Fleisches.** Das Bestreben, Fleisch durch eine zweckmässige Behandlung vor Zersetzung zu schützen, ist sehr alt, allein es fehlt immer noch an einer Methode, welche allen Anforderungen genügt, d. h. sich durch Einfachheit und Billigkeit auszeichnet und ein Produkt liefert, dessen Geschmack dem des frischen Fleisches möglichst nahe kommt und auch längere Zeit ohne Widerwillen zu erregen genossen werden kann.

Die Konservierung des Fleisches kann geschehen: 1. durch Trocknen, d. h. Entziehung der den Fäulnisorganismen zu ihrem Wachstum nötigen Feuchtigkeit. Diese Methode wird meist zur Konservierung der Fische benutzt. Der Stockfisch ist ein an der Luft getrockneter Schellfisch; er enthält c. 16<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser und ca. 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Eiweiss. Auch getrocknetes Fischfleisch wird gepulvert und als Fischmehl mit etwa 76<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Eiweiss in den Handel gebracht.

In Südamerika wird Rindfleisch in dünnen Scheiben an der Sonne getrocknet; die getrockneten Riemen heissen Charque, von welchem man verschiedene Qualitäten unterscheidet, je nach der mehr oder weniger vollständigen Entfernung der Sehnen; das am besten von den Sehnen befreite Fleisch heisst Pato, dann folgt Manta, das an Sehnen reichste Fleisch heisst Tassajo.

2. durch einfachen Luftabschluss. Die Fleischstücke werden mit geschmolzenem Fett übergossen oder in Öl gelegt (Sardinen) und in Büchsen luftdicht verschlossen.

3. durch Anwendung von Kälte. Diese Methode findet zur Zeit viel Anwendung auf transatlantischen Schiffen,

<sup>1)</sup> Corr.-Bl. d. allg. ärztl. Thüring. Ver. 1888. Nr. 9.

in denen eigene Kammern mit Kühlvorrichtungen zur Aufnahme ganzer oder geteilter Tierkörper eingerichtet sind.

4. Kochen des Fleisches unter gleichzeitigem Luftabschluss. Diese von Appert (1809) angegebene Methode findet hauptsächlich in Amerika und Australien Anwendung; die Präparate sind uns unter der Bezeichnung „Büchsenfleisch, Corned-beef“ genügend bekannt. Vielfach werden diesen Produkten noch konservierende Salze (Borsäure etc.) zugefügt.

5. Zusatz von fäulniswidrigen Stoffen. Das am meisten ausgeübte, an dieser Stelle zu besprechende Konservierungsverfahren ist das Einsalzen oder Einpökeln. Das Fleisch wird mit Kochsalz (auch unter Zusatz von Salpeter zur Erhaltung der roten Farbe) eingerieben, in Fässer aufgeschichtet und mit Salz überdeckt. Der Fleischsaft löst das Salz auf, wobei gleichzeitig eine Wasserentziehung stattfindet; ausserdem dringt die Salzlösung in das Fleisch ein.

Durch das Einsalzen verliert das Fleisch neben geringen Mengen von Eiweiss besonders Extraktivstoffe und von den Salzen vorzugsweise Kali und Phosphorsäure (Voit<sup>1)</sup>). Am bekanntesten sind das Pökelschweinefleisch, Pökelrindfleisch, Salzheringe, Sardellen. Ein längerer Gebrauch von Pökelfleisch kann Verdauungsstörungen nach sich ziehen.

Ausser Kochsalz und Salpeter sind noch eine grosse Menge anderer Salze, Salzgemische und Konservierungsflüssigkeiten vorgeschlagen worden, deren hauptsächlichster Bestandteil meist Borsäure und Borax ist.

Auch durch das Räuchern des Fleisches, welches vielfach dem Einsalzen folgt, wird demselben einerseits Wasser entzogen, andererseits aber wird die Oberfläche mit im Rauch enthaltenen konservierenden Stoffen (Kreosot, brenzliche Öle) imprägniert; vielleicht findet auch eine teilweise Koagulierung des Eiweisses statt. Geräuchert werden: Rindfleisch (Zunge), Schweinefleisch (Speck, Schinken), Würste, Häringe, Aale, Lachs etc.

Die Wurstfabrikation bezweckt ebenfalls einer-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1879, 493.

seits eine längere Konservierung des Fleisches; andererseits aber auch eine Verwertung von Schlachtabgängen (Blut, Lunge, Leber etc.), im Verein mit minderwertigem Fleisch. Das zur Wurstbereitung bestimmte Material wird mit Fett und Gewürzen versetzt, fein gewiegt und in Därme gefüllt. Die Würste werden entweder frisch, roh oder gekocht gegessen oder sie werden getrocknet oder geräuchert aufbewahrt. Wie ihre Bereitungsweise sehr verschieden ist, so auch ihre Benennungen.<sup>1)</sup> Leider wird dieses beliebte Nahrungsmittel vielfach durch Beimischung fremdartiger Substanzen nicht nur entwertet, sondern auch in unverzeihlichem Leichtsinne (durch Zufügung von ungesundem, schlechtem Fleisch) geradezu zu einem gefährlichen Lebensmittel herabgesetzt.

Pasteten sind, wie die Würste, Gemenge von zerkleinertem Fleisch, Fett und Gewürzen, doch wird zu ihrer Bereitung nur bestes Fleisch und Fett benutzt. Die als Leckerbissen bekannte Strassburger Gansleberpastete besteht aus zerkleinerter Gänseleber, Gänsefett und Gewürz.

Siehe noch: H. Kämmerer, über Konservierung von Fleisch und Fleischwaren. Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. in München 1887, pag. 8. Berlin, C. J. Springer.

**Fleischpräparate.** a) Peptone. Weil die konzentrierten Fleischbrühen, die Fleischextrakte, der Hauptsache nach neben Salzen nur Fleischbasen, aber keine eigentlichen Nährstoffe (Eiweiss) enthalten, hat schon J. v. Liebig vorgeschlagen, Fleischpräparate herzustellen, welche auch die löslichen Eiweissstoffe enthalten. Liebig hatte, wie bereits früher mitgeteilt, die irrige Ansicht, dass das Eiweiss das einzig Nahrhafte sei, für dessen Zufuhr in erster Linie gesorgt werden müsste. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass eine einseitige Zufuhr von Eiweiss zur Erhaltung des Körperbestandes nicht genügt, im Gegenteil durch Steigerung des Fettumsatzes nachteilig wirken kann.

<sup>1)</sup> Die Instruktion für die Markt- und Bezirksinspektoren in München führt z. B. 31 verschiedene Wurstsorten auf.

Das von Liebig<sup>1)</sup> durch Behandlung des gehackten Fleisches mit verdünnter Salzsäure (250 gr Fleisch, 560 gr Wasser und 4 Trpf. Salzsäure) in der Kälte dargestellte *infusum carnis* enthielt nach Bauer u. Voit<sup>2)</sup> nur sehr geringe Mengen Eiweiss (2.24 % feste Bestandteile mit 1.15 % Eiweiss und 0.79 % Mineralbestandteilen). Bauer u. Voit haben dann aus dem Fleische durch starkes Pressen einen Saft (*succus carnis*) gewonnen, der 6 % Eiweiss enthielt. Später hat man auf künstliche Weise lösliche Fleischpräparate hergestellt, Peptone, *fluid meats*, Fleischlösungen genannt. Wir unterscheiden mit König<sup>3)</sup>:

1. Pepsin-Peptone, durch Einwirkung von saurem Magensaft (Pepsin und Salzsäure) auf Eiweiss erhalten.

2. Pankreas-Peptone, durch Einwirkung von Pankreatin oder Trypsin auf Eiweissstoffe in alkalischer Lösung erhalten.

3. Pflanzenpepsin-Peptone, durch Einwirkung eines im Melonenbaum, *Carica Papaya*, enthaltenen Fermentes, des Papayotin oder Papayin, erhalten.

4. Fleischlösungen, erhalten durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf (Spaltung der Eiweisskörper durch Hydratation).

In neuester Zeit kommen noch verschiedene Peptone in den Handel, welche mit Hilfe anderer, teils geheim gehaltener fleischlösender Fermente hergestellt werden sollen; so ein Malto-Fleisch-Pepton und Malto-Pepton von A. Braun-Wiesbaden, zu dessen Bereitung angeblich das Ferment dem Sauerteig entnommen ist; ferner Maggi's Präparate etc.

Einige Produkte, die als Peptone in den Handel kommen, haben mit dem Pepton weiter nichts gemeinsam, als den Namen.

Über den Nährwert der Peptone siehe Seite 57.

b) Suppenkonserven. Unter dieser Bezeichnung kommen eine Reihe von Fabrikaten in den Handel, welche Gemische sind:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 1854, 244.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Biologie 1869, V, 536.

<sup>3)</sup> König, d. menschl. Nahrungs- u. Gen.-Mittel II, 178; Ztschr. anal. Chem. 1889.

1. von Fleisch mit Mehl, Gemüse und Fett. Dahin gehören die Leguminosenfleischtafeln von L. Léjeune-Berlin, die Suppenpulver von Dennerlein & Co. in Berlin, die Feld-Menagefabrikate von F. Flörken-Mayen, der Konservenfabrik Ansbach und anderer.

2. von Fleischextrakt mit Mehl, Fett und Gewürzen. Hierher sind verschiedene Suppenkonserven von C. H. Knorr-Heilbronn und die kondensierten Suppentafeln von L. Léjeune, sowie die Bouillonkapseln von Quaglio zu rechnen.

3. von Mehl mit Fett und Gewürzen. Fabrikate von Rud. Scheller-Hildburghausen, Alex. Schörke & Co. Görlitz etc.

Der Nährwert dieser sog. Suppenkonserven ist begreiflicherweise ein sehr verschiedener, je nachdem dieselben mit Fleisch, nur mit Fleischextrakt oder nur mit Fett allein hergestellt sind. Bei derartigen Fabrikaten sollte stets für die Art der Mischung und die Zusammensetzung Garantie geleistet sein.

c) Käufliche Saucen. Dies sind Pflanzen- und Gewürzextrakte, denen meistens Extrakte von Fisch- oder sonstigem Fleisch, sowie Zuckercouleur, Mehl und Kochsalz zugesetzt sind.

Sehr verbreitet und vielfach untersucht ist die japanische Soja, zu deren Herstellung das Mehl der Sojabohne (*Dolichos* [Soja] *hispida*) den Hauptbestandteil hergibt. Über die Darstellung der Soja siehe Ztschr. landw. Gew. 1889. IX, 44; Hilger, Vierteljahrsschrift üb. d. Fortschritte auf d. Gebiete d. Chemie d. Nahr. u. Genussm. 1890. V, 161. Nach J. Tahara u. M. Kitao<sup>1)</sup> enthält die japanische Soja im Mittel 36.71 % Trockensubstanz, 3.8 Zucker, 1.3 Dextrin, 19.45 Asche (grösstenteils Kochsalz); ausserdem ist etwas freie Säure vorhanden.

Die **Verdaulichkeit** des Fleisches ist eine sehr gute. J. Ranke<sup>2)</sup> konnte im Tag im Maximum 2000 gr Fleisch verzehren und 1080 gr zersetzen; Rubner<sup>3)</sup> nahm 1435 gr

<sup>1)</sup> Rev. internat. scientif. 1889. II, 159.

<sup>2)</sup> Arch. f. Anat. u. Physiol. 1862, 311.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Biologie 1879. 15, 115.

Fleisch und zerstörte nahezu alles. Nach ihm gehen von verzehrtem gebratenem Rindfleisch folgende prozentige Mengen im Kot ab:

	von 1435 gr Fleisch	von 1172 gr Fleisch
Trockensubstanz	4.7 $\frac{0}{10}$	5.6 $\frac{0}{10}$
Stickstoff . . .	2.5 "	2.8 "
Asche . . . . .	15.0 "	21.2 "

J. Uffelmann<sup>1)</sup> erhielt folgende Ausnutzungswerte:  
 für Rehfleisch . . . . . 97.6  $\frac{0}{10}$ , des Eiweisses = 98.2  $\frac{0}{10}$   
 „ Fleisch eines alten Rindes 94.7 " " " = 96.7 "  
 „ fettes Schweinefleisch . . 93.5 " " " = 96.2 "

Die Ausnutzungsgrösse wechselt nach der Weichheit (infolge der Auslaugung, derber gewordenes Kochfleisch wird nicht so gut ausgenutzt) und nach dem Fettreichtum des Fleisches. Je weniger derb und fett ein Fleisch ist, desto besser wird es verdaut.

Das Fischfleisch wird nach Versuchen von W. O. Atwater<sup>2)</sup> nicht schlechter verdaut als anderes Fleisch. Bei einem von ihm angestellten Versuche am Menschen wurden nicht ausgenutzt in Prozenten:

	von Rindfleisch	von Schellfisch
Eiweisssubstanz	2.5	2.0
Fett . . . . .	5.2	9.0
Salze . . . . .	21.5	22.5
im ganzen	4.3	4.9

#### Untersuchung und Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren.

##### A) Verunreinigungen (Anomalien) des Fleisches.

Die Untersuchung des Fleisches in dieser Richtung kann nicht durch die chemische Analyse bewerkstelligt werden; sie fällt in die Kompetenz des Fleischbeschauers bezw. des Tierarztes. Die Thätigkeit des Chemikers kommt bei der Beurteilung des Fleisches nur dann in Betracht, wenn es sich um den Nachweis von Fäulnisbasen handelt. Siehe p. 95.

<sup>1)</sup> Handb. d. Hygiene. 1889, 182.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Biologie XXIV, 16.

## B) Chemische Untersuchung des Fleisches und der Fleischpräparate.

### I. Fleisch.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Das Fleisch wird gehörig zerkleinert und gemischt, dann eine abgewogene Menge zunächst bei c. 50° vorgetrocknet und schliesslich bei 100—105° zur völligen Trockne gebracht. (Zersetzung durch Sauerstoffaufnahme!)

2. Bestimmung der Asche. Verbrennen bei anfangs kleiner Flamme.

3. Bestimmung des Fettgehaltes. Extraktion der wasserfreien Substanz (von 1) mit Äther im Soxhlet'schen Extraktionsapparat.

4. Bestimmung des Stickstoffs. Nach Kjeldahl: C. 1—2 gr Substanz werden in einem c. 100 ccm fassenden Rundkölbchen (Zersetzungskolben) mit 20 ccm reiner konz. Schwefelsäure und einem Tropfen metallischem Quecksilber anfangs gelinde, später zum Sieden erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden und die Oxydation beendet ist. Prüfung durch Zusatz von wenig fein gepulvertem Kaliumpermanganat (Grünfärbung). Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, spült in einem Erlenmeyerschen Destillationskolben, macht mit Natronlauge (300 gr NaOH in 1 l) stark alkalisch, fügt eine dem zugesetzten Quecksilber mehr als entsprechende Menge Schwefelkaliumlösung (40 gr in 1 l) zu und destilliert das Ammoniak unter Anwendung eines Kühlers in eine Vorlage, welche 25 ccm  $\frac{1}{2}$  Norm. Schwefelsäure enthält. Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure mit  $\frac{1}{2}$  Norm. Alkalilösung.

5. Bestimmung der wasserlöslichen Extraktivstoffe.<sup>1)</sup> Wiederholtes Extrahieren von etwa 50 gr fettfreiem, zerkleinertem Fleisch mit kaltem Wasser; Abfiltrieren der Lösung, Waschen des Rückstandes und Auffüllen des Filtrates auf 1000 ccm. Von diesem werden abgemessene Mengen benutzt zur Bestimmung:

<sup>1)</sup> Nach W. Henneberg, E. Kern u. H. Wattenberg. Journ. f. Landw. 1878, 549 und W. O. Atwater, Americ. chem. Journ. 1887, 421; Chem. Ctrbl. 1888, 262.

a) der Gesamttrockensubstanz und der Asche; Eindampfen in einer Platinschale, Trocknen bei 100—105° C, Wägen, Veraschen.

b) des gesamten gelösten Stickstoffs (nach Kjeldahl).

c) des noch vorhandenen Stickstoffs nach Abscheidung des Eiweisses durch Kochen der wässrigen Lösung (Abfiltrieren des ausgeschiedenen Eiweisses durch ein gewogenes Asbestfilter, Waschen mit Alkohol und Äther, Trocknen und Wägen.)

Der Kaltwasserrückstand wird 18—24 Stdn. mit kochendem destilliertem Wasser behandelt und durch ein gewogenes Filter filtriert; das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volum gebracht (300 ccm) und in abgemessenen Teilen desselben a) Trockenrückstand, b) Fett, c) Asche bestimmt.

Rückstand minus Fett und Asche = „Leim“.

Der Fleischrückstand vom Heisswasserextrakt wird mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen; im gewogenen Rückstand wird die Asche bestimmt, nach Abzug derselben erhält man das „unlösliche Protein“ (die Fleischfaser).

## II. Fleischkonserven (Wurstwaren).

1. Wasser, Asche (einzelne Bestandteile der Asche, z. B. Chlornatrium), Stickstoffsubstanz und Fett bestimmt man nach bekannten Methoden.

2. Fäulnisbasen werden nach der von Brieger benutzten Methode ermittelt.

Nach Brieger<sup>1)</sup> werden die fein zerkleinerten Massen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser einige Minuten gekocht; dann filtriert man vom Unlöslichen ab und dampft das Filtrat zur Sirupdicke ein. Der Sirup wird mit 96%igem Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit warmer alkoholischer Bleiacetalösung versetzt. Der Bleiniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingedampft und nochmals mit 96%igem Alkohol erschöpft. Der Alkohol wird verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtriert und das Filtrat mit wenig Salzsäure zur Sirupkonsistenz eingengt. Dieser Sirup wird mit Alkohol erschöpft, und mit alkoholischer

<sup>1)</sup> Untersuchungen über Ptomaine. Berlin 1886, 3. Heft, 18.

Quecksilberchloridlösung gefällt. Man lässt 24 Stdn. stehen, kocht nun den Quecksilberchloridniederschlag mit viel heissem Wasser aus, filtriert heiss und wäscht mit heissem Wasser aus. Ungelöst bleiben die Quecksilberverbindungen der Albuminate und Peptone, während die Quecksilberdoppelverbindungen der Amidverbindungen in heissem Wasser gelöst bleiben.

Da das Quecksilberdoppelsalz des Cholins sehr schwer löslich, scheidet sich dasselbe beim Erkalten des Filtrates aus und kann gesammelt werden. (Öfteres Umkrystallisieren des Salzes, Zerlegung durch Schwefelwasserstoff und Herstellung der salzsauren Verbindung.)

Das Quecksilberfiltrat, von Alkohol und Quecksilber nach Aufnahme mit Wasser befreit, wird eingedampft, nachdem die überschüssige Salzsäure mit Soda fast neutralisiert ist; der Rückstand wird nochmals mit Alkohol wiederholt erschöpft, um die anorganischen Bestandteile möglichst abzutrennen. Der alkoholische Rückstand wird in Wasser gelöst, die Salzsäure durch Soda gebunden, mit Salpetersäure angesäuert und mit Phosphormolybdänsäure gefällt. Die abfiltrierte Phosphormolybdänsäure-Doppelverbindung wird durch neutrales Bleiacetat zerlegt (kurzes, schwaches Erhitzen auf dem Wasserbade). Nach Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff wird der eingedampfte Sirup mit Alkohol behandelt, wodurch manche Ptomaine als Chlorhydrate eliminiert werden können; oder die weitere Trennung der einzelnen Basen wird durch Darstellung ihrer Doppelsalze mit Goldchlorid, Platinchlorid, oder ihrer Pikrinsäureverbindungen, welche meist abweichende Lösungsverhältnisse zeigen, bewerkstelligt.

Das Neuridin z. B. liefert mit Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat; das Cholinpikrat scheidet sich erst nach dem Eindampfen ab.

Die salzsauren Salze erhält man aus den Doppelverbindungen dadurch, dass man aus den Platin- oder Goldverbindungen durch Schwefelwasserstoff die Metalle entfernt, während man aus den Pikraten durch Aufnahme von Wasser, Ansäuern mit Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Äther die Pikrinsäure wegschafft.

mit  
such

kein  
zeigt  
die

dung  
Glas  
3 Te  
und

100  
die M  
gosse  
lassen  
setzen  
Teil  
Magn  
gefän

wird  
gehal  
Bestin  
dem  
stand  
Damp  
Reisch  
bis au  
durch  
Wasse  
Nun v  
vertier  
Gew.  
Wasse  
ein be  
nach  
× 0.9  
Röt

Das rein dargestellte Ptomain dient teils zur Prüfung mit den Alkaloidreagentien, teils zu physiologischen Versuchen.

3. Ammoniak. Gute, gesunde Fleischwaren enthalten kein Ammoniak; sobald das Fleisch eine alkalische Reaktion zeigt, ist schon ein hoher Grad von Fäulnis eingetreten, die sich auch anderweitig hinreichend zu erkennen giebt.

Der qualitative Nachweis eingetretener Ammoniakbildung kann in der Weise geführt werden, dass man einen Glasstab mit einer Mischung von 1 Teil reiner Salzsäure, 3 Teilen 96<sup>o</sup>/<sub>100</sub>igem Alkohol und 1 Teil Äther befeuchtet und dem Fleische nähert. (Salmiaknebel.)

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks werden 100 gr Fleisch in einem Mörser unter Wasser zerrieben, die Masse in einen Literkolben gebracht, mit Wasser übergossen, bei öfterem Schütteln einige Stunden stehen gelassen, dann auf 1000 ccm aufgefüllt und nach dem Absetzen durch ein trocknes Filter filtriert. In einem aliquoten Teil wird das Ammoniak durch Destillation mit gebrannter Magnesia ausgetrieben und in titrierter Schwefelsäure aufgefangen. Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure.

4. Stärkemehlzusatz (zu Wurstwaren). Derselbe wird qualitativ mittels Jodlösung nachgewiesen. (Stärkegehalt der verwendeten Gewürze!) -- Behufs quantitativer Bestimmung der Stärke werden 10 gr Wurst mit kochendem absolutem Alkohol und mit Äther entfettet; der Rückstand wird mit 75—100 ccm Wasser im Soxhlet'schen Dampftopf 3—4 Stdn. bei 3 Atmosphären, oder im sog. Reischauerschen Druckfläschchen 4 Stdn. lang im Ölbad bis auf 140<sup>o</sup> erhitzt; nach dem Erkalten auf c. 90<sup>o</sup> wird durch ein Asbestfilter filtriert und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 250 ccm ausmacht. Nun wird ein aliquoter Teil des Filtrates mit Salzsäure invertiert (auf 100 ccm werden 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 zugegeben und 3 Stdn. am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt), mit Kalilauge fast neutralisiert, auf ein bestimmtes Volum gebracht und zur Zuckerbestimmung nach Allihn (Dextrosebestimmung) verwendet. Dextrose  $\times 0.9 =$  Stärke.

5. Bestimmung des Säuregrades, d. h. Prüfung, ob ein Fleisch oder Fleischpräparat, das nicht in Essig oder saurer Milch gebeizt wurde, sich bereits im Zustande der Säuerung befinde.<sup>1)</sup>

25 gr der gehörig zerkleinerten Probe werden 3 mal mit heissem Wasser im Erlenmeyerschen Kolben am Rückflusskühler digeriert, die Flüssigkeit dekantiert, filtriert und die Fleischmasse auf dem Filter bis zur neutralen Reaktion des Filtrates ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali titriert. 1 Säuregrad = 1 Kubikcentimeter Normal Alkali für 100 gr.

Für frisches Schweinefleisch wurden 4 Säuregrade ermittelt.

6. Nachweis von Konservierungsmitteln. Salicylsäure kann durch Ausschütteln der mit Wasser zerriebenen, mit Schwefelsäure angesäuerten Masse, mit Äther-Petroläther (1 : 1) isoliert werden. Verdunsten des Äthers, Aufnahme des Rückstandes in wenig Kubikcentimeter Wasser und Prüfung mit Eisenchlorid.

Zum Nachweis von Borsäure extrahiert man die zerriebene Masse mit 50<sup>o</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol, verjagt den Alkohol unter Zusatz von etwas Kalkmilch und zersetzt den Rückstand mit Salzsäure. Man filtriert und prüft mit Curcumpapier oder durch die Flammenreaktion nach Zusatz von Alkohol.

7. Nachweis von Metallen. Handelt es sich darum, in den Konserven, besonders dem Büchsenfleisch, Metalle, (Blei und Zinn), von der Lötung herrührend, nachzuweisen, so zerstört man, falls sich nicht schon mit der Lupe Metallkügelchen herauslesen lassen, die Fleischmasse mit Salzsäure und chloresurem Kali unter Erwärmen und verfährt ganz nach den Regeln der gerichtlichen Analyse.

8. Nachweis von Farbstoffen. Manchmal werden Wurstwaren mit Fuchsin, Karmin oder Azofarbstoffen gefärbt.

Die Erkennung von Fuchsin geschieht nach H. Fleck<sup>2)</sup> durch Extraktion der Probe mit Amylalkohol, Verdampfen

<sup>1)</sup> H. Kämmerer, Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. 1887, 14.

<sup>2)</sup> Corr. Bl. d. Ver. analyt. Chem. III, 77.

des letzteren bis auf  $\frac{1}{10}$ , Aufnahme mit Petroläther und Vermischen desselben mit Alkohol, der mit Schwefelsäure angesäuert ist. Durch öfteres Ausschütteln mit Petroläther im Scheidetrichter wird das Fett entfernt; die alkoholische Lösung wird dann mit alkoholischer Ammoniaklösung versetzt, das sich ausscheidende Ammonsulfat abfiltriert, das Filtrat zur Trockne verdampft und zur Fuchsinprüfung verwendet.

Karmin wird durch Ammoniakflüssigkeit entzogen und durch Alaunlösung gefällt. Ist das Fett mit Karmin gefärbt, so kann man das gefärbte Fett dadurch isolieren, dass man mit Wasser kocht, wobei dasselbe nach oben aufsteigt.

Azofarbstoffe extrahiert man mit Äthyl- oder Amylalkohol.

9. Nachweis von Pferdefleisch. Zur Erkennung von Pferdefleisch bietet das in demselben zwischen den Muskelfasern abgelagerte Fett wertvolle Anhaltspunkte. Das Fett wird mittels Petroläther aus der Trockensubstanz extrahiert, und durch die Bestimmung der Hübschen Jodzahl charakterisiert. Erreicht diese 80, oder überschreitet gar diese Zahl, so ist die Anwesenheit von Pferdefleisch in Fleischkonserven erwiesen. Die Jodzahl für Rindfleischfett beträgt höchstens 58.5, die für Pferdefleischfett gefundene niedrigste Jodzahl 79.7. Vergl. Hasterlick, Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chem. in Lindau, 1893.

Siehe ferner: H. Trillich, d. Bestimmung des Stärkemehls in Wurstwaren. Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. in München. 1887, 95. — Al. Naumann u. Jul. Lang, üb. d. Einfluss d. Beimengung von Stärkemehl auf d. Gewicht u. d. Fettgehalt gekochter Fleischwurst. Chem. Ztg. 1885, Nr. 97. — R. Emmerich, üb. chemische u. bakteriologische Untersuchungen von Wurstwaren. Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Augsburg. 1891, 70. — Schmidt-Mühlheim, üb. d. Verarbeitung des Wurstteiges mit Wasser. Arch. f. animal. Nahrungsmittelkunde. 1888. IV, 6.

Beurteilung von Fleischkonserven und Wurstwaren.

1. Ein zu hoher Wassergehalt der Würste ist zu beanstanden. Grenzwerte sind z. Zt. noch nicht vor-

handen. Trillich hält ordinäre Würste mit über 70% Wasser für minderwertig; König betrachtet 56% Wasser als das Maximum.

Wasserreiche Würste sind dem Verderben mehr ausgesetzt als wasserarme.

2. Wurstwaren sollen keinen Mehl- und Stärkezusatz erhalten.

3. Zur Herstellung von Wurstwaren ist die Verwendung des Fleisches oder der Därme kranker Tiere als gesundheitsgefährlich auszuschliessen.

Weiche und schmierige Würste, ranzig oder faulig riechende Würste sind zu beanstanden.

4. Das Färben von Wurstwaren (Wurstmasse), selbst mit unschädlichen Farben, ist zu beanstanden.

5. Bei Büchsenfleisch soll die Innenwand der Büchse völlig rein und unangegriffen sein; Büchsen mit Fleisch oder Zunge sollen mit viel Fett, solche mit Sardinen mit reinem Olivenöl voll gefüllt sein. Ausgelaufene Büchsen sind auf jeden Fall zu verwerfen. Der Büchseninhalt soll sofort verzehrt, der Rest besonders bei heisser Jahreszeit nicht aufgehoben werden. (Ptomaïnbildung.)

### III. Untersuchung und Beurteilung von Fleischextrakten.

Liebig's Vorschrift<sup>1)</sup> für die Untersuchung von Fleischextrakten lautet:

a) Zur Aschenbestimmung genügt c. 1 gr Extrakt, das in einer Platin- oder auch dünnen Porzellanschale verkohlt und weiss gebrannt wird.

Kochsalzzusatz zum Fleischextrakte würde aus dem Verhältnis der Asche zu den folgenden Grössen sofort erkannt werden.

b) Zur Bestimmung des Wassers werden c. 2 gr Extrakt 36 Stdn. bei 100° C. getrocknet.

<sup>1)</sup> Arch. f. Hyg. I, 511.

c) Für die Bestimmung des Alkoholextraktes werden c. 2 gr in einem Becherglase abgewogen und in 9 ccm Wasser gelöst. Zu dieser konzentrierten wässrigen Lösung werden 50 ccm Weingeist von 93° T. gegeben, der einen starken Niederschlag hervorruft. Der Niederschlag setzt sich fest an das Glas an und kann der Weingeist klar in eine gewogene Schale abgegossen werden, in der man ihn bei c. 70° C. abdunsten lässt. Die gefällte Substanz wird mit 50 ccm Weingeist von 80° T. ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wie der erste Alkoholauszug werden in der gleichen Schale abgedampft und der Rückstand 6 Stdn. lang bei 100° C. getrocknet.

Liebig stellt folgende Anforderungen an einen guten Fleischextrakt: Derselbe soll

1. kein Albumin und Fett (letzteres nur bis 1.5 %) enthalten.
2. der Wassergehalt darf 21 % nicht übersteigen;
3. in Alkohol von 80 % sollen c. 60 % löslich sein;
4. der N-gehalt muss 8.5—9.5 % betragen;
5. der Aschengehalt soll zwischen 15—25 % liegen, die neben geringen Mengen Kochsalz vorwiegend aus Phosphaten bestehen.

Soweit die Vorschriften von Liebig. Für die Bestimmung des Stickstoffs giebt Liebig keine Regel; sie wird nach Kjeldahl ausgeführt.

Für die Fettbestimmung wird ein abgewogenes Quantum mit Seesand oder Gips getrocknet und mit Äther im Soxhlet'schen Apparat extrahiert.

H. Röttger<sup>1)</sup> hält bei der Bestimmung des alkoholischen Extraktes ein einmaliges Auswaschen mit 50 ccm Alkohol für nicht genügend; er wäscht öfter aus, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in aliquoten Teilen Extrakt, Asche und Stickstoff; auch die wässrige Lösung des Rückstandes wird auf ein bestimmtes Volum gebracht und in abgemessenen Mengen ebenfalls Extrakt-, Asche- und Stickstoffbestimmungen vorgenommen.

<sup>1)</sup> Ber. üb. d. S. Vers. bayr. Chem. in Würzburg 1889, 99.

**IV. Untersuchung von Peptonen.** Befriedigende Methoden für die Untersuchung von Peptonen sind bis jetzt nicht vereinbart; König<sup>1)</sup> hat folgenden Gang für die Prüfung dieser Fabrikate vorgeschlagen:

1. Bestimmung des Wassers. 3—5 gr Pepton werden mit 15—25 gr ausgeglühtem Seesand (nach König im Vakuum) getrocknet.

2. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs. Dieselbe wird nach Kjeldahls Methode in 1—2 gr durchgeführt.

3. Bestimmung des unlöslichen und gerinnbaren Eiweisses. 5 gr bei festen, 10 gr bei sirupartigen, 20 gr bei flüssigen Präparaten werden in Wasser gelöst; das Ungelöste wird abfiltriert und samt dem Filter nach Kjeldahl verbrannt. Der gefundene Stickstoff  $\times 6.25 =$  unlösliche Eiweissstoffe.

Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Essigsäure gekocht; falls sich Eiweissflocken abscheiden, werden diese abfiltriert und in ihnen der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.  $N \times 6.25 =$  gerinnbares Eiweiss.

4. Bestimmung der Albumosen und Peptone. Die von dem unlöslichen und gerinnbaren Eiweiss befreite Lösung wird auf 500 ccm gebracht; hiervon werden 50 oder 100 ccm auf c. 10 ccm konzentriert und mit dem 10fachen Volumen einer gesättigten Lösung von Ammonsulfat, am besten in der Kälte, gefällt. Den Niederschlag lässt man absetzen und filtriert sodann durch ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit konzentrierter Ammonsulfatlösung aus, trocknet im Trockengläschen und wägt wieder. Den Inhalt des Trockenkölbchens löst man in Wasser, bringt die wässrige Lösung auf 500 ccm und bestimmt in 100 ccm nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Fällen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure.  $BaSO_4 \times 0.566 =$  Ammonsulfat. Durch Abzug des Ammonsulfats (multipliziert mit 5) vom Gesamtgewicht des Niederschlags, erhält man die vorhandenen „Albumosen“.

Weitere 50 oder 100 ccm obiger Lösung werden mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit phosphorwolfram-

<sup>1)</sup> Arch. f. Hyg. 1885. III, 486.

saurem Natron (eine Lösung, die auf 3 Volumen-Teile 1 Teil verdünnter Schwefelsäure (1:3) enthält), so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) ausgewaschen, mit dem Filter in einen Zersetzungskolben gegeben und nach Kjeldahl verbrannt. Der gefundene Stickstoff  $\times 6.25$  giebt die Menge der vorhandenen „Albumosen + Peptone.“ (Albumosen + Peptone) — Albumosen = Peptone.

5. Bestimmung des Fettes (Ätherextraktes). 10—20 gr Substanz werden mit Seesand getrocknet und mit Äther extrahiert.

6. Bestimmung der Mineralstoffe. c. 10 gr Substanz werden in üblicher Weise eingäschert.

7. Bestimmung einzelner Mineralbestandteile. Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure werden in der unter Zusatz von Natriumkarbonat hergestellten Asche, Kalium in der ohne diesen Zusatz hergestellten Asche bestimmt.

8. Zur Unterscheidung von Eiweiss- und Leim-Pepton empfiehlt E. Salkowsky<sup>1)</sup> folgende Prüfungen mit  $3\frac{1}{2}$ — $5\frac{0}{10}$ igen Lösungen.

	Eiweiss-Pepton	Leim	Leim-Pepton
1. 1 cem der Lösung + (5 cem Eisessig + 5 cem $H_2SO_4$ ).	violette Färbung	gelbe Färbung	gelbe Färbung
2. Gleiche Vol. der Lösung + konz. $H_2SO_4$ in der Kälte.	dunkelbraune Färbung	gelbe Färbung	gelbe Färbung
3. Millons Reagens (Lösung von salpetersaurem Quecksilber + salpetriger Säure).	rötlicher Niederschlag	farbloser Niederschlag	farbloser Niederschlag
4. 5 cem der Lösung + 1 cem $NO_3H$ (1.2 sp. Gew.) Aufkochen d. Gemisches, Alkalisieren mit NaOH.	dunkelorange Färbung	citrongelbe Färbung	citrongelbe Färbung

<sup>1)</sup> Berl. Klin. Wochenschr. 1885, Nr. 2.

9. Bestimmung des im Alkohol löslichen Antheiles. Wie bei Fleischextrakt.

V. Käufliche Saucen, Suppenkonserven etc. werden wie die Extrakte und Wurstwaren untersucht. Event. kommen noch Bestimmungen von Zucker, Dextrin, Stärke, Holzfaser, und die Prüfung auf Beschaffenheit der verwendeten Fette hinzu.

## 2. Eier.

Als Nahrungsmittel kommen hauptsächlich nur Hühnereier in Betracht, seltener Enten- und Gänseeier, als Delikatessen noch die Kibitzeier.

Die Eier bestehen aus der Schale, dem Eiereiweiss und dem Eigelb (Dotter). Diese Bestandteile verteilen sich im Mittel wie folgt:

Schale	12 $\frac{0}{0}$
Eiereiweiss	58 $\frac{0}{0}$
Eigelb	30 $\frac{0}{0}$

Die Schale besteht der Hauptmasse nach aus kohlensaurem Kalk (89—97  $\frac{0}{0}$ ).

Die chemische Zusammensetzung des Hühnereiereiweiss und des Eigelbs ist nach König<sup>1)</sup>

	Wasser	N-substanz	Fett	Sonstige N-freie Substanz.	Salze	In der Trockensubstanz	
						N.	Fett
Hühnereie Weiss	85.75	12.67	0.25	—	0.59	14.25	1.78
Hühnereie Gelb	5.82	16.24	31.75	0.13.	1.09	5.30	64.43

Das Eigelb ist somit bedeutend reicher an festen Bestandteilen, wie das Eiereiweiss. Auch die Salze zeigen eine wesentlich andre Zusammensetzung (König l. c.):

	Kali	Natron	Kalk	Magnés.	Eisenox.	Phosph.-Säure	Schwefel-Säure	Kiesel-Säure	Chlor
Eiweiss	31.41	31.57	2.78	2.79	0.57	4.41	2.12	1.06	28.82
Eigelb	9.29	5.87	13.04	2.13	1.65	65.46	—	0.86	1.95

<sup>1)</sup> König l. c. II, 202.

Die Asche des Eigelbs reagiert sauer von aus Lecithin frei gewordener Phosphorsäure, die des Eiereiweisses reagiert alkalisch.

Das Eiereiweiss enthält:

C	H	N	S	O
53.4	7.0	15.7	1.6	22.4

es ist in Wasser löslich und gerinnt beim Erwärmen auf 60—70°. Der S-gehalt des Eiweisses giebt bei der Fäulnis Anlass zur Bildung von Schwefelwasserstoff.

Die Stickstoffsubstanz des Eigelbs besteht neben 1.5% Nuclein aus dem sog. Vitellin, welches wie das Eiweiss in Wasser löslich ist und nach Gobley folgende Zusammensetzung zeigt:

C	H	N	S	P
52.26	7.25	15.06	1.17	1.02

Der in Äther lösliche Theil des Eigelb (das sog. Fett) enthält Triolein, Tripalmitin, Tristearin, Cholesterin, Glycerinphosphorsäure (Zersetzungsprodukt des Lecithins), Cerebrin und 2 gelbe Farbstoffe (Luteine). Die Zusammensetzung des Eidotters ist nach Gobley<sup>1)</sup> etwa folgende:

Wasser	51.8	Glycerinphosphorsäure	1.2
Vitellin	15.8	Lecithin	7.2
Nuclein	1.5	Cerebrin	0.3
Palmitin, Stearin, Olein	20.3	Farbstoffe	0.5
Cholesterin	0.4	Salze	1.0

Was den Nährwert der Eier betrifft, ist nach Voit ein Ei etwa 40 gr fettem Fleisch gleich zustellen; zur Deckung des täglichen Eiweissbedarfs eines kräftigen Arbeiters sind etwa 20 Eier nötig. Ein Ei enthält ebensoviel Eiweiss und Fett als 150 gr Kuhmilch (welche aber ausserdem noch Milchzucker enthält). Die vielverbreitete Vorstellung, als wären hartgesottene Eier schwerer verdauulich als weiche Eier, entbehrt jeder Begründung, vorausgesetzt dass erstere gehörig zerkleinert in den Verdauungsapparat gelangen; ist das nicht der Fall, dann wird auch die Ausnützung eine geringere sein, ebenso wie grössere

<sup>1)</sup> Anal. Chem. Pharm. 60, 275.

Fleischstücke schwerer vom Magen bewältigt werden. Rubner<sup>1)</sup> stellte Untersuchungen an über die Ausnützung hartgesottener Eier im Darmkanal des Menschen und fand den prozentigen Verlust im Kot ähnlich wie den des Fleisches, nämlich

Verlust an Trockensubstanz	5.2 %
„ „ Stickstoff	2.9 %
„ „ Fett	5.0 %
„ „ Asche	18.4 %

Eigentümlich und noch nicht erklärt ist die Erscheinung, dass Eier schon in mässiger Menge genossen, das Gefühl der Sättigung hervorrufen, was beim Genuss von Milch mit derselben Menge Eiweiss und Fett oder von Fleisch nicht der Fall ist (Munk).

**Eierkonserven.** Da die Eier infolge Eindringens von Spaltpilzen durch die Schale oder auch infolge von Infektion im Eileiter sehr leicht in Fäulnis übergehen, hat man auf Mittel gesonnen, welche ein längeres Aufbewahren der Eier ermöglichen. Zu dem Zwecke legt man die Eier in Kalkwasser, überzieht sie mit Leim, Gelatine etc. und trocknet sie. Derartig konservierte Eier verlieren an Geschmack. Von B. v. Effner in Passau, S. Berg in Krakau u. A. werden Eierkonserven hergestellt durch einfaches Trocknen des Gesamtinhaltes sowohl wie auch der einzelnen Bestandteile (Eiweiss und Eidotter) bei 60°.

Die **Untersuchung** der Eier beschränkt sich nur darauf festzustellen, ob dieselben frisch oder alt sind. Hierzu dienen folgende Methoden: Frische Eier erscheinen in der hohlen Hand gegen das Licht gehalten durchscheinend, während alte, bebrütete dunkle Stellen zeigen. Alte Eier schwappen beim Schütteln, weil ein Teil ihres Wassergehaltes verdunstet ist. Frische Eier haben ein spezif. Gew. von 1.0784—1.0942; durch Wasserverdunstung nimmt das spezif. Gew. täglich um 0.0017—0.0018 ab. Eier mit dem spezif. Gew. 1.05 sind mindestens 3 Wochen alt; ist das spezif. Gew. nur mehr 1.015, so zeigt das Ei schon Fäulniserscheinungen. (O. Leppig<sup>2)</sup>)

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1879. XV, 115.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russland 1881, 171.

## 3. Milch.

**Litteratur.** Fleischmann, Das Molkereiwesen. Braunschweig 1879. — W. Fleischmann, Lehrb. d. Milchwirtsch. Bremen, 1893. — Kirchner, Handbuch der Milchwirtsch. 3. Aufl. Berlin, 1891. — Ducleaux, Le Lait, 1887. — Hilger, Vereinbarngen betr. Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genussmitteln. — Herz, F. J., Die gerichtliche Untersuchung der Kuhmilch, Neuwied 1889. — H. Scholl, Die Milch, ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen mit spezieller Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene. Wiesbaden, 1891. — Von der Becke, Die Milchprüfungsmethoden. 1882. — Vieth, D. Milchprüfungsmethoden u. d. Kontrolle der Milch. Bremen, 1879. — E. Pfeiffer, Die Analyse der Milch. Wiesbaden, 1887. — Artikel „Milch“ in: König, Die menschl. Nahrungs- u. Genussmittel. II. Teil. 1893. — Die Arbeiten der letzten Jahre seit 1886 sind referiert in A. Hilger's Vierteljahrschrift über d. Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- u. Genussmittel. Berlin. — Die bakteriologische Untersuchung der Milch wird behandelt in Hueppe, Ferd., über d. Zersetzung der Milch durch Mikroorganismen. Mitt. a. d. Kais. Ges. Amt. II. Band 1884 u. Dtsché medic. Wochenschrift. 1884, Nr. 48. — Löffler, Üb. Bakterien in der Milch. Berl. Klin. Wochenschr. 1887, Nr. 33 u. 34. — Claus, J., Bakter. Untersuchung der Milch . . . Dissertation. Würzburg, 1889.

Unter Milch verstehen wir ein Produkt der Milchdrüsen der weiblichen Säugetiere.

**Entstehung der Milch.** Über die Entstehung der Milch herrschen verschiedene Ansichten. Einige (Kemmerich, Zahn) behaupten, dass die Milchdrüse die zur Bildung der Milch nötigen Stoffe unmittelbar aus dem Blute absondert und diese dann in die eigentlichen Milchbestandteile umwandelt, ohne selbst ihre Substanz zu verändern. Andere Forscher (Fürstenberg, Voit, Heidenhain) nehmen an, dass bei der Milchbildung die Milchdrüse selbst einem beständigen Zerfall unterworfen ist, die Drüsenzellen beständig abgestossen werden und eine Umwandlung in die Milchbestandteile (Kasein, Fett und Milchzucker) erfahren.

Für die letztere Ansicht, die Umwandlungstheorie, sprechen verschiedene Gründe. Erstens ist die Milchsekretion, die Menge derselben und das Mischungsverhältnis ihrer Bestandteile, nicht direkt von der Nahrung des Tieres abhängig, indem eine veränderte Fütterung nur eine verhältnis-

mässig geringe Veränderung der Milch zur Folge hat (G. Kühn); zweitens finden sich in der sog. Kolostrum-Milch in Zerfall begriffene Drüsenzellen vor; drittens sind in der Asche des Blutserums die Natronsalze vorherrschend, in der Asche von Geweben herrschen die Kalisalze vor; wäre die Milch ein Exsudat aus dem Blute, die Milchsekretion die Folge einer Diffusion des Blutserums, so würden wohl auch in der Milch die Natronsalze, nicht aber, wie es in der That der Fall ist, die Kalisalze vorherrschen; schliesslich enthält das Kasein der Milch einen Körper, der nur den Zellkernen eigen ist, nicht dem Blutserum, das Nuclein.

Rauber<sup>1)</sup> ist der Ansicht, dass die weissen Blutkörperchen, die Lymphkörper, das Material seien, aus dem die Milch entstände. Fett, Casein und Milchzucker entstehen nach R's. Anschauung nicht aus einer Umwandlung der Bläschenepithelzellen, sondern die weissen Blutkörper diffundieren durch die Wandungen der Blutgefässe und von da in das Innere der Bläschenzellen, wo sich aus ihnen die genannten Milchbestandteile bilden. Nach Heidenhain<sup>2)</sup> schwellen während der Dauer der Milchsekretion die Epithelzellen an und sind an dem dem Innern der Drüsenbläschen zugekehrten Ende mit Fetttropfchen erfüllt; nur diese Enden werden abgestossen und lösen sich in der Milch auf, die Fetttropfen werden frei und es erfolgt Neubildung der betreffenden Zellenden, worauf dann wieder ein erneuter Zerfall eintritt.

Martiny<sup>3)</sup> nimmt an, dass nur ein kleiner Teil der Milch durch Zerfall der Milchdrüsenzellen gebildet werde, der weitaus grössere Teil dagegen durch Absonderung aus dem durch die arteria pudenda zugeführten Blute, nach deren Abklemmung nach Röhrig<sup>4)</sup> die Milchabsonderung aufhört.

Nach Paul Bert<sup>5)</sup> wird der Milchzucker wahrscheinlich in der Leber gebildet und in den Milchdrüsen nur aufgestapelt.

<sup>1)</sup> A. Rauber, *üb. d. Ursprung der Milch*. Leipzig, 1879.

<sup>2)</sup> Hermann, *Hdbuch d. Physiologie*. 5. Bd. I. T. 381.

<sup>3)</sup> *Milchzeitung* 1885, 817.

<sup>4)</sup> *Virchows Arch. f. pathol. Anat.* 1876, 67. 119.

<sup>5)</sup> *Chem. Ztg.* 1884, 602.

**Eigenschaften der Milch.** Die Milch der verschiedenen Tiere stellt in frischem Zustande eine mehr oder weniger undurchsichtige, gelbliche oder bläuliche Flüssigkeit dar von eigentümlichem Geruch und mildem süßlichem Geschmack. Die Reaktion derselben ist amphoter (Soxhlet<sup>1)</sup>), d. h. sie reagiert zugleich sauer und alkalisch. Die Ursache hiervon liegt in der gleichzeitigen Anwesenheit von primären (sauer reagierenden) und sekundären (alkalisch reagierenden) Alkaliphosphaten.

Die Wärmekapazität der Milch ist kleiner als die des Wassers und beträgt nach Fleischmann<sup>2)</sup> für Kuhmilch etwa 0,847, d. h. wenn man zur Erwärmung von einem Kilogramm Wasser von 0° auf 1° C. eine Wärmeinheit gebraucht, so sind um eine gleiche Milchmenge ebenso stark zu erwärmen, nur 0,847 Wärmeeinheiten erforderlich. Diese Zahl ist selbstredend keine konstante, sondern von der Zusammensetzung der Milch (Wasser- und Trockensubstanzgehalt) wie auch von der Zusammensetzung der Trockensubstanz selbst abhängig. Die Milch erwärmt sich demnach leichter, kühlt sich aber auch schneller ab als Wasser.

Die Viskosität (Zähflüssigkeit) der Milch nimmt bei abnehmender Temperatur erheblich zu; kalte Milch adhärirt an den Gefäßwänden mehr als warme Milch. Ausserdem ist dieselbe auch von dem Quellungsstate abhängig, in welchem sich das Casein befindet; bei Mangel an phosphorsaurem Kalk erfolgt die Quellung nur unvollkommen, und die Milch ist zähflüssiger. Der Grad der Zähflüssigkeit einer Milch ist von grossem Einfluss auf die Ausräumung, da der Widerstand, den die Fettkügelchen in der Milch finden, in sehr zähflüssiger Milch ein ganz erheblicher ist.

Über das spezifische Gewicht der Milch siehe bei den einzelnen Milchsorten.

**Bestandteile der Milch.** Die hauptsächlichsten Bestandteile der Milch sind neben Wasser: Eiweisskörper, Fett, Milchzucker und Salze. Frischgemolkene Milch

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2). 1872. VI, 14.

<sup>2)</sup> Molkereiwesen, 37.

enthält noch Gase ( $\text{CO}_2$ , O, N), deren Menge jedoch nach dem Verlassen des Euters bald abnimmt.

Die Eiweisskörper der Milch bestehen hauptsächlich aus Kasein weniger aus Albumin.

Das Kasein befindet sich in der Milch nicht in gelöstem, sondern gequollenem Zustande (Hoppe-Seyler<sup>1</sup>), Soxhlet<sup>2</sup>); das beweist folgender Versuch von (J. Lehmann<sup>3</sup>). Bringt man Milch auf eine poröse Thonplatte, so dringen die gelösten Substanzen (Milchzucker, Salze, Albumin) in dieselbe ein, während Fett und Kasein auf der Oberfläche zurückbleiben.

Aus seinen Lösungen wird das Kasein gefällt 1) durch Zusatz verdünnter Säuren [das durch spontane Gerinnung (Milchsäuregärung) erhaltene Kasein ist identisch mit dem durch Essigsäure erhaltenen (Kapeller)]; 2) durch das Labferment (Schleimhaut des vierten Kälbermagens (Hammarsten, Al. Schmidt<sup>4</sup>); 3) durch längeres Erhitzen auf  $140-150^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr (Hammarsten l. c.); beim Erhitzen auf  $70-75^\circ$  fällt das Kasein nicht aus (Unterschied von Albumin).

Da Kaseinlösungen hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens die grösste Ähnlichkeit mit Lösungen von Alkalialbuminaten zeigen, so ist es erklärlich, wenn schon bald die Frage, ob das Kasein mit Alkalialbuminat identisch sei oder nicht, Gegenstand wissenschaftlichen Streites wurde.

Bejaht wurde diese Frage schon 1841 von Scherer<sup>5</sup>), ferner 1852 von Lieberkühn<sup>6</sup>).

Gegen die Identität machten Hoppe-Seyler und A. W. Zahn<sup>7</sup>) verschiedene Einwände.

<sup>1</sup>) Pflügers Arch. f. Phys. VII, 414.

<sup>2</sup>) Journ. f. pr. Chem. 1872. VI, 41.

<sup>3</sup>) Ber. üb. d. Sitz. d. Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. v. 7. Juli 1877. L. gründete auf dies Verhalten eine Methode der Fett- und Kaseinbestimmung in der Milch. Siehe: Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1887. 17, 383.

<sup>4</sup>) Jahres. f. Tierchemie. 1872, 119 u. 1874, 159.

<sup>5</sup>) Ann. d. Chem. u. Pharm. 40, 19.

<sup>6</sup>) Poggend. Ann. 86, 117.

<sup>7</sup>) W. Fleischmann, d. Molkereiwesen (Otto Birnbaum, landw. Gew. 4 T.) 11.

Soxhlet dagegen<sup>1)</sup> nahm die Identität zwischen Kasein und Kalialbuminat als bewiesen an. Er sagt: Der Milchzucker verwandelt sich beim Stehen der Milch an der Luft oder durch Einwirkung von Lab in Milchsäure. Diese führt allmählich das neutrale Phosphat in saures über unter gleichzeitiger Bildung von milchsaurem Alkalisalz, wodurch die saure Reaktion der Milch neben der alkalischen immer deutlicher hervortritt. Die Menge des sauren Phosphats und des milchsauren Alkalis wächst immer mehr, die des neutralen Phosphats nimmt ab. Hat dies Verhältnis eine bestimmte Grenze (32 Mol. saures Salz auf 1 Mol. neutr. Salz) überschritten, so erfolgt die Gerinnung, indem das saure Phosphat dem Kalialbuminat das Alkalimetall entzieht. Dadurch wird eine entsprechende Menge sauren Phosphats wieder in neutrales zurückgebildet und im Moment des Gerinnens tritt die alkalische Reaktion der Milch neben der sauren wieder deutlich hervor. Auch die Labfällung sollte nach S. mit der Säurefällung identisch sein, indem erstere nicht durch ein spezifisches Ferment des Labs, sondern durch die dem Lab anhängende Milchsäure bewirkt werde.

Auf Grund neuerer Untersuchungen von Nasse, Hoppe-Seyler und Lubavin, A. Schmidt, Heintz, Hammarsten musste jedoch diese Auffassung wieder fallen gelassen und angenommen werden, dass es sich bei der Gerinnung der Milch durch Lab nicht um eine Entwicklung von Milchsäure aus Milchzucker, sondern um eine spezifische Wirkung des Lab auf das Kasein handelt. Nasses Untersuchungen<sup>2)</sup> sprechen dafür, dass der Käsestoff die sein Verhalten in der Milch charakterisierenden Eigenschaften nicht der Gegenwart von Alkalisalzen, sondern vielmehr der von Erdphosphaten verdankt. Sie beweisen, dass die Gerinnung einer Kaseinlösung durch Lab nicht etwa die Folge einer Säurewirkung, sondern die einer spezifischen auch bei gänzlicher Abwesenheit von Milchzucker eintretenden Wirkung des Lab zuzuschreiben ist. Lösungen von Kali-, Natron- und Kalk-Albuminat werden nämlich durch reines Lab gar nicht,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1872. N. F. VI, 1.

<sup>2)</sup> W. Fleischmann l. c. 715.

auch nicht bei Gegenwart von Milchzucker, wohl aber durch gewöhnliches Magenschleimhautextrakt in Gegenwart von Milchzucker zum Gerinnen gebracht, und zwar allein infolge einer Säurewirkung, weil die Auszüge der Magenschleimhaut stets auch Milchsäureferment enthalten, welches den Milchzucker in Milchsäure überführt.

Hoppe-Seyler und Lubavin haben in Milchcasein stets Nuclein nachgewiesen, welches sich im Albumin niemals findet.

Nach A. Schmidt lässt sich aus der Milch durch Dialyse eine völlig alkalifreie Caseinlösung herstellen, welche durch Ansäuern ganz getällt wird; Casein kann somit kein Alkalialbuminat sein.

Heintz hat nachgewiesen, dass die Labfällung nicht nur zu stande kommt bei Verwendung von milchsäurefreiem Lab, sondern sogar in alkalischer Lösung.

O. Hammarstens ausführliche Arbeiten<sup>1)</sup> zeigen, dass das Labcasein ganz andere Eigenschaften besitzt als das Säurecasein. Eine Lösung von Säurecasein in Kalkwasser giebt, mit verdünnter Phosphorsäure neutralisiert, eine opalescierende Flüssigkeit, in der das Casein in gequollener oder gelöster Form vorhanden ist; eine gleiche Lösung des Labcaseins giebt beim Neutralisieren sofort eine starke Caseinausscheidung. Die Lösung des Säurecaseins in Kalkwasser wird durch Lab nicht koaguliert; es entsteht aber sofort ein Niederschlag, wenn der Caseinlösung vorher Calciumphosphat zugesetzt wurde, ein Beweis, dass der phosphorsaure Kalk bei der Koagulierung des Caseins durch Lab eine bedeutsame Rolle spielt.

Hammarsten kommt zu dem Schlusse, dass das Lab direkt modifizierend auf das Casein einwirkt, und dass sich aus dem Extrakt des Labmagens der Kälber ein Ferment isolieren lässt, welches Milch und milchzuckerfreie Caseinlösungen fast augenblicklich koaguliert, dagegen Milchzucker nicht in Milchsäure überführt. Dieses Ferment verdient allein den Namen „Lab“ im Gegensatz zu den Labflüssig-

<sup>1)</sup> Upsala Läkareförenningsförhandlingar; Jahrb. f. Tierchemie. Bd. 2 u. 4. Milchzeitg 1875.

keiten  
dem I  
D  
Milch  
Protein  
Molke  
überwi  
von C  
den di  
oder g  
Käse a  
Molken  
Z  
das Fi  
stark  
durch  
kohol  
V  
ähnl  
Pepton  
in der  
daulich  
Frauen  
treffen  
A  
die A  
milch  
Milch  
D  
Casein

1)  
2)  
Bestand  
3)  
4)  
5)  
6)  
7)  
8)

Röt

keiten oder den gewöhnlichen Magenaufgüssen, welche neben dem Lab auch noch andere Stoffe enthalten.

Durch die Vermittelung des Labs wird das in der Milch als neutrales Kalksalz gelöste Kasein in zwei neue Proteinkörper gespalten, das Parakasein, den Käse, und das Molkeneiweiss; ersteres, seiner Menge nach bedeutend überwiegend, ist in der in der Milch vorhandenen Lösung von Calciumphosphat unlöslich und scheidet sich je nach den die Käsung begleitenden Umständen samt einer grösseren oder geringeren Menge von Kalk und Phosphorsäure als Käse ab, während das in sehr geringen Mengen auftretende Molkenprotein in Lösung bleibt.

Zur Gewinnung des Molkenproteins erhitzt man das Filtrat von der Labfällung zum Sieden, filtriert, engt stark ein und fällt mit 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub>gem Alkohol. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und nochmalige Fällung mit Alkohol (Köster<sup>1</sup>).

Während Hammarsten sein „Molkenprotein“ peptonähnlich nennt, hält es Kirchner<sup>2</sup>) für identisch mit Pepton. Er ist der Ansicht, dass Pepton bereits präformiert in der Milch enthalten sei und führt die wechselnde Verdaulichkeit des Kaseins verschiedener Milchsorten (Kuhmilch, Frauenmilch) auf den wechselnden Peptongehalt der betreffenden Milch zurück.

Auch Schmidt-Mühlheim<sup>3</sup>) und Struve<sup>4</sup>) nehmen die Anwesenheit von präformiertem Pepton in der Kuhmilch an. Dagegen wird die Anwesenheit von Pepton in der Milch bestritten von Hofmeister<sup>5</sup>), Dogiel<sup>6</sup>), Sebelien<sup>7</sup>).

Das Parakasein zeigt wie seine Muttersubstanz, das Kasein, den Charakter einer Säure (Söldner<sup>8</sup>) und bildet

<sup>1</sup>) Jahresb. d. Tierchemie 1881, 15.

<sup>2</sup>) W. Kirchner, Beiträge zur Kenntnis der Kuhmilch u. ihrer Bestandteile etc. Dresden 1877, 42.

<sup>3</sup>) Jahresber. d. Tierchemie 1882, 157.

<sup>4</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 29. 71.

<sup>5</sup>) Ztschr. physiol. Chem. 2, 288.

<sup>6</sup>) Das. 9, 591.

<sup>7</sup>) Das. 13, 151.

<sup>8</sup>) Söldner, d. Salze der Milch. Diss. Erlangen 1888, 14.

mit Basen in Wasser lösliche Salze, welche die Neigung besitzen mit löslichen Kalksalzen Doppelsalze zu bilden (Käse), die in annähernd neutralen Flüssigkeiten (Milch) unlöslich sind.

Einige Chemiker wollen in der Milch neben dem Kasein noch andere, vom Albumin verschiedene Proteinkörper nachgewiesen haben; so beschrieben Bouchardat und Quevenne<sup>1)</sup> die Albuminose, Millon und Comaille das Laktoprotein. W. Kirchner hält diese Körper für identisch und fasst sie als Peptone auf. E. Duclaux<sup>2)</sup> ist der Meinung, dass Albuminose, Galaktin, Pepton etc. nur verschiedene Formen des Kaseins seien, und dass diese verschiedenen Formen in einander übergeführt werden können. Derselbe glaubt entgegen der Ansicht Hammarstens, welcher das Kasein durch Lab in eine lösliche (Molkenprotein) und eine unlösliche (Parakasein) Verbindung sich spalten lässt, dass das Kasein keine einheitliche Substanz sei, sondern in 3 verschiedenen Zuständen, im festen, kolloidalen und gelösten, in der Milch enthalten sei.

Auch nach H. Struve<sup>3)</sup> ist das Säurekasein ein Gemenge von  $\alpha$ -Kasein (in Ammoniak löslich) und von  $\beta$ -Kasein (in  $\text{NH}_3$  unlöslich); das  $\alpha$ -Kasein ist in der Milch teils in gelöstem, teils ungelöstem Zustande vorhanden. Die Untersuchungen von W. Eugling<sup>4)</sup> und F. Schaffer<sup>5)</sup> dagegen bestätigten wieder die Anschauungen Hammarstens.

Wenn das Kasein der Milch durch Säuren oder Lab ausgefällt ist, so bleibt in den Molken noch ein stickstoffhaltiger Körper zurück, der durch Kochen der Lösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren fällbar ist. Derselbe, Albumin, auch Ziger genannt, besitzt weder die Eigenschaften des Kaseins noch die des Eiweisses. Neuere Forscher nehmen an, dass derselbe erst durch Behandlung der Milch mit Lab oder Säuren aus dem Kasein gebildet wird (ebenso wie das Molkenprotein Hammarstens).

<sup>1)</sup> M. Bouchardat et A. Quevenne, du lait 1857, 2. fascic. 30.

<sup>2)</sup> C. r. 1884, 98, 373; Berl. Ber. 17, 142.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 29, 70 u. 110.

<sup>4)</sup> Landw. Versuchsstat. 1885, 31, 391.

<sup>5)</sup> Landw. Jahrbuch der Schweiz 1887.

Serum  
darge  
trates  
MgSO  
Essigs  
52.19  
Spezif  
H  
53.0  
Spezif  
V  
der M  
Glob  
fort),  
xanth  
V  
D  
skopis  
Über  
geteilt  
Fürst  
nahme  
zarten  
geben  
sehr s  
Fett z  
membr  
die E  
Milch  
dass d  
1)  
2)  
3)  
4)  
5)  
Rep. 41

J. Sebelin<sup>1)</sup> hat aus der Milch noch ein anderes dem Serumalbumin ähnliches Albumin, das Laktalbumin, dargestellt (Fällung der Milch mit NaCl, Sättigen des Filtrates mit  $MgSO_4$ , Fällen des Filtrates von dem durch  $MgSO_4$  bewirkten Niederschlage durch Zufügen von  $\frac{1}{4}\%$  Essigsäure), dessen Zusammensetzung folgende war:

52.19 % C, 7.18 % H, 15.77 % N, 23.13 % O, 1.73 % S  
Spezifische Drehung  $\alpha(D) = -37^\circ$ .

Hammarstens Kasein zeigt folgende Zusammensetzung:

53.0 % C, 7.0 % H, 15.7 % N, 22.65 % O, 0.8 % S,  
0.85 % P

Spezifische Drehung  $\alpha(D) = -80^\circ$ .

Von anderen stickstoffhaltigen Körpern, die man in der Milch nachgewiesen haben will, seien hier noch erwähnt: Globulin (W. Eugling<sup>2)</sup>, J. Sebelin<sup>3)</sup>, Harnstoff (Lefort), Lecithin (Bouchardat und Quevenne), Hypoxanthin und Cholesterin (Schmidt-Mühlheim<sup>4)</sup>).

Vgl.: Die Proteide der Kuhmilch v. A. B. Leeds<sup>5)</sup>.

Das Milchfett ist in der Milch in Form mikroskopisch kleiner Tröpfchen (Milchkügelchen) vorhanden. Über den Bau dieser Milchkügelchen war man längere Zeit geteilter Ansicht. Wöhler, Mitscherlich, Alex. Müller, Fürstenberg, Hoppe-Seyler, Fleischmann u. a. nahmen an, dass die Fettkügelchen von einer äusserst zarten, unsichtbaren Kaseinhülle (Haptogenmembran) umgeben seien; sie begründeten ihre Ansicht damit, dass es sehr schwer sei, der unveränderten Milch mit Äther das Fett zu entziehen, wogegen dies nach Lösung der Kaseinmembran durch Alkalien oder Säuren leicht gelinge. Auch die Erscheinung, dass die Absonderung der Butter aus Milch eine geraume Zeit beansprucht, wurde dahin erklärt, dass durch die Bewegung im Butterfass zunächst die feste

<sup>1)</sup> Ztschr. phys. Chem. 9, 445.

<sup>2)</sup> Forschungen auf d. Gebiete der Viehhaltung I, 96.

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Pflüger's Archiv 30, 379.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. 13, 72; Chem. Ztg. 1891. Rep. 41.

Kaseinhülle zum Platzen gebracht werden müsse, bevor eine Vereinigung der Fettkügelchen vor sich gehen könne.

Babcock<sup>1)</sup> nimmt an, dass die Fettkügelchen von einem Stoffe umgeben sind, den er das „Fibrin“ der Milch nennt. Andere Autoren dagegen (Bouchardat, Quevenne, Baumhauer, Quincke etc.) betrachten die Milchkügelchen als Fettkörperchen, um welche herum sich durch Molekular-Attraktion eine Schicht von Kaseinlösung oder einer dichteren Flüssigkeit gebildet hat.

Diese letztere Ansicht, welche hauptsächlich durch Soxhlet vertreten wird, ist heute wohl allgemein als die richtige angenommen. Nach Soxhlet<sup>2)</sup> ist die Milch eine Emulsion; künstliche Emulsionen von Alkalialbuminaten mit Fett oder Öl zeigen dasselbe Verhalten gegen Äther wie die Milch. Sollen die Fettkügelchen sich in Äther lösen, so muss zuvor eine Störung des Emulsionszustandes eingetreten sein.

Soxhlet zeigt, dass man der Milch alles Fett entziehen kann, wenn man dem Äther auf 3 Vol. 1 Vol. Alkohol zusetzt, der doch keine lösende Wirkung auf Kasein besitzt; man könnte nun aber annehmen, dass durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols eine Kontraktion des gequollenen Kaseins und damit ein Zerreißen der Haptogenmembran herbeigeführt werde. Versetzt man aber eine Milch mit Lab und lässt gerinnen, so ist man sehr leicht im stande, dieser Milch alles Fett durch Äther zu entziehen; in diesem Falle kann aber von einer lösenden Wirkung des Labs auf die Haptogenmembran oder von einer Sprengung der Kaseinhaut doch keine Rede sein. Schüttelt man ferner drei, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte, Portionen Milch mit Äther, Chloroform oder Benzin, so tritt in der ersten Portion eine Lösung des Fettes ein, in den beiden anderen Portionen nicht, obgleich Benzin und Chloroform ebenso gute Fettlösungsmittel sind als Äther. Wäre die Lösung des Fettes darin begründet, dass der Äther die von festen Kaseinhüllen befreiten Milchkügelchen erreichen

<sup>1)</sup> Amer. Dairyman; durch Milchztg. 1888. XVII, 809.

<sup>2)</sup> Landw. Versuchsst. 1876. 19, 118.

kann, so müssten auch Benzin und Chloroform dieselben erreichen und lösen. Dies ist aber nicht der Fall. Dass der Äther allein das Fett löst, hat darin seinen Grund, dass dies Lösungsmittel eine Nebenwirkung ausübt, nämlich auf den Käsestoff wasserentziehend wirkt, den Quellungs- zustand desselben ändert und dadurch die Fettkügelchen einer Auflösung zugänglich macht. Benzin und Chloroform lassen den Käsestoff unberührt, den Quellungs- zustand desselben unverändert und können infolgedessen eine Lösung des Fettes nicht bewirken. Auch der Butterungsprozess lässt sich ohne Annahme einer Kaseinmembran recht wohl erklären.

Durch mikroskopische Beobachtungen lässt sich nachweisen, dass die Fettkügelchen in der Milch auch bei Temperaturen, bei denen das Milchfett an und für sich schon fest ist, noch flüssig sind, sich im sog. unterkühlten Zustande befinden; ferner, dass dieselben mit dem Fortschreiten des Butterungsprozesses ihre runde Gestalt verlieren und eine unregelmässige Form annehmen, in den festen Zustand übergehen. Ein Liter frische Milch, zum Gefrieren gebracht, langsam wieder aufgethaut und bei 20° C. verbuttert, schied in zwei Minuten, ein Liter derselben Milch ohne vorheriges Gefrieren sofort bei 20° C. verbuttert, erst nach 11 Minuten Butterklümpchen aus. Der Butterungsprozess besteht also in nichts anderem als in der Überführung der unterkühlten, flüssigen Fettkügelchen in den festen Zustand, veranlasst durch mechanische Erschütterung, durch das Buttern.

Das Milchfett besteht hauptsächlich aus den Glyceriden der höheren gesättigten Fettsäuren, der Palmitin- und Stearinsäure (feste Bestandteile des Fettes), und dem Glycerid der ungesättigten Ölsäure (flüssiger Bestandteil des Fettes); ferner enthält dasselbe noch geringere Mengen von Glyceriden der niederen flüchtigen Fettsäuren, der Butter-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin- und Myristinsäure, welche das Aroma des Fettes bedingen.

Ausserdem ist im Milchfett noch Lecithin (Gobley), Cholesterin und ein gelber Farbstoff nachgewiesen.

Der Schmelzpunkt des Milchfettes liegt zwischen 31 und 33° C., der Erstarrungspunkt zwischen 19 und 24° C.

Das Verhältnis der Glyceride im Milchfett ist nach Völker:

Tripalmitin und Tristearin	Triolein	Glyceride flüchtiger Fettsäuren
68 %	30 %	2 %

Pellegrino Spallanzani<sup>1)</sup> giebt folgende mittlere Zusammensetzung des Butterfettes an:

Butyrin	Kapronin	Kaprylin und Kaprinin	Glyceride fester Fettsäuren
5.080 %	1.020 %	0.307 %	93.593 %

Für das Milchfett ist der aussergewöhnlich hohe Gehalt an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren charakteristisch.

H. Weiske<sup>2)</sup> konnte auch bei den extremsten Ernährungsbedingungen keine Unterschiede im Milchfett nachweisen, weder bezüglich des Schmelzpunktes des Fettes oder der Fettsäuren noch bezüglich des Gehaltes an Fettsäuren. Lupton<sup>3)</sup> dagegen hat gefunden, dass das Milchfett von Kühen, die mit Baumwollsamenskuchen gefüttert wurden, von normalem Milchfett differierte. Der Schmelzpunkt war erhöht, die flüchtigen Säuren waren vermindert, das spezifische Gewicht bei 100° C. variierte wenig. Vergl. auch bei „Butterfett“.

Der Milchzucker, die Laktose, ein Kohlehydrat ( $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ) ist ein charakteristischer Bestandteil der Milch. Derselbe bleibt nach der Abscheidung des Kaseins in den Molken gelöst zurück, aus welchen er durch Eindampfen und Auskrystallisierenlassen oder durch Fällung mit Alkohol gewonnen werden kann. Durch Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt, bildet er weisse, rhombische Prismen von schwach süßem Geschmack, welche in 6 T. kaltem, in 2,5 T. heissem Wasser löslich, dagegen in Alkohol, auch in Äther unlöslich sind. Das spezifische Drehungsvermögen des Milchzuckers ist nach G. Schmöger<sup>4)</sup>  $\alpha(D) = +52^{\circ},53$ . Milchzuckerlösungen zei-

<sup>1)</sup> Le Staz. sperim. agric. ital. IV, 417; Chem. Ctrbl. 1890, 163.

<sup>2)</sup> Journ. f. Landw. 1878, 26. 447.

<sup>3)</sup> Journ. de Pharm. et Chim. 1893, 154; Ztschr. Nahr. Unters. u. Hyg. 1893, 71.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 13, 1915.

gen Birotation, d. h. die unmittelbar nach dem Auflösen beobachtete Drehung ist eine grössere, als die Drehung nach 24stündigem Stehen.

Bei  $140^{\circ}$  verliert er sein Krystallwasser, bräunt sich bei weiterem Erhitzen (auch bei längerem Kochen der Milch) und erleidet eine Zersetzung (Bildung von Laktokaramel,  $C_6H_{10}O_5$ ).

Der Milchzucker reduziert alkalische Kupferlösung (Fehlingsche Lösung), jedoch nicht so schnell wie der Traubenzucker. Mit Bierhefe versetzt, vergärt er nicht; durch Milchsäureferment wird aber bald Milchsäuregärung eingeleitet, deren Hauptprodukt die Milchsäure ist.

Als spezifische, regelmässig in saurer Milch auftretende Milchsäuregärungserreger, Milchsäurebakterien, führt H. Scholl<sup>1)</sup> 10 Bakterien an, welche l. c. ausführlich beschrieben werden. Der eingeleiteten Milchsäuregärung gesellt sich, sowie eine gewisse Menge Milchsäure gebildet ist, besonders bei einer zwischen  $30$  und  $35^{\circ}$  C. liegenden Temperatur rasch die Buttersäuregärung zu, welche wieder durch andere Fermente eingeleitet wird.

Bisher wurde angenommen, dass nur Bakterien, nicht aber Sprosspilze (Hefen) eine Spaltung des Milchzuckers bewirken könnten, indessen gelang es Grotenfelt<sup>2)</sup>, eine Saccharomycesart zu isolieren, welche ebenfalls Milch zum Gerinnen bringt; er nannte sie *Saccharomyces acidi lactici*.

Neben dem Milchzucker hat H. Ritthausen<sup>3)</sup> noch ein anderes Kohlehydrat in der Milch nachgewiesen, welches Ähnlichkeit mit Dextrin besitzt.

E. Marchand berichtet, dass die frische Milch gesunder Kühe stets freie Milchsäure enthalte; J. Soxhlet, Th. Henkel<sup>4)</sup> und A. Scheibe<sup>5)</sup> haben Citronensäure als normalen Bestandteil der Kuhmilch nachgewiesen. Die Citronensäure stammt nach Soxhlet und Henkel entweder aus dem Futter (Heu und Grünfutter) oder aus den bei

<sup>1)</sup> H. Scholl, die Milch etc. Wiesbaden 1891, p. 27 u. f.

<sup>2)</sup> Fortschritte d. Med. 1889, 121; Wochenschr. f. Br. 1889, 442.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. 15, 348.

<sup>4)</sup> Landw. Versuchsstat. 1891, 143.

<sup>5)</sup> Landw. Versuchsstat. 1891, 153; ref. Hilg., Vtljchr. 1891, 297.

der Cellulosegärung auftretenden Zerfallsprodukten. Scheibe widerstreitet dieser Annahme und neigt zu der Ansicht, dass Citronensäure ein spezifischer Bestandteil der Milch sei. Auch die Frauenmilch enthält Citronensäure.

Die Asche der Milch enthält Calcium, Magnesium, Eisen, Kalium, Natrium, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelsäure.

Nach F. Söldner<sup>1)</sup> sind 36—56% der in der Milch enthaltenen Phosphorsäure und 53—72% des in der Milch enthaltenen CaO nicht im Serum gelöst, sondern in suspendiertem oder kolloidalem, nicht filtrationsfähigem Zustande vorhanden. Ein Teil des im Serum fehlenden Kalkes ist an Kasein gebunden, ein anderer Teil als ein Gemenge von Di- und Tri-Calciumphosphat suspendiert vorhanden.

Von Gasen wurden in frischer Milch nachgewiesen: freie Kohlensäure, Stickstoff und geringe Mengen Sauerstoff. Pflüger fand in Kuhmilch 0.1% Sauerstoff, 7.5% freie und 0.01—0.2% gebundene Kohlensäure und 0.75% Stickstoff.

### Verschiedene Milchsorten.

**1. Die Kuhmilch.** Das spezifische Gewicht der Kuhmilch ist gewöhnlich 1.029—1.033 bei 15% C. Die chemische Zusammensetzung der Milch ist nach König<sup>2)</sup> (Zusammenstellung von c. 800 Analysen.)

	Spezif. Gewicht	Wasser %	Kasein %	Albumin. %	N-substanz %
Minimum	1.0307	89.32	1.79	0.25	2.07
Maximum	1.0264	90.69	6.29	1.44	6.40
Mittel	1.0315	87.17	3.02	0.53	3.55

	Fett %	Milchzucker %	Salze %	In d. Trockensubstanz N%	Fett %
Minimum . .	1.67	2.11	0.35	2.57	12.88
Maximum . .	6.47	6.12	1.21	8.50	50.20
Mittel . . . .	3.69	4.88	0.71	4.42	28.75

<sup>1)</sup> Söldner, Landw. Versuchsst. 1888, 351 u. f.

<sup>2)</sup> Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genussm. II, 227.

J. Bell<sup>1)</sup> erhielt aus 235 Analysen folgendes Mittel:

Trockensubstanz	Fett	Nichtfett	Asche
12.83 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	3.83 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	9.00 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0.71 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

Die Asche der Kuhmilch hat nach König<sup>2)</sup>, Schrod<sup>3)</sup> und Fleischmann<sup>4)</sup> folgende Zusammensetzung:

	König	Schrod	Fleischmann
Kaliumoxyd . . . . .	24.65 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	25.42 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	23.54 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Natriumoxyd . . . . .	8.18 „	10.94 „	11.44 „
Calciumoxyd . . . . .	22.42 „	21.45 „	22.57 „
Magnesiumoxyd . . . . .	2.59 „	2.54 „	2.84 „
Eisensesquioxid . . . . .	0.29 „	0.11 „	0.31 „
Schwefelsäureanhydrid . . . . .	2.52 „	4.11 „	— „
Phosphorsäureanhydrid . . . . .	26.28 „	24.11 „	27.68 „
Chlor . . . . .	13.95 „	14.60 „	15.00 „
	100.88 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	103.28 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	103.38 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
Ab Sauerstoff für Chlor		3.28 „	3.38 „
		100.00 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	100.00 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>

**Einflüsse auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Kuhmilch.<sup>5)</sup>**

1. Die Laktationsperiode. Die Zeit, während welcher ein Tier fortdauernd Milch giebt, die Laktationsperiode, dauert im allgemeinen 300 Tage; ist diese Zeit vorüber, so „steht das Tier trocken“. Ausnahmsweise kommt es vor, dass vorzügliche Milchkühe bis zum bevorstehenden Kalben Milch geben und sogar fortgemolken werden müssen; in anderen Fällen verkürzt sich auch die Laktationsdauer. Die Milchabsonderung erreicht kurz nach dem Kalben ihren Höhepunkt und nimmt dann mehr und mehr ab, jedoch nicht gleichmässig, sondern stossweise. Solange die Kühe „frischmelk“ sind (etwa einen Monat), liefern sie das grösste Milchquantum; sodann macht sich ein Zurückgehen der

<sup>1)</sup> Analyse u. Verfälschung d. Nahrungsmittel p. 37.

<sup>2)</sup> l. c. 227.

<sup>3)</sup> Schrod, Landw. Vers.-Stat. 31, 55.

<sup>4)</sup> Fleischmann, Ber. üb. d. Thätigk. d. milchw. Vers.-Stat. Raden 1881.

<sup>5)</sup> W. Fleischmann, d. Molkereiwesen 1875, p. 62 u. f. — W. Kirchner, Handb. d. Milchwirtschaft 1886, p. 32 u. f.

Milchmenge ungefähr im Verhältnis von 8 : 5 bemerkbar; diese Phase, während welcher sich jedoch die Milchmenge ziemlich auf der bestehenden Höhe erhält, dauert etwa  $2\frac{1}{2}$  Monate, worauf dann abermals eine Minderung (5 : 2) und gewisse Konstanz für mehrere Monate eintritt, bis schliesslich gegen Eintritt des Trockenstehens eine dauernde und gleichmässige Verminderung der Milchmenge Platz greift.

Einige Tage nach dem Kalben zeigt die Milch (Kolostrummilch, Biestermilch) ein abnormes Aussehen und abnorme Zusammensetzung. Sie ist dickflüssig, von gelblicher Farbe, nicht amphoter, sondern alkalisch oder sauer; sie gerinnt leicht beim Kochen; die mikroskopische Untersuchung zeigt in Zerfall begriffenes Zellgewebe. Der Albumingehalt der Kolostrummilch ist ein sehr hoher; Kasein und Fettgehalt ziemlich normal, der Milchzuckergehalt erniedrigt. Diese Zusammensetzung wechselt jedoch schon sehr bald, nach 1 bis 2 Tagen kann die Milch, ohne zu gerinnen, wieder gekocht werden.

Eugling<sup>1)</sup> verzeichnet folgende mittlere Zusammensetzung von Kolostrummilch von 22 Kühen:

	Spec. Gew.	Trock.-Substz.	Fett	Kasein	Albumin	Zucker	Asche
Minimum .	1.058	24.34	1.88	2.64	11.18	1.34	1.18
Maximum .	1.079	32.57	4.68	7.14	20.21	3.83	2.31
Mittel . . .	1.068	28.31	3.37	4.83	15.85	2.48	1.78

Mit dem Voranschreiten der Laktationsperiode nimmt der Gehalt der Milch an Trockensubstanz und N-substanz zu, der Gehalt an Fett und Milchzucker nimmt ab.

Cf. W. Fleischmann, Unters. d. Milch von 16 Kühen . . . während der Dauer einer Laktation. Berlin 1891. Paul Parey. — Landw. Jahrbücher, 1891.

2. Alter der Kühe. Nach Fleischmann<sup>2)</sup> liefern die Kühe, entsprechend der Energie des Stoffwechsels, welche bei Kühen im 10. und 11. Jahre ihren Höhepunkt erreicht,

<sup>1)</sup> Forsch. auf d. Geb. d. Viehh. 1878, 92; Kirchner, p. 34.

<sup>2)</sup> l. c. 66.

im Mittel nach dem 6. Kalben — die Kühe werden meistens im 3. Jahre milchend — den höchsten Milchertrag. Je reichlicher die Milchabsonderung, desto geringer die Trockensubstanz.

3. Geschlechtsleben. Die Brunst ist meist ohne wesentlichen Einfluss auf die Milchabsonderung; doch wurde schon Abnahme der Milchmenge, Verringerung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes, Neigung der Milch zum Gerinnen beobachtet. Machen sich eingreifende Einflüsse auf die Milch bemerklich, so verlieren sich diese stets sehr bald (gewöhnlich nach 2 Tagen) vollständig.

Kastrierte Kühe behalten die Milch meist 18 Monate lang, oft auch mehrere Jahre hindurch. Bei Beurteilung des Einflusses der Kastration ist der Gesundheitszustand der Kühe vor der Operation zu berücksichtigen.

War die Kuh gesund, so wird die Milch nicht wesentlich geändert; eine fettreiche bleibt fettreich, eine fettarme bleibt fettarm.

War die Kuh rinderig, so steigt der Fettgehalt.

Die Milch kastrierter Kühe soll angenehmeren Geschmack besitzen (Lejoux<sup>1</sup>). Schaffer<sup>2</sup>) beobachtete bei Milch von einer an Nymphomanie leidenden Kuh neben 14.78<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Trockensubstanz einen abnorm hohen Gehalt an Albuminaten (4.50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und an Milchzucker (5.72<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und infolgedessen ein abnorm hohes spezifisches Gewicht (1.0383).

4. Individualität und Rasse. Ohne eine kräftige Entwicklung der Milchdrüsen ist eine reichliche Milchabsonderung nicht denkbar, selbst nicht bei bester Fütterung; die Milchergiebigkeit einer Kuh und die Qualität der Milch ist in erster Linie und unmittelbar durch die Individualität, folglich mittelbar auch durch die Rasse (Gruppe von Einzelindividuen) bedingt. Dass verschiedenen Rassen eine verschiedene Disposition der Milchergiebigkeit oder zur Absonderung von Milch mit spezifischen Eigentümlichkeiten, z. B. höherem Fettgehalt, innewohnt, ist unzweifelhaft.

<sup>1</sup>) Molk. Zeitg. 1891, 19 u. f.; Hilger, Vierteljahrsschrift 1891, 157.

<sup>2</sup>) Rep. anal. Chem. 4, 202.

Im allgemeinen liefern die Niederrungskühe mehr Milch als die Gebirgsschläge; die Milch der letzteren ist aber reicher an Fett und Trockensubstanz als die der ersteren.

W. Kirchner<sup>1)</sup> fand bei drei Kühen verschiedener Rasse folgende Zahlen:

Milchmenge pro Jahr auf 500 kg Lebendgewicht berechnet. kg	Trocken- substanz %	Fett %	N-haltige Substanz %	Milch- zucker u. Asche %
Bad. Simmenthaler 2281	12.68	3.73	3.47	5.48
Ostfriesische 3096	11.21	3.04	2.88	5.29
Jersey 2005	15.84	5.99	3.78	6.07

5. Tägliche Schwankungen. Die Milch einzelner Kühe bewahrt nicht von einem Tage zum andern die gleiche Beschaffenheit, sie ist täglich kleinen Schwankungen unterworfen in Qualität wie Quantität.

E. v. Borries<sup>2)</sup> untersuchte die Milch zweier Kühe an 13 bzw. 9 aufeinanderfolgenden Tagen und erhielt folgende Schwankungen:

bei Kuh I (13 Tage)	Fett . . . .	3.94— 5.44 %
	Trockensubstanz	11.83—14.25 „
bei Kuh II (9 Tage)	Fett . . . .	2.90— 3.70 „
	Trockensubstanz	10.96—11.83 „

v. Borries führt die grösseren Schwankungen bei Kuh I auf unregelmässige Fütterung mit Buttermilch zurück.

In der Sammelmilch (Milch ganzer Stallungen) gleichen sich die Unterschiede zwar mehr aus, doch ist diesen Verhältnissen beim Vergleiche von Markt- und Stallproben Rechnung zu tragen.

6. Melken; gebrochenes Melken; Melkzeit. Bei kreuzweisem Melken der Zitzen wird mehr Milch und eine fettreichere Milch gewonnen, als bei einseitigem Ausmelken. (St. Richter<sup>3)</sup>, S. P. Scharpless<sup>4)</sup>).

<sup>1)</sup> Milchztg. 1890, 731; Jahresb. f. Agric. Chem. 1890, 665.

<sup>2)</sup> Milchztg. 1880, 285.

<sup>3)</sup> Wiener landw. Ztg. 1887, 47.

<sup>4)</sup> Milchztg. 1877, 215.

Bei kreuzweisem Melken soll der Reiz auf die Milchdrüsen ein länger andauernder sein. (Richter).

Die letztgemolkene Milch ist fettreicher als die zuerstgemolkene (Schmidt-Mühlheim<sup>1)</sup>).

Boussingault<sup>2)</sup> liess eine Kuh in 6 Abschnitten melken und erhielt folgende Zahlen:

Portion	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Summe
Milchmenge in g	398	628	1295	1390	1565	315	5591
Spezif. Gewicht	1.0339	1.0329	1.0325	1.0320	1.0312	1.0301	—
Trockensubst. %	10.47	10.75	10.85	11.23	11.63	12.67	11.27
Fett %	1.70	1.76	2.10	2.54	3.14	4.08	2.55
Nichtfett	8.77	8.99	8.75	8.69	8.49	8.59	8.72

Bei zweimaligem täglichem Melken ist die Morgen- und Abendmilch von ziemlich gleicher Zusammensetzung, wogegen bei dreimaligem Melken die Mittags- und Abendmilch gehaltreicher ist als die Morgenmilch.

Bei dreimaligem Melken ist auch der Gesamt-Milchertrag höher als bei zweimaligem Melken.

Vergl.: Untersuchungen über die Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken von Hugo Kaull.<sup>3)</sup>

Einfluss des Melkverfahrens auf die Menge und Güte der Milch. Von Babcock.<sup>4)</sup>

Unterschied zwischen Vor- und Nachmilch. Von Cotta und Clark.<sup>5)</sup>

#### 7. Das Futter.

Die Untersuchungen von Boussingault, G. Kühn, E. Wolff und Fleischer<sup>6)</sup> haben ergeben, dass das grösste Gewicht den im Futter vorhandenen N-substanzen, den

<sup>1)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 30, 602.

<sup>2)</sup> M. Kirchner, Handb. d. Milchwirtschaft 44.

<sup>3)</sup> Ber. phys. Lab. u. Vers.-Anst. d. landw. Inst. d. Univ. Halle 1891, H. 8. ref. Hilger, Jahresber. d. Agriculturch. 1891, 566.

<sup>4)</sup> Ann. Report of the State agric. Experim. Stat. of Wisconsin; ref. Hilger, Jahresber. f. Agric. 1890, 661.

<sup>5)</sup> Molk.-Ztg. 1889, 217; Hilger, Vierteljahrsschr. 1889, 135.

<sup>6)</sup> Journ. f. Landwirtschaft 1871, 1872, 1874, 1875, 1876, 1877. — Sächs. landw. Ztg. 1875, 153. — Die Versuchsstat Hohenheim. 1870, 35. — Ann. de Chim. et Phys. (4) IX, 132.

Proteinkörpern beigelegt ist, dass es die Proteinkörper sind, welche eine qualitativ und quantitativ bessere Ausbeute an Milch bedingen. Eine einseitige Fütterung mit Fett (Ölkuchen) oder Kohlehydraten hat keinen Einfluss auf die Menge und Güte der Milch, denn zum Aufbau der Milchdrüsenzellen können nur die Proteinstoffe das Material liefern, nicht das Fett und die Kohlehydrate. Durch proteinreiches Futter kann man Kasein und Fett vermehren, eine einseitige Erhöhung des einen oder des anderen Bestandteiles ist nicht möglich. Kasein und Eiweiss steigen gleichmässig bei eiweissreicher Nahrung, der Milchzucker dagegen nimmt etwas ab.

Zwar gelang es Kühn durch einzelne Futtermittel (Palmkernkuchen, Palmkernmehl, Malzkeime, Roggenkleie) eine einseitige Steigerung des Fettgehaltes zu erzielen, allein es muss dies als eine Ausnahme bezeichnet werden. Bohnenschrot, das mindestens die gleiche Proteinmenge enthält, hat keine solche Wirkung.

Nach W. Kirchner<sup>1)</sup>, Heinrich<sup>2)</sup>, Stutzer und Werner<sup>3)</sup> verhalten sich Kokosnusskuchen und Erdnusskuchen, nach M. Schrodtt und v. Peter<sup>4)</sup> Baumwollsamenskuchen ebenso wie Palmkernkuchen, wogegen nach letzteren das Fleischmehl zwar die Milchmenge, nicht aber den Fettgehalt der Milch zu erhöhen vermag.

Wasserreiche Futtermittel (Schlempe, Rüben, Rübenblätter, Küchenabfälle etc.) geben zwar eine grössere Milchmenge, aber eine wenig gehaltreiche (fett- und kaseinarne) Milch. Dazu ist die Fütterung nicht unbedenklich, da die in den Abfällen befindlichen Zersetzungsprodukte in die Milch übergehen und namentlich bei der Kinderernährung üble Folgen nach sich ziehen können.

Manche Futtermittel (Steckrüben, Rapskuchen, Schlempe, Rübenblätter etc.) geben der Milch und der aus ihr gewonnenen Butter einen unangenehmen Beigeschmack.

<sup>1)</sup> Milchztg. 1878, 465.

<sup>2)</sup> Landw. Annal. d. mecklenb. patriot. Vereins 1891, 9; Milchztg. 1891, 252.

<sup>3)</sup> Landw. Jahrb. 1887, 819; Hilger's Vierteljahrsschr. 1887, 352.

<sup>4)</sup> Milchztg. 1880, 471.

Die Frage, ob die im Futter enthaltenen flüchtigen Fettsäuren selbst in die Milch übergehen, wird von Weiske<sup>1)</sup> verneint, sofern nicht zu grosse Quantitäten der organischen Säuren zur Aufnahme gelangen; diese Futtermittel sind aber reich an Spaltpilzen, welche die Stallluft infizieren und aus dieser beim Melken in die Milch gelangen (Soxhlet).

Plötzlicher Futterwechsel (von Trockenfutter zu Grünfutter und umgekehrt, Zugabe von Kraftfuttermitteln etc.) kann von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit der Milch sein.

Sommermilch (Grünfutter) ist gehaltvoller als Wintermilch (Trockenfutter).

Verschiedene Wiesenpflanzen (*Colchicum auctumnale*, *Cicuta virosa*, *Conium maculatum*, Euphorbiaceen, Ranunculaceen etc.) enthalten giftige Stoffe, die in die Milch übergehen und Anlass zu Vergiftungserscheinungen geben können.

Auf manche Individuen macht selbst die kräftigste Fütterung keinen Eindruck.

Siehe noch:

Einfluss der Fütterung auf den Fettgehalt der Milch. Vortrag von Kirchner<sup>2)</sup>.

Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von kaltem und warmem Tränkwasser bei Milchkühen. Von F. H. King<sup>3)</sup>.

Der Einfluss der verschiedenartigen Futtermittel auf die Beschaffenheit der Milch. Von Lüttig<sup>4)</sup>.

#### 8. Körperbewegungen (Zugvieh).

Mässige Bewegung, mässige Arbeit übt einen günstigen Einfluss auf die Milchabsonderung aus. Das Milchquantum nimmt ab, der Gehalt an Trockensubstanz und Fett nimmt zu.

<sup>1)</sup> Ztschr. Spiritind. 1889. XII, 8.

<sup>2)</sup> Molk. Ztg. 1891, 9; Hilger, Vierteljschr 1891, 3.

<sup>3)</sup> 21. Ber. d. Agric. Exper. Station Wisconsin, Oktob. 1889; Jahresh. d. Agricult. Chem. 1890, 659.

<sup>4)</sup> Dtsche Vierteljahrsschr. f. öff. Ges.-Pfleger XXV, 235 u. f.

## 9. Temperatur- und Witterungsverhältnisse.

Plötzlicher Temperatur- und Witterungsumschlag (trockne Hitze, Regen und Kälte) kann eine abnorme Beschaffenheit der Milch (Abnahme des Fettgehaltes) bewirken. Kirchner<sup>1)</sup> hatte Gelegenheit, den Einfluss zu beobachten, den ein sehr heftiger Schneesturm in der Nacht vom 25. auf den 26. Februar 1879 in Kiel auf die Milchsekretion von 5 Versuchskühen ausübte. Die Untersuchung der Milch ergab:

	Spezifisch. Gew.	Milchertrag	Trocken- subst. %	Fett %	Produz. Fettmenge
25./2. Abends	1.0332	29.533 kg	11.742	3.189	0.9217 kg
26./2. Morgens	1.0328	27.822 „	11.313	2.979	0.7815 „
26./2. Abends	1.0327	30.455 „	11.691	3.183	0.9444 „

## 10. Gefrieren der Milch.

Beim Gefrieren der Milch findet eine Entmischung der Milch statt. Vieth<sup>2)</sup>, Kaiser und Schmieder<sup>3)</sup>, Henzold<sup>4)</sup>.

**Milchfehler.**

1) Blaue Milch. Das Blauwerden der Milch ist nicht durch das Futter (Rhinanthusarten, Polygonumarten, Melampyrum arvense etc.), sondern durch Organismen, den Bacillus cyanogenus, Hueppe<sup>5)</sup> und Variationen dieser Spezies veranlasst, welche den blauen Farbstoff, aber nur bei Gegenwart von Milchsäure abscheiden. Da der Bac. cyanog. selbst keine Milchsäuerung hervorzurufen vermag, ist in der blauen Milch stets auch der Milchsäurebacillus thätig. Man hat früher angenommen, dass die blaue Farbe durch Zersetzung des Milchzuckers zustande komme; Scholl<sup>6)</sup> hält den Farbstoff für ein Farbsalz, das aus dem Kasein abgespalten wird, dessen Base Ammoniak und dessen Säure der Fettsäurereihe angehörig sein dürfte.

2) Rote Milch. Hier ist zu unterscheiden zwischen Milch, welche direkt nach dem Melken rot erscheint und Milch, welche erst später eine rote Färbung annimmt.

<sup>1)</sup> Kirchner l. c. 41.

<sup>2)</sup> Milchztg. 16, 106. ref. Hilger, Vierteljahrsschr. 1887, 26 u. Milchztg. 1890, 29; Vierteljahrsschr. 1890, 268.

<sup>3)</sup> Das. 16, 197, ref. Hilger, Vierteljahrsschr. 1887, 26.

<sup>4)</sup> Das. 15, 461, ref. Hilger, Vierteljahrsschr. 1886, 194.

<sup>5)</sup> Mitt. aus d. Kais. Ges. Amt 1884, II, 309.

<sup>6)</sup> Scholl, d. Milch etc. Wiesbaden, 1891.

Die erstere entsteht bei Kühen, welche an Euterentzündung leiden, infolgedessen ein Blutaustritt im Euter stattgefunden hat; solche Milch zeigt meistens rote Streifen und einen roten Bodensatz.

Im zweiten Fall wird der rote Farbstoff durch Bakterien ausgeschieden. Als Urheber der Rotfärbung sind bekannt und eingehender studiert: Der *Micrococcus prodigiosus*, das *Bacterium lactis erythrogenes* und die *Sarcina rosea*.

Milch, welche durch den *Microc. prodig.* rot gefärbt wurde, zeigt nur auf ihrer Oberfläche rote Flecken, dagegen das Serum und das Kaseincoagulum farblos sind.

*Bact. lact. erythrog.* bewirkt eine totale Rotfärbung der Milch.

Bei Anwesenheit von *Sarc. ros.* ist die Färbung nicht gleichmässig, sondern das Pigment ist in Streifen in der Milch verteilt.

3) Schleimige und fadenziehende Milch. Dieser Milchfehler wurde früher auf den Genuss von *Pinguicula* (Alex. Müller) zurückgeführt. Schmidt-Mühlheim<sup>1)</sup> erkannte zuerst, dass sie durch Mikroorganismen veranlasst sei. Hueppe, Löffler, Adametz u. a. haben dann später eingehendere Untersuchungen über die diese Milchzersetzungen bewirkenden Organismen gemacht. Scholl (l. c.) ordnet die hieher gehörenden Bakterienspezies wie folgt:

a) Die schleimige oder fadenziehende Substanz ist von den Bakterien aus dem Milchzucker abgespalten.

Fadenziehende Milch: *Micrococcus lactis pituitosi* (Hueppe, Schmidt-Mühlheim).

Schleimige Milch: *Diplococcus lactis liodermos* (Schütz, Rätz).

Lange Wei: *Streptococcus hollandicus* (Hueppe).

b) Die schleimige oder fadenziehende Substanz ist von den Bakterien aus Eiweisskörpern gebildet.

Fadenziehende Milch: *Bacillus lactis pituitosi* (Löffler)

*Bacillus lactis viscosus* (Adametz)

Kartoffelbazillen (Hueppe, Löffler).

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstat. 28, 91.

Die fadenziehende Milch unterscheidet sich schon in ihrem physikalischen Verhalten von der schleimigen und langen Milch; erstere kann man zu Fäden ausziehen, bei der schleimigen und langen Milch tritt nur eine eigentümliche Gerinnung des Kaseins ein.

4) Rässe oder salzige Milch. Dieser Milchfehler wird auf Folgen von Euterentzündungen zurückgeführt (v. Klenze<sup>1</sup>)

5) Das Käsigwerden der Milch beim Kochen ohne Eintritt von Säuerung wird von Hueppe auf das Vorhandensein von Buttersäurebazillen zurückgeführt.

6) Milch kranker Kühe. Auch die Milch von Kühen, die an bestimmten Krankheiten leiden (Tuberkulose, Maul- und Klauenseuche, Milzbrand etc.) ist oft mehr oder weniger abnorm. So fand A. Winter-Blyth<sup>2</sup>) z. B. in der Milch einer an Maul- und Klauenseuche erkrankten Kuh innerhalb 14 Tagen Schwankungen im Fettgehalt der Milch von 0.39—7.80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

**Infektion durch in der Milch vorhandene pathogene Bakterien.** Der Milch kommt bei der Verbreitung infektiöser Krankheiten eine bedeutende Rolle zu, indem einerseits durch dieselbe manche tierische Infektionskrankheiten auf den Menschen übertragen werden können, andererseits aber auch die Milch als Transportmittel für Keime menschlicher Infektionskrankheiten dienen kann.

Hirschberger<sup>3</sup>) stellte durch Versuche an Meer-schweinchen fest, dass Milch perlsüchtiger (tuberkulöser) Kühe in 20 Fällen 11 mal ansteckend wirkte. Nach Ernst<sup>4</sup>) erwies sich die Milch von tuberkulösen Kühen in 28.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aller Fälle infektiös, selbst in Fällen, wo eine Affektion des Euters noch nicht wahrzunehmen war. Schmidt-Mühlheim<sup>5</sup>) aber nimmt an, dass 19<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aller Kühe tuberkulös sind und Heim<sup>6</sup>) hat nachgewiesen, dass Tuberkelbacillen

<sup>1</sup>) Käseertechnik 56.

<sup>2</sup>) Chem. News. 1875, 224; Jahresb. f. Agric. Chem. 1875/76.

<sup>3</sup>) Bakter. Ctrbl. VII, 5; Molkereiztg. 1889, 437.

<sup>4</sup>) Amer. Journ. of Med. Sciences 1889. Nov.-Heft.

<sup>5</sup>) Ctrbl. f. allg. Ges.-Pflege 1889. Heft 1.

<sup>6</sup>) Arb. aus d. Kaiserl. Ges. Amt 1889, V. Heft 2.

auch in saurer Milch 10—40 Tage infektiösfähig bleiben.

Die Übertragung von Maul- und Klauenseuche, sowie von Milzbrand wird als erwiesen angenommen.

Auch die Verbreitung von Epidemien (Typhus, Cholera) durch Milch ist öfter beobachtet worden.

Typhusbacillen können nach Heim (l. c.) und Hesse<sup>1)</sup> in saurer Milch bis zu 35 Tagen lebensfähig bleiben. Über einen sehr eklatanten Fall der Verbreitung von Typhus durch Milch berichtet Roth.<sup>2)</sup>

Cholera-bacillen bleiben in süsser Milch mindestens so lange lebensfähig, als diese im Haushalte aufbewahrt zu werden pflegt, selbst in saurer Milch vermögen sie sich einige Tage zu halten (Heim).

**Konservierung der Milch.** Um der Milch, welche, sich selbst überlassen, sehr bald der sauren Gärung anheimfällt, eine längere Haltbarkeit zu geben, um ferner eine Infektion durch pathogene Keime zu verhüten, ist es nötig, die in der Milch vorhandenen Bakterien zu vernichten. Dies kann entweder durch den Zusatz chemischer Substanzen oder durch Erhitzen der Milch geschehen.

Von chemischen Konservierungsmitteln werden hauptsächlich verwendet: Kohlensäures und doppelkohlensäures Natron, Ätzkalk, Borax, Borsäure, Salicylsäure. Direkte Untersuchungen, welche A. Lazarus<sup>3)</sup> über den Einfluss dieser Chemikalien auf das Bakterienleben, auf die Säurebildung und Gerinnung der Milch anstellte, lassen dieselben als nicht geeignete Konservierungsmittel erscheinen.

Soda und doppelkohlensäures Natron (0.3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; bei grösserer Zugabe erhält die Milch einen seifigen Geschmack) wirken auf keine der untersuchten Bakterien hemmend, die Gerinnung der Milch wird nicht verzögert, die Vermehrung mancher pathogener Keime z. B. der Cholera-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Hyg. V. Heft 3.

<sup>2)</sup> Deutsch. Vierteljahrsschr. f. öff. Ges.-Pfleger 1884, XXI, Suppl. 39; XXII, 238.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Hyg. 1890, VIII, 207; Hilger's Vierteljahrsschr. 1890, V, 137.

bacillen sogar begünstigt. Durch die Thätigkeit der Milchsäurebakterien wird der Milchzucker in Milchsäure und Kohlensäure zerlegt, bis ein bestimmter Säuregrad den Organismen die Bedingungen zu ihrer weiteren Entwicklung entzieht. Durch Zusatz von Soda oder Bicarbonat wird aber die Säure neutralisiert, die Stoffwechselproducte werden beseitigt, die Bakterien können sich ungestört weiter entwickeln und wir erhalten eine Milch, die sehr viel Milchsäurebakterien enthält und deren Genuss, besonders bei Kindern, leicht Verdauungsstörungen (Diarhöen) veranlasst. Andererseits gedeihen in solcher alkalischen oder neutralen Milch auch Fäulnisbakterien sehr gut, sodass unter Umständen schon in kurzer Zeit durch Zersetzung der Eiweisskörper giftige Alkaloide entstehen können.

Ätzkalk entfaltet in den zulässigen Dosen (0.15<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) keine, Borax (0.4<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) nur geringfügige, das Bakterienleben hemmende Eigenschaften. Ein Zusatz von 0.1—0.2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Borssäure, eine Menge, die aus Geschmacks- und sanitären Rücksichten nicht überschritten werden dürfte, ist für die Konservierung der Milch völlig wertlos.

Salicylsäure zeigt eine wesentlich energischere Bakterienhemmung; das Sauerwerden verzögert sich bei Zugabe von 0.075<sup>0</sup>/<sub>10</sub> (grössere Mengen beeinflussen den Geschmack) um etwa zwei Tage; Cholerabakterien, nicht aber Typhusbacillen, gehen in dieser Lösung zu Grunde. Es ist aber ausserdem wohl auch noch unentschieden, ob nicht der tägliche Genuss salicylierter Milch auf den menschlichen Organismus, speziell den des Kindes, eine schädliche Wirkung ausübt (Vallin<sup>1</sup>).

Das sicherste Mittel zur erfolgreichen Bekämpfung des Bakterienlebens in der Milch bietet das Erhitzen derselben. Ein einige Minuten langes Aufkochen der Milch genügt, um alle in derselben vorhandenen pathogenen Keime und auch weitaus die grösste Anzahl der Saprophyten, besonders die für die Kinderernährung so gefährlichen Milchsäurebakterien sicher abzutöten. Um eine völlige Vernichtung sämtlicher Keime zu erzielen, müsste die Milch auf

<sup>1</sup>) Rev. d'hygiène. Févr. 1887.

ca. 120° C. erhitzt werden; bei dieser Temperatur tritt aber eine Änderung des Aussehens (Bräunung, Caramelbildung) und ein Verlust an Aroma ein.

Vom hygienischen Standpunkte aus muss von der Milch verlangt werden: dass dieselbe absolut keine pathogenen Bakterien und Fäulniserreger enthalte, auch die Zahl der Saprophyten eine möglichst geringe sei; dass die Haltbarkeit der Milch eine wesentlich längere sei; dass dieselbe noch völlig die Eigenschaften der frischen Milch besitze.

Es sind nun eine Reihe von sog. Milch-Pasteurisier-Apparaten konstruiert, welche bei Anwendung einer Temperatur von höchstens 75° C. eine Milch liefern sollen, die obigen Anforderungen entspricht. Nach den Untersuchungen von H. Bitter<sup>1)</sup> wird aber von den meisten Apparaten das erstrebte Ziel nur unvollkommen erreicht, teils weil die Dauer des Erhitzens zu kurz ist, oder das Erhitzen zu ungleichmässig geschieht, so dass nicht einmal alle pathogenen Keime (Tuberkelbacillen werden erst bei einer 30 Minuten lang andauernden Einwirkung einer Temperatur von 68—69° C. getötet) vernichtet werden, teils weil eine Neuinfektion der pasteurisierten Milch vom Kühler und den Transportgefässen nicht verhindert wird. H. Bitter und Seidensticker haben nun in neuerer Zeit einen Apparat konstruiert, welcher die angedeuteten Übelstände beim Erhitzen wie beim Kühlen umgeht und eine Milch liefert, die allen obengenannten hygienischen Anforderungen genügt.

Zur Herstellung keimfreier Kindermilch im Kleinen ist das bekannte Soxhlet'sche Verfahren — wenn es denjenigen, die damit umgehen, nicht an Reinlichkeit und Geschicklichkeit fehlt — wohl geeignet.

Durch das besonders in Frankreich in letzter Zeit üblich gewordene Gefrierenlassen der Milch werden nach Bitter (l. c.) die Bakterien nicht getötet, sondern nur im Zustande des latenten Lebens gehalten. Wohl aber kann durch starkes Abkühlen der Milch direkt nach dem Melken ein bedeutend langsames Entwickeln der Keime, ein Hintanhalten der Säuerung erzielt werden.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Hyg. 1890, VII, 240.

Nach dem in den beiden letzten Abschnitten Gesagten ist die Forderung der Hygiene, dass dem Publikum eine mindestens von pathogenen Keimen freie Milch dargeboten werde, vollauf berechtigt. Da aber durch neuere Forschungen weiter nachgewiesen ist, dass auch in der Butter pathogene Bakterien sich längere Zeit lebensfähig erhalten können (H. Lasar<sup>1)</sup>, so hat das Verlangen, dass auch die zur Herstellung von Butter bestimmte Milch zuvor keimfrei gemacht werde, gewiss nicht minder Berechtigung. Die Milch wird doch wohl grösstenteils gekocht, die Butter aber wird roh genossen.

**2. Die Frauenmilch.** Dieselbe unterscheidet sich von der Kuhmilch in folgenden Punkten:

- 1) Sie reagiert nicht amphoter, sondern alkalisch.
- 2) Sie besitzt relativ grössere Fettkügelchen.
- 3) Sie enthält mehr Zucker, aber weniger Mineralbestandteile.
- 4) Sie hat einen höheren Gehalt an Albumin im Verhältnis zum Kasein. Das Kasein gerinnt nach Ph. Biedert<sup>2)</sup> in feinen Flocken, infolgedessen die Verdaulichkeit desselben eine bessere ist als die des grobflockigen, derben Kuhkaseins; auch im verdünnten Zustande ist die Kuhmilch immer noch schwerer verdaulich.

Nach Dogiel<sup>3)</sup> wird das Kasein der Frauenmilch ebenso grobflockig ausgefällt wie das der Kuhmilch, wenn man die erstere auf den Salzgehalt der Kuhmilch gebracht hat.

Die Behauptung von P. Radenhausen<sup>4)</sup>, dass die Frauenmilch überhaupt kein Kasein, sondern nur Albumin und geringe Mengen von Protoalbuminstoffen und Pepton

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1891, XV, 1201; Hilger's Vierteljahrschr. 1891, VI, 317.

<sup>2)</sup> Ph. Biedert, Kinderernährung im Säuglingsalter. Stuttgart 1880 u. Untersuchungen über Menschen- u. Kuhmilch. Stuttgart 1884.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. IX, 951.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. V, 13.

enthalte, ist vielfach widerlegt worden (E. Pfeiffer<sup>1</sup>), J. Schmidt<sup>2</sup>, Dogiel<sup>3</sup>), H. Struve<sup>4</sup>).

Die chemische Zusammensetzung der Frauenmilch ist nach ca. 200 Analysen folgende (König<sup>5</sup>):

	Wasser	Kasein	Albumin	Ges. N-subst.	Fett	Milchz.	Salze	In d. Trockensubst.		
								N-subst.	Fett	Stickst.
Min.	81.09	0.18	0.32	0.69	1.43	3.88	0.12	5.44	11.28	0.87
Max.	91.40	1.96	2.36	4.70	6.83	8.34	1.90	37.10	53.93	5.94
Mittel.	87.41	1.03	1.26	2.29	3.78	6.21	0.31	18.15	30.02	2.90

Die Asche der Frauenmilch enthält nach König (4 Analysen):

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphors.	Schwefels.	Chlor
%	%	%	%	%	%	%	%
33.78	9.16	16.64	2.16	0.25	22.74	1.89	18.38

Von Einfluss auf die Zusammensetzung der Frauenmilch sind:

1) Die Laktationsperiode. Die Kolostralmilch ist wesentlich anders zusammengesetzt als die Milch in der späteren Zeit. E. Pfeiffer<sup>6</sup>) fand für den Eiweissgehalt folgende Zahlen:

1. Tag	3—7. Tag	2. Woche	2. Monat	7. Monat
8.60 %	3.40 %	2.28 %	1.84 %	1.52 %

Während der Eiweissgehalt fällt, nimmt der Gehalt an Milchzucker stetig zu. Die Menge der abgesonderten Milch steigt bis zur 28. Woche, um dann zurückzugehen.

2) Der Ernährungszustand. Decaisne<sup>7</sup>) hat Milch

<sup>1</sup>) Berl. Klin. Wochenschr. 1882, Nr. 44; Jahrb. f. Kinderkl. N. F. 19, 470.

<sup>2</sup>) J. Schmidt, Materialien zur Erklärung der Eigenschaften der Frauen- und Kuhmilch. Moskau 1882. (Dissert.)

<sup>3</sup>) Dogiel, l. c.

<sup>4</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 1883. 27, 249 u. 1884. 29, 70 u. 110.

<sup>5</sup>) König, l. c. 222.

<sup>6</sup>) Jahrb. f. Kinderheilk. 20. Bd. 4. Heft.

<sup>7</sup>) Compt. rend. 73, 119.

von 3 schlecht und 3 gut genährten Frauen untersucht und fand im Mittel:

	Wasser	Eiweisskörper	Fett	Zucker	Salze
Schlechter Ernährungszust.	88.3	2.41	2.89	6.07	0.24
Guter Ernährungszustand	85.79	2.65	4.46	6.71	0.39

Bei dem schlecht genährten Individuum war somit der Gesamtgehalt der Milch, besonders aber der Fettgehalt ein sehr geringer. Das gleiche Resultat erhielten andere Forscher. Vgl. König l. c. I, 256.

3) Auch übermässige Anstrengungen, Gemüts-  
erregungen der Stillenden sind von Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch.

**3. Die Ziegenmilch.** Diese enthält mehr Fett und Albumin als die Kuhmilch; Milchzucker und Salze sind in ziemlich gleicher Menge vorhanden. Die Ziegenmilch besitzt eine etwas gelbliche Farbe und ein eigentümliches Aroma.

Bei der Ziege soll eine einseitige Vermehrung des Fettgehaltes der Milch durch entsprechende Ernährung leichter sein, wie bei der Kuh.

Die Zusammensetzung der Ziegenmilch ist nach c. 100 Analysen<sup>1)</sup>:

	Spez. Gew. %	Wasser %	Kaseïn %	Albumin %	Fett %
Minimum	1.0280	82.02	2.44	0.78	3.10
Maximum	1.0360	90.16	3.94	2.01	7.55
Mittel	1.0305	85.71	3.20	1.09	4.78

	Milchz. %	Salze %	In der Trockensubstanz:			
			Kaseïn %	Albumin %	Fett %	Stickstoff %
Minimum	3.26	0.39	17.07	5.49	21.72	3.09
Maximum	5.77	1.06	27.56	14.10	52.85	7.16
Mittel	4.46	0.76	22.36	7.63	33.46	4.80

<sup>1)</sup> König, l. c. II, 250.

**4. Die Schafmilch.** Diese ist noch reicher an Fett und Albumin als die Ziegenmilch. Bei der Schafmilch machen sich Rasse und Individualität besonders geltend. Auch beim Schaf ist eine einseitige Erhöhung des Fettgehaltes der Milch durch Ölfütterung nachgewiesen. Das Scheeren der Schafe hat eine Verminderung der Milchmenge zur Folge.

Die Zusammensetzung der Schafmilch ist nach 32 Analysen<sup>1)</sup>:

	Spezif.Gew. ‰	Wasser ‰	Kasein ‰	Albumin ‰	Fett ‰
Minimum	1.0298	74.47	3.59	0.83	2.81
Maximum	1.0385	87.02	5.69	1.77	9.80
Mittel	1.0341	80.82	4.97	1.55	6.86

	Milchzucker ‰	Salze ‰	In der Trockensubstanz:	
			N-substanz ‰	Fett ‰
Minimum	2.76	0.13	23.04	14.64
Maximum	7.95	1.72	38.98	51.12
Mittel	4.91	0.89	33.98	35.78

Schafmilch wird auch öfter zur Käsefabrikation verwendet (Roquefort, Liptauer, Robiliono).

#### Verdaulichkeit der Milch.

Die Ausnutzung der Milch im menschlichen Darm ist eine etwas geringere als die des Fleisches.

J. Forster<sup>2)</sup> gab einem 4 Monate alten Kinde täglich 1217 ccm Milch mit 136,8 gr Trockensubstanz; im Kot befanden sich 6.35 ‰ der Trockensubstanz und 36.5 ‰ der Asche mit 75 ‰ des in der Milch enthaltenen Kalkes.

Bei Versuchen Cammerer's<sup>3)</sup> mit 10—12jährigen Kindern war die Ausnutzung eine bessere: Eiweiss bis auf

<sup>1)</sup> König, l. c. II, 252.

<sup>2)</sup> Mitt. d. morph.-physiol. Ges. zu München 1878. 6. März, Nr. 3.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. Biolog. 1882. 18, 493.

4  $\frac{0}{100}$ , Fett bis auf 2,8  $\frac{0}{100}$ , Gesamttrockensubstanz bis auf 5,5  $\frac{0}{100}$ .

Beim Erwachsenen erhielt M. Rubner<sup>1)</sup> folgende prozentische Werte für die Ausnutzung:

	bei 2050 gr Milch	bei 2438 gr Milch	bei 3075 gr Milch	bei 4100 gr Milch
Trockensubst.	8.4	7.8	10.2	9.4
Stickstoff	7.0	6.5	7.7	12.0
Fett	7.1	3.3	5.6	4.6
Asche	46.8	48.8	48.2	44.5
Absol. trock. Kotmenge	22.3	24.8	40.6	50.0

Demnach ist die Ausnutzung der Kuhmilch bei Erwachsenen eine geringere als bei Kindern; am schlechtesten wird bei Erwachsenen die Asche resorbiert. Mit der grösseren Menge der zugeführten Milch nimmt auch die absolute Kotmenge zu, wobei sich jedoch die prozentige Ausnutzung der Trockensubstanz wenig ändert. Auch die absolute Menge von N, Fett und Asche im Kote wird bei Steigerung der Milchgabe erhöht; die prozentige Ausnutzung des N wird aber schlechter, die des Fettes und der Asche etwas günstiger.

Auch W. Praussnitz<sup>2)</sup> konstatiert, dass die Milch im Darne des Erwachsenen von allen animalischen und den meisten vegetabilischen Nahrungsmitteln am schlechtesten ausgenutzt wird. Die im Kote wieder ausgeschiedenen Bestandteile sind nach seinen Untersuchungen: Trockensubstanz 9.0  $\frac{0}{100}$ ; organische Substanzen 6.9  $\frac{0}{100}$ ; Stickstoff 11.2  $\frac{0}{100}$ ; Asche 37.1  $\frac{0}{100}$ .

Auffallend ist es, dass die Ausnutzung der Milch im Darne des Erwachsenen durch Zugabe von Käse eine bessere wird.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biolog. 1879. XV, 130.

<sup>2)</sup> Chem. Ctrbl. 1889. 60, 602; Hilger's Vierteljahrsschr. 1889. 4, 141.

### Untersuchung der Milch; Nachweis von Verfälschungen.

**Probeentnahme.** Da die Milch sich nach einigem Stehen in eine fettreichere und fettärmere Schicht trennt, so ist ein gründliches Durchmischen erstes Erfordernis für ein richtiges Untersuchungsergebnis.

Auch beim Verkauf sollte die Milch in den Transportkannen vor der Entnahme stets gehörig durchgeschüttelt werden.

Für die Entnahme der Stallprobe gelten folgende Regeln:

1. Die Stallprobe ist innerhalb der nächsten 2—3 Tage nach der Entnahme der fraglichen Milch zu entnehmen und zwar unter polizeilicher Leitung oder in Gegenwart zweier Zeugen.

2. Dieselbe ist zu der im Stalle üblichen Melkzeit — womöglich zur gleichen Tageszeit, während welcher die beanstandete Milch gemolken wurde — vorzunehmen.

3. Die Stallprobe wird durch folgende Erhebungen eingeleitet:

- a) Anzahl der im Stalle vorhandenen milchenden Kühe;
- b) Anzahl der Kühe, welche die beanstandete Milch geliefert haben;
- c) Im Stalle übliche Melkzeiten;
- d) Art der Fütterung mit besonderer Berücksichtigung eines etwa stattgehabten Futterwechsels.

e) Rasse, Nähr- und Gesundheitszustand der Kühe; Angabe der Zeit, welche seit dem letzten Kalben verflossen ist.

4. Die zum Melken und zur Milchsammlung dienenden Gefässe sind vor der Verwendung zu stürzen, um etwa in ihnen enthaltenes Wasser auszuleeren.

5. Jede Kuh ist vollständig auszumelken, wovon sich die anwesenden Kontrolorgane zu überzeugen haben.

6. Für die Probeentnahme ist die am Lieferungstage der beanstandeten Milch eingehaltene Sammelweise massgebend.

Wird die Milch sämtlicher Kühe in einem Sammelgefäss gemischt, so ist nur eine Probe zu entnehmen.

Wird die Milch partienweise von mehreren Kühen gemischt, so ist von jeder Mischpartie eine Probe zu nehmen.

7. Die entnommene Durchschnittsprobe wird an Ort und Stelle auf c. 15° abgekühlt und mit dem Laktodensimeter gemessen.

8. Die abgekühlten Proben werden in reine trockene  $\frac{1}{2}$  lt Flaschen gefüllt, mit reinen Korken verschlossen, sorgfältig verpackt und möglichst schnell dem Sachverständigen übermittlelt.

**Chemische Untersuchung.** Für die chemische Untersuchung der Milch sind eine grosse Anzahl von Methoden vorgeschlagen. Wir müssen uns damit begnügen, hier die gebräuchlichsten und besten Methoden kurz zu besprechen, im übrigen aber auf die einschlägige Litteratur zu verweisen.

Der Entnahme der einzelnen Portionen für die Analyse hat stets eine gründliche Durchmischung voranzugehen.

a) Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Diese wird durch amtlich geprüfte Laktodensimeter, durch die Westphal'sche Wage oder mittels des Pyknometers bei 15° C. ausgeführt.

Das Laktodensimeter ist ein Aräometer, welches bei 15° C., der Normaltemperatur, direkt das spezifische Gewicht der Milch in sog. Graden, d. h. unter Fortlassung der beiden ersten Ziffern (1.0) anzeigt; wurde das spezifische Gewicht bei anderer Temperatur ermittelt, so kann das wirkliche spezifische Gewicht aus den Tabellen I u. II am Schluss direkt ersehen werden. Zeigt z. B. eine Milch bei 14° C. 26° am Laktodensimeter, so sucht man in der ersten Vertikalreihe die Zahl 26, in der ersten Horizontalreihe die Zahl 14 und geht nun von letzterer vertikal, von ersterer horizontal bis zum Durchschnittspunkt beider Kolumnen; die hier stehende Zahl ist das gesuchte wirkliche spezifische Gewicht (25.8 bzw. 1.0258).

Das früher allgemein gebräuchliche Quevenne'sche Laktodensimeter gestattete wegen des geringen Abstandes der einzelnen Grade (2—3 mm) nur eine Ablesung von höchstens halben Graden; neuere Instrumente, wie solche

von Soxhlet und im Kaiserl. Reichsgesundheitsamte eingeführt sind, haben einen Gradabstand von 8—10 mm und jeder Grad ist nochmals geteilt, so dass eine Ablesung von  $\frac{1}{10}$  Graden leicht möglich ist. Nur diese letzteren Instrumente sind für die genaue Festsetzung des spezifischen Gewichtes zu verwenden.

Die an älteren Apparaten sich vorfindenden Angaben über die Beschaffenheit der Milch, ob und in welchem Grade dieselbe gewässert oder abgerahmt, sind ohne jeden Wert.

Da die Milch nach dem Melken noch eine Kontraktion erfährt (Bouchardat<sup>1)</sup>, Fleischmann<sup>2)</sup>, sei es infolge einer Quellung des Kaseins (Recknagel<sup>3)</sup>, oder allmählicher Erstarrung des Milchfettes (Schröder<sup>4)</sup> — nicht infolge Entweichens von Milchgasen (Hofmann<sup>5)</sup> — so ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes nach 6—8 stündigem Stehen der Milch bei niederer Temperatur zu wiederholen.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes allein giebt keinen hinreichenden Beweis für die Reinheit bezw. Verfälschung einer Milch; stets muss noch eine Fett- und Trockensubstanzbestimmung ausgeführt werden.

b) Bestimmung der Trockensubstanz. 5—10 gr Milch werden in einer Platin- oder Porzellanschale, oder praktischer in einem sog. Vogel'schen Blechschiffchen — das Eintrocknen mit Sand in sog. Hofmeister'schen Schälchen ist nicht praktisch, weil diese kein Umrühren des Inhaltes gestatten — mit ca. 15 gr gewaschenem, ausgeglühtem, trockenem Quarzsande im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Um das Trocknen zu befördern, wird der Inhalt mit einem mitgewogenen leichten Glasstäbchen umgerührt und gelockert. Die Bestimmung der Trockensubstanz wird stets doppelt ausgeführt.

<sup>1)</sup> Bouchardat, du Lait 1857, 7.

<sup>2)</sup> Fleischmann, Molkereiwesen 1875, 177.

<sup>3)</sup> Milchzeitung 1883, 419.

<sup>4)</sup> Pharm. Ctrh. 1884, 316.

<sup>5)</sup> Wider die Nahrungsmittelfälscher 1881, 179.

## c) Fettbestimmung.

$\alpha$ ) Extraktion des im Vogel'schen Schiffchen enthaltenen Trockenrückstandes mit Äther im Soxhlet'schen Extraktionsapparate. Das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett wird noch 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und dann gewogen. Auch aus der Gewichtsabnahme des wieder bei 100<sup>0</sup> getrockneten Schiffchens kann man das Fett berechnen.

Zum Eintrocknen der Milch behufs Trockensubstanz- und Fettbestimmung sind statt Sand auch Gips, Glaspulver, fettfreies Filtrierpapier (Adams, Anal. 1885, 46), fettfreie Watte (Th. Dietrich, Ztschr. angew. Chem. 1889, 413), Holzstoff (Sulfitstoff, Gantter, Ztschr. analyt. Chem. 1887, 677), Asbest etc. empfohlen worden.

 $\beta$ ) Soxhlet's aräometrische Methode.<sup>1)</sup>

Prinzip: Schüttelt man eine genau bestimmte Menge Milch mit bestimmten Mengen Kalilauge und Äther, so löst letzterer alles in der Milch vorhandene Fett und nach kurzer Zeit sammelt sich die klare Ätherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Teil des Äthers bleibt zwar in der untenstehenden Flüssigkeit gelöst, dieser enthält aber kein Fett, da mit Äther gesättigtes Wasser keine Spur Fett löst. Das spezifische Gewicht der abgeschiedenen Ätherfettlösung steht aber im Verhältnis zu der aufgenommenen Fettmenge, so dass man durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Ätherfettlösung den Fettgehalt derselben bzw. den der Milch genau bestimmen kann. Vergl. H. Timpe, Chem. Ztg. 1894, 392.

Die Beschreibung der Methode können wir unterlassen, da jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben wird.

d) Berechnung des Fett- bzw. Trockensubstanzgehaltes. W. Fleischmann<sup>2)</sup> hat zwei Formeln angegeben, nach welchen man im stande ist, aus spezifischem Gewicht und Fett die Trockensubstanz, andererseits aus spezifischem Gewicht und Trockensubstanz das Fett zu be-

<sup>1)</sup> Ztschr. d. landw. Vereins in Bayern 1850, 659 u. 1882, 18.

<sup>2)</sup> Journ. f. Landwirtsch. 1885, 251.

rechnen. Ist  $t$  = Trockensubstanz,  $f$  = Fett und  $s$  = spezifisches Gewicht, so ist:

$$1. t = 1.2 \times f + 2.665 \frac{100s - 100}{s} \text{ und}$$

$$2. f = 0.833.t - 2.22 \frac{100s - 100}{s}.$$

Diese Formeln sind für die Kontrolle der Trockensubstanz bzw. Fettbestimmung sehr gut verwendbar. Andere Formeln siehe Herz l. c. 95, ferner J. Nisius, Milchzeitung 1893, 272 u. 799.

e) Mineralbestandteile (Asche). Veraschung von c. 10 gr eingedampfter Milch unter Anwendung kleiner Flamme.

Einzelne Aschenbestandteile ( $P_2O_5$  etc.) werden nach bekannten Methoden bestimmt.

f) Spezifisches Gewicht des Serums<sup>1)</sup>. Auf 100 ccm Milch werden 2 ccm 20%iger Essigsäure zugefügt, die Mischung ohne umzurühren im bedeckten Becherglase 5—10 Minuten im nicht kochenden Wasserbade auf 55 bis 65° C. erhitzt, erkalten gelassen und abfiltriert. Im Filtrat bestimmt man das spezifische Gewicht bei 15° C.; dasselbe sinkt bei ungewässerter Milch nicht unter 1.0270.

g) Der Gesamt-Stickstoff wird nach Kjeldahl in c. 10 gr Milch bestimmt. Siehe Seite 94.

h) Gesamt-Eiweissstoffe. Die Bestimmung derselben geschieht nach Ritthausen (Ztschr. anal. Chemie XVII, 241) wie folgt: 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt und mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (34.63 gr  $CuSO_4$  in 1 l) und mit 6.5 bis 7.5 ccm einer Alkalilösung (14.2 gr KOH oder 10.2 gr NaOH in 1 l) versetzt. Die Flüssigkeit darf nach dem Absetzen schwach sauer oder neutral, aber nicht alkalisch reagieren. Sie wird nun durch ein getrocknetes, gewogenes Filter filtriert, der Niederschlag mit heissem Wasser dekantiert, dann auf das Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen

<sup>1)</sup> Radulescu, Mitth. a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. Erlangen, v. A. Hilger 1890. 3. Heft, 93.

(das auf 500 ccm gebrachte Filtrat wird für die Bestimmung des Milchzuckers aufgehoben), mit absolutem Alkohol entwässert und mit Äther vollständig entfettet (Extraktionsapparat event. Fettbestimmung). Der Rückstand (Kupferoxydhydrat + Eiweiss) wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen, verascht und wieder gewogen (Differenz = Eiweissstoffe).

i) Milchzucker.

α) gewichtsanalytisch. Von dem bei der Bestimmung der Gesamt-Eiweissstoffe erhaltenen Filtrat oder von dem durch Koagulierung mittels Säuren erhaltenen zwanzigfach verdünnten Serum setzt man 100 ccm zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung, erhält die Flüssigkeit 6 Minuten im Sieden und filtriert in bekannter Weise durch ein Asbeströhrchen etc.

1 mgr Kupfer ist annähernd 0.73 mgr Milchzucker. Hilfstabelle V am Schluss des Buches.

β) polarimetrisch. 50 ccm Milch werden mit 25 ccm Bleiessig zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat füllt man in ein 200 mm-Rohr und polarisiert. Für das 200 mm-Rohr und 100 ccm Flüssigkeit bedeutet 1° Drehung.

im Ventzke'schen Apparat 0.326 gr Milchzucker

„ Laurent'schen „ 0.940 „ „

„ Soleil'schen „ 0.205 „ „

Das erhaltene Resultat ist zu verdoppeln.

k) Säuregehalt der Milch. Nach Soxhlet und Henkel werden 50 ccm Milch mit 2 ccm einer 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Lösung von Phenolphthaleïn in Alkohol versetzt und mit <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Norm. Natronlauge titriert, bis Rotfärbung eingetreten ist.

Die Milch darf nicht mit Wasser weiter verdünnt werden. Für 100 ccm frischer Milch werden meist 7—9 ccm Natronlauge verbraucht.

Nach E. Pfeiffer werden 10 ccm Milch mit 40 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Norm. NaOH titriert bis zur blassen Rosafärbung. Verbrauch ca. 2 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Norm. NaOH.

1 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> Norm. NaOH = 0.009 Milchsäure.

H. C. Plaut<sup>1)</sup> titriert 50 ccm Milch mit  $\frac{1}{4}$  Norm. Barytlösung.

1) Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Soda; doppelkohlensaures Natron. E. Schmidt<sup>2)</sup> versetzt 10 ccm der fraglichen Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1:100). Reine Milch nimmt nur eine braungelbe Farbe an, mit Soda versetzte wird rosarot. (Kontrolversuch mit reiner Milch!)

Quantitative Bestimmung nach L. Pöde siehe Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, 251; ref. Chem. Ztg. 1889, Rep. 228. Nach Soxhlet-Scheibe<sup>3)</sup> bestimmt man in der Asche quantitativ die Kohlensäure; die Asche natürlicher Milch enthält nicht mehr als 2% CO<sub>2</sub>, wasserfreie Soda enthält 41.2%.

β) Salicylsäure. Für den Nachweis von Salicylsäure kann das unter f. gewonnene Serum oder ein Teil desselben verwendet werden, nachdem das spezifische Gewicht desselben bestimmt ist. Man schüttelt etwa 100 ccm mit Äther oder Äther-Petroläther (1:1) aus, verdunstet das Lösungsmittel, nimmt mit wenigen Kubikzentimeter Wasser auf und prüft mit verdünntem Eisenchlorid. — Auf diese Weise lässt sich 1 mgr Salicylsäure in 100 ccm Milch noch völlig sicher nachweisen.

γ) Borsäure. Nach Meissl<sup>4)</sup> werden 100 ccm Milch mit Kalkmilch alkalisch gemacht, eingedampft und verascht. Die Asche löst man in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure, filtriert von der Kohle ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein, bis alle überschüssige Salzsäure verdampft ist. Man befeuchtet nun mit stark verdünnter Salzsäure, durchtränkt den Krystallbrei mit Curcumatinktur und trocknet auf dem Wasserbade ein. Bei Gegenwart von Borsäure erscheint der Rückstand zinnober- bis kirschrot. Die so geprüfte Asche kann noch zur Flammenreaktion benutzt werden. (Konzentrierte HCl giebt auch mit Curcumatinktur

<sup>1)</sup> Arch. f. Hyg. 13, 133.

<sup>2)</sup> Hilger, Vereinb. p. 56.

<sup>3)</sup> Das. 55.

<sup>4)</sup> Ztschr. anal. Chem. 1882, 531.

eine kirschrote Färbung, welche aber auf Wasserzusatz sofort verschwindet und beim Eintrocknen in Braun übergeht.)

m) Nachweis von Mehl. Da die Milch die Eigentümlichkeit hat, eine gewisse Menge freies Jod, das ihr in Lösung zugesetzt wird, zu binden und zu entfärben, so muss dieselbe erst mit Jod gesättigt sein, ehe die bekannte Blaufärbung eintreten kann. Zu 10 ccm Milch sollen 12—13 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Jodlösung zugesetzt werden.

n) Bestimmung des Schmutzgehaltes der Milch. Nach Renk<sup>1)</sup> stellt man 1 Liter Milch in einem schmalen Cylinder zwei Stunden ruhig bei Seite, hebert dann bis auf ca. 30 ccm ab, versetzt mit Wasser, hebert nach dem Absetzen des Schmutzes wieder ab und wiederholt diese Manipulation, bis sich die ganze Schmutzmenge im Wasser befindet. Jetzt filtriert man durch ein getrocknetes gewogenes Filter, trocknet und wiegt.

#### Polizeiliche Milchkontrolle. Schnellmethoden.

Die polizeiliche Milchkontrolle erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels amtlich geprüfter Laktodensimeter und eine annähernde Fettbestimmung.<sup>2)</sup> Weil nun die gewichtsanalytische Methode verhältnismässig lange Zeit in Anspruch nimmt und den Besitz einer analytischen Wage voraussetzt, zudem vom Laien nicht wohl ausgeführt werden kann, hat man eine Reihe von optischen Methoden in Vorschlag gebracht, welche eine Bestimmung des Fettes in kürzester Zeit und ohne jegliche Wägung ermöglichen sollen. Unter all den vorgeschlagenen Methoden existiert nur eine, welche — in Ermangelung einer besseren — Verwendung finden kann, die Prüfung mit dem Feser'schen Laktoskop. Dasselbe besteht aus einem Glascylinder, in dessen unterem Teile ein kleiner Milchglascylinder eingesetzt ist, auf dem sich einzelne schwarze

<sup>1)</sup> Münch. mediz. Wochenschr. 1891 No. 6 u. 7.

<sup>2)</sup> Die marktpolizeiliche Milchkontrolle ist ohne eine Fettbestimmung vielerorts geradezu unmöglich geworden, da die Milchhändler längst gelernt haben, wie eine abgerahmte Milch durch Wasserzusatz wieder herzurichten ist, damit die Fälschung mit der Milchwage allein nicht entdeckt wird.

Linien befinden. Man giebt 4 ccm Milch in den Apparat und setzt unter Umschütteln so viel Wasser zu, bis die schwarzen Linien bei auffallendem Lichte eben sichtbar sind. An der auf dem äusseren Cylinder befindlichen Skala liest man am Niveau der Flüssigkeit den nötig gewesenen Wasserzusatz und den annähernden Fettgehalt der Milch ab. Dietsch versieht den äusseren Cylinder mit nur einer Marke und zwar an der Stelle, an welcher eine Milch mit ca. 2.8% Fett die schwarzen Striche erkennen lässt. Wird dann bis zu dieser Marke Wasser zugegeben und sind die Striche zählbar, so ist die Milch verdächtig und dem Chemiker zur Prüfung zu übergeben.

Der Gebrauch des Instrumentes ist an Milchsor ten zu erlernen, deren Fettgehalt genau bekannt ist.

Die Angaben des Feser'schen Laktoskopes sind wie die aller optischen Fettbestimmungsmethoden nicht immer verlässlich, daher vor Gericht niemals als Beweismittel anzuerkennen. Der Grund der Unsicherheit liegt einmal in der Subjektivität des Beobachters (verschiedene Empfindlichkeit des Auges für Lichteindrücke), ferner an der grösseren oder geringeren Helligkeit des Ortes, wo die Probe ausgeführt wird, weiter in dem wechselnden gegenseitigen Verhältnis zwischen der Anzahl der Fettkügelchen verschiedener Grösse (die Vereinigung kleiner Kügelchen zu grösseren während längeren Transportes bedingt eine zu niedrige Angabe des Fettgehaltes durch das Laktoskop; bei Magermilch, welche vorzugsweise kleine Kügelchen enthält, wird der Fettgehalt stets zu hoch gefunden); endlich aber ist die grössere oder geringere Undurchsichtigkeit der Milch nicht allein von dem Fettgehalt derselben abhängig, sondern auch von dem Milchserum (Quellungszustand des Kaseins) beeinflusst. Vergl. Vieth, d. Milchprüfungsmethoden 46; Vogel, Rep. anal. Chem. 1883, 49.

Die übrigen optischen Milchprüfer (von Donné, Vogel, Seidlitz, Reischauer, Mittelstrass etc.<sup>1)</sup>) sind sämtlich mehr oder weniger unbrauchbar; bei den meisten ist es

<sup>1)</sup> Siehe: Abschnitt „Milch“ in Hilger's Vereinbarungen bayr. Chemiker, ferner Vieth, d. Milchprüfungsmethoden; von der Becke, die Milchprüfungsmethoden.

nicht möglich, den Fettgehalt der Milch auch nur annähernd genau zu bestimmen.

Für die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch in der Technik (Molkereien, Käsereien) sind verschiedene Schnellmethoden ausgearbeitet, von denen nun einige besprochen werden sollen.

Der Chevallier'sche Rahmmesser (das Kremometer) ist absolut unzuverlässig. Vergl. Gerber, Chem. Ztg. 1885, 67; Hilger, Vereinbarungen 51; Vieth, l. c. 24.

Das Laktobutyrometer von Marchand, verbessert von Salleron, später von Tollens und Schmitt<sup>1)</sup> beruht auf der Thatsache, dass Milchfett, mit Äther geschüttelt, aufgelöst wird, auf Zusatz von Alkohol aber bis auf einen geringen Bruchteil sich wieder ausscheidet. In eine ca. 40 ccm fassende, oben kalibrierte einseitig geschlossene Glasröhre von 10—12 mm Durchmesser werden mittels Pipette 10 ccm Milch, 1 Tropfen Natronlauge von 36<sup>0</sup> Bé (oder 3 Tropfen Essigsäure von 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) und 10 ccm Äther von 62<sup>0</sup> Tr. gegeben und kräftig geschüttelt, bis Milch und Äther eine gleichmässige Masse bilden. Dann giebt man 10 ccm Alkohol von 92<sup>0</sup> Tr. zu, schüttelt bis keine Klümpchen von gefällttem Kasein mehr zu sehen sind und setzt nun die Röhre 5—10 Minuten in ca. 40<sup>0</sup> warmes Wasser. Hierauf bringt man sie in Wasser von 20<sup>0</sup> und liest nach 1/2 Stunde die Zehntel ccm ab, welche die Fettschicht erfüllt. Die entsprechenden Fettprocente (Volumprozent) sind in nebenstehender Tabelle (siehe S. 149 oben) enthalten.

Diese Methode giebt für die Praxis ganz brauchbare Resultate, für die Marktkontrolle wäre sie schon zu unständlich.

W. Schmid<sup>2)</sup> giebt in ein in 1/10 ccm geteiltes etwa 50 ccm haltendes Reagensrohr 10 ccm Milch oder 5 ccm Rahm, setzt 10 ccm konz. Salzsäure zu und kocht unter Umschwenken 1—2 Min., bis die Eiweissstoffe sich wieder gelöst haben und die Flüssigkeit braun gefärbt ist, kühlt sodann rasch in kaltem Wasser ab, giebt 30 ccm Äther zu,

<sup>1)</sup> Journ. f. Landw. 1878, 361.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. analyt. Chem. 1888. XXVII, 464.

1/10  
Äther  
Fettl

1.  
1.  
2.  
2.  
3.  
3.  
3.  
4.  
4.  
5.  
5.  
6.  
6.

schüt  
misst  
10 c  
den  
St. B  
briert  
chen.  
geben

Milch  
aus 9  
bestan  
milch  
Fett  
gensr  
Eiwei  
violett  
Umsch  
einem  
gegeb  
scheid  
schob

1891.

$\frac{1}{10}$ cem Äther- Fettlösg.	Volumproz. Fett in 100 cem	$\frac{1}{10}$ cem Äther- Fettlösg.	Volumproz. Fett in 100 cem	$\frac{1}{10}$ cem Äther- Fettlösg.	Volumproz. Fett in 100 cem
1.0	1.339	7.0	2.563	13.0	3.787
1.5	1.441	7.5	2.665	13.5	3.889
2.0	1.543	8.0	2.767	14.0	3.991
2.5	1.645	8.5	2.869	14.5	4.093
3.0	1.747	9.0	2.971	15.0	4.195
3.5	1.849	9.5	3.073	15.5	4.297
4.0	1.951	10.0	3.175	16.0	4.399
4.5	2.053	10.5	3.277	16.5	4.501
5.0	2.155	11.0	3.379	17.0	4.628
5.5	2.257	11.5	3.481	17.5	4.792
6.0	2.359	12.0	3.583	18.0	4.956
6.5	2.461	12.5	3.685	18.5	5.129

schüttelt kräftig, lässt 20 Min. bei Zimmertemperatur stehen, misst das Volum der Ätherfettlösung, pipettiert davon 10 cem ab, giebt diese in ein gewogenes Schälchen, lässt den Äther verdunsten, trocknet bei 100° C. und wägt. — St. Bondzynski<sup>1)</sup> benutzt statt des Reagensglases ein kalibriertes, mit zwei kugeligen Erweiterungen versehenes Röhrchen. — Das Verfahren soll sehr befriedigende Resultate geben.

Der Laktokrit von C. G. Patrik de Laval. 10 cem Milch werden mit 10 cem eines Säuregemisches (das früher aus 95% konz. Essigsäure und 5% konz. Schwefelsäure bestand, später aber durch mit Salzsäure versetzte Äthylidenmilchsäure ersetzt wurde, weil die erstere Mischung das Fett nicht unangegriffen lies) in ca. 30 cem fassende Reagensröhrchen 7—8 Min. in kochendes Wasser gestellt. Die Eiweissstoffe werden gelöst und die Mischung nimmt eine violette Färbung an. Nach nun folgendem gründlichen Umschütteln wird die Lösung möglichst schnell in ein mit einem graduierten engen Glasrohr versehenes Probefäß gegeben und dies in die auf 50° erwärmte sog. Laktokritscheibe der de Laval'schen Milchscheuder (Separator) geschoben. Nach 3—5 Min. langem Schleudern (bei 6—7000

<sup>1)</sup> Landw. Jahrb. d. Schweiz. 1889; Ztschr. analyt. Chem. 1891. XXX, 728.

Umdrehungen in der Minute) ist das Butterfett ausgeschieden; die Menge desselben kann an der Skala des graduirten Rohres direkt abgelesen werden. Jeder Teilstrich bedeutet 0.1 gr Fett in 100 ccm. Dividirt man durch das spezif. Gewicht, so erhält man die Gewichtsprocente.

Der Laktokrit giebt ebenso genaue Resultate wie die gewichtsanalytische oder die aräometrische Methode. Vgl. L. F. Nilson, Chem. Ztg. 1891, 649.

N. Gerber's Acidbutyrometrie. Prinzip: Lösung sämtlicher Milchbestandteile mit Ausnahme des Fettes durch ein gewisses Säuregemisch unter Zusatz einer ganz geringen Menge von Amylalkohol, ohne Kochen. Ausschleudern des Fettes in warm gehaltenen Butyrometern mittels Handzentrifuge. Siehe Chem. Ztg. 1892, 1839. Auch dies Verfahren liefert sehr genaue Resultate.

**Verfälschung und Beurteilung der Milch.** Die in betrügerischer Weise vorgenommenen Milchfälschungen lassen sich in folgende unterscheiden:

1. Verkauf abgerahmter Milch als Vollmilch.
2. „ gewässerter Milch.
3. „ abgerahmter und gleichzeitig gewässerter Milch.
4. „ von Mischungen von Vollmilch (Morgensmilch) mit abgerahmter (Abend-)Milch.
5. Zusatz von Konservierungsmitteln etc.

Für die Feststellung der ersten 4 Fälschungsarten genügt die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Fett- und Trockensubstanzgehaltes; die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Serums bildet noch eine sehr wertvolle Ergänzung.

Bei der Beurteilung verfälschter Milch in obigem Sinne muss, ausser in ganz eklatanten Fällen, im Prinzip an dem Vergleich mit einer rechtzeitig und richtig entnommenen Stallprobe in erster Linie festgehalten werden.

Ist es nicht möglich, eine Stallprobe zu erhalten, so legt man die für die betreffende Gegend ermittelten Durchschnittszahlen als Vergleichszahlen zu Grunde.

Fehlen auch diese, so muss man sich mit den allgemeinen Grenzwerten (spezifisches Gewicht = 1.0290—1.0330,

Fet  
begn  
der

baru

Ent  
von

geha

bezw

Milc  
so b  
nach

nach

wich

durc  
von  
Milc  
Gew

zusa  
Re c

1887

Fett mindestens 2.5—3%, Trockenrückstand 11—12.5% begnügen. Im letzteren Falle wird man sich zumeist mit der Bemerkung „minderwertig“ begnügen müssen.

Über die sog. „Grenzzahlen“ siehe Hilger, Vereinbarungen, p. 100.

Für die Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades sind verschiedene Formeln aufgestellt, von denen ich hier einige aufführen will:

Bedeutet:

W = Wasserzusatz,

$F_1$  = Fettgehalt der Stallprobe (bezw. mittlerer Fettgehalt = 3.5%),

$F_2$  = Fettgehalt der beanstandeten Probe,

$s_1$  bzw.  $q_1$  = Laktodensimetergrade der Stallprobe, bzw. mittleren Milch = 31.5,

$s_2$  bzw.  $q_2$  = Laktodensimetergrade der beanstandeten Milch,

so berechnet sich die Menge des zugesetzten Wassers nach Vogel<sup>1)</sup> aus:

$$W = \frac{F_1 \times 100}{F_2} - 100,$$

nach Ambühl aus:

$$W = \frac{s_1 - s_2}{s_2} \times 100.$$

Einfacher Wasserzusatz erniedrigt das spezifische Gewicht der Milch.

Den Grad einer einfachen Entrahmung findet man durch Subtraktion der Fettmenge der beanstandeten Milch von der Fettmenge der Stallproben- (oder Durchschnitts-) Milch. Bei stattgefunderer Entrahmung ist das spezifische Gewicht der Milch wesentlich höher als bei normaler Milch.

Die Grösse einer kombinierten Fälschung (Wasserzusatz und Fettentzug) erfährt man nach folgenden, von Recknagel<sup>2)</sup> aufgestellten Formeln:

<sup>1)</sup> Hilger, Vereinbarungen p. 88.

<sup>2)</sup> Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Ch. in München 1887, p. 86.

$$1. w = \text{Wasserzusatz in 100 T. gefälschter Milch} = 2.8 (q_1 - q_2) + 3(F_1 - F_2).$$

$$2. W = \text{Wasserzusatz auf 100 Teile reiner Milch} = \frac{100 + w}{100} \cdot w$$

$$3. \varphi (\text{Fettentzug}) = \frac{100 (F_1 - F_2) - F_1 w}{100 - w - F_2}.$$

J. Herz<sup>1)</sup> hat in jüngster Zeit neue Formeln zur genauen Berechnung von einfachen wie kombinierten Milchfälschungen aufgestellt, in welchen er nicht vom spezifischen Gewicht, sondern von der beständigeren fettfreien Trockensubstanz ausgeht. Sie heissen:

$$1. w = \text{Wasserzusatz in 100 T. gewässerter Milch} = \frac{100(r_1 - r_2)}{r_1};$$

$$2. W = \text{Wasserzusatz auf 100 T. reiner Milch} = \frac{100 (r_1 - r_2)}{r_2};$$

$$3. \varphi = \text{das von 100 T. reiner Milch genommene Fett;} \\ \text{bei einfacher Entrahmung} = F_1 - F_2 + \frac{F_2 (F_1 - F_2)}{100};$$

$$4. \varphi (\text{bei kombinierter Fälschung}) = \\ F_1 - \frac{\left[ 100 - \left( \frac{MF_1 - 100F_2}{M} \right) \right] \cdot \left[ F_1 - \frac{MF_1 - 100F_2}{M} \right]}{100}$$

$r_1$  = fettfreie Trockensubstanz der Stallprobe,  
 $r_2$  = fettfreie Trockensubstanz der beanstandeten Probe.  
 $F_1$  = Fett der Stall-,  $F_2$  = Fett der beanstandeten Probe.  
 $M$  =  $100 - w$  = die in 100 T. gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglich ungewässerter Milch.

Andere Formeln siehe: Hilger, Vereinbarungen p. 87; Herz l. c.; Günther, Molk. Ztg. 1891, 29.

Gefälschte (gewässerte, abgerahmte, aber als Vollmilch bezeichnete, etc.) Milch ist zu beanstanden.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1893. XVII, 837.

Abnorm zusammengesetzte (nicht gefälschte) Milch ist als minderwertig zu bezeichnen. (Stallprobe entscheidend.)

Milch, welche fremdartige Bestandteile (Konservierungsmittel, Stärke, Dextrin etc.) zugesetzt erhalten hat, ist als gefälscht zu beanstanden.

Unappetitlich aussehende, ekelerregende Milch (Kot; Sand; fehlerhafte, blaue, rote, fadenziehende etc. Milch); Milch mit abnormem Geschmack und Geruch etc. ist auch ohne dass der Nachweis der Gesundheitsschädlichkeit erbracht wird, vom Verkauf auszuschliessen.

Milch, welche pathogene Organismen, Gifte (aus Medikamenten, Gefässen etc.) enthält, ist zu beanstanden.

#### 4. Molkereiprodukte.

##### Rahm.

Lässt man Milch in offenen Gefässen ruhig stehen, so steigen die spezifisch leichteren Fettkügelchen nach oben, und es bilden sich zwei Schichten, eine obere, fettreiche, der Rahm, die Sahne, und eine untere, fettarme, die abgerahmte Milch, Magermilch.

Das alte Aufrahmungsverfahren durch Stehenlassen der Milch bei niedriger Temperatur in flachen Gefässen ist in neuerer Zeit durch die Entrahmung mittels Centrifugen grossenteils verdrängt. (Schleudermilch.)

Der Rahm dient zum grössten Teile zur Butterbereitung, zum geringeren Teile wird er als Zusatz zu Thee, Kaffee, Saucen etc. verwendet.

Die Zusammensetzung des Rahms ist sehr verschieden, je nach dem angewendeten Aufrahmungsverfahren. P. Vieth<sup>1)</sup> fand in 716 Proben „einfachen Rahms“ des Londoner Marktes 43.5—48.0% Fett; „doppelter Rahm“ ergab im Mittel von 46 Proben 53.6% Fett.

Dietsch<sup>2)</sup> fand in gewöhnlichem Rahm 30—40% Fett; Sendtner<sup>3)</sup> untersuchte den sogen. Kaffeerahm in München und fand folgendes, wenig günstige Resultat:

<sup>1)</sup> Milchztg. 1889, 18, 142.

<sup>2)</sup> Die Kuhmilch, p. 65.

<sup>3)</sup> Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. 119.

1. Kaffeerahm, 40 Pfg. pro Lit.:	4.85—11.49 <sup>0</sup> / <sub>10</sub> Fett. (17 Proben)
2. " 50 " " "	11.49—12.2 " " ( 4 " )
3. " 60 " " "	4.88—16.6 " " (13 " )
4. " 80 " " "	8.51—16.48 " " ( 2 " )
5. Schlagrahm 100 " " "	8.77—10.48 " " ( 2 " )
6. " 200 " " "	15.00—52.42 " " ( 3 " )

Die Untersuchung des Rahmes erfolgt wie diejenige der „ganzen Milch“.

Der Fettgehalt des Rahms sollte nicht unter 30<sup>0</sup>/<sub>10</sub> betragen.

#### Magermilch.

Die süsse Magermilch, abgerahmte Milch, wird als solche direkt als Nahrungsmittel verwendet; ferner findet sie Verwendung zur Fabrikation von Magerkäse und bei der Brotbereitung.

Ihre Zusammensetzung ist sehr verschieden; der Fettgehalt von Satten-Magermilch schwankt von 0.2—2.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, derjenige von Centrifugen-Magermilch meist nur von 0.1 bis 0.5 Prozent.

Die Magermilch verdient wegen ihres Kasein- und Zuckergehaltes als Nahrungsmittel für sich oder bei der Brotbereitung statt Wasser verwendet alle Beachtung.

Die Untersuchung derselben geschieht wie die der „ganzen Milch“.

#### Kondensierte Milch.

Kondensierte Milch nennt man auf  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$  ihres Volums eingeengte, gewöhnlich zur Erhöhung der Haltbarkeit noch mit Rohrzucker versetzte Milch, welche in kleine Blechbüchsen gefüllt wird, die bis auf 100<sup>0</sup> C. erwärmt und dann luftdicht zugelötet werden.

Die Zusammensetzung der kondensierten Milch ist je nach dem Grade der Eindunstung und der Grösse des Zuckerzusatzes sehr verschieden.

Die Untersuchung kondensierter Milch erstreckt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, des Fettes, Milchzuckers, Rohrzuckers, Proteins und der Asche. Unter

Umständen ist die Prüfung auf Metalle oder der Nachweis von Konservierungsmitteln durchzuführen.

1. Zur Bestimmung des Wassergehaltes (bezw. der Trockensubstanz) wird ca. 1 gr der gut gemischten Probe unter Zusatz von Sand bei 100—110° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

2. Der Trockenrückstand wird zur Fettbestimmung benutzt.

3. Die Bestimmung der Asche geschieht durch Eintrocknen von 3—5 gr der Probe auf dem Wasserbade und langsames Einäschern.

Soll auf Schwermetalle (Kupfer, Zink, Blei etc.) geprüft werden, so äschert man unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium ein, löst die Asche in Salzsäure, filtriert und leitet in die schwachsaure, auf etwa 70° C. erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff ein etc.

4. Die Proteinstoffe ermittelt man entweder nach Kjeldahl durch Bestimmung des Gesamt-N oder besser nach Ritthausen: 2 gr der gut gemischten Probe werden mit 400 ccm Wasser verdünnt etc. (siehe bei Milch).

5. Die Bestimmung des Milchzuckers geschieht gewichtsanalytisch nach Soxhlet. Die Verdünnung und die Beseitigung der Proteinstoffe erfolgt wie bei 4, bezw. bei Milch i).

6. Bestimmung des Rohrzuckers. 200 ccm des von den Proteinstoffen (bei 4 oder 5) befreiten Filtrates werden mit Salzsäure invertiert und in einem aliquoten Teil der Invertzucker bestimmt:

25 ccm Kupfersulfatlösung und 25 ccm Seignettesalznatronlauge werden mit der Invertzuckerlösung, die nicht mehr als 0.245 gr Invertzucker enthalten darf, gemischt. Das Gemisch wird mit Wasser auf 100 ccm ergänzt und 2 Minuten im Sieden erhalten. Zur Berechnung dient die Tabelle IV am Schluss des Buches.

Der erhaltene Invertzucker besteht aus invertiertem Milchzucker und invertiertem Rohrzucker. Man zieht von der bei der Invertzuckerbestimmung erhaltenen Menge Kupfer diejenige Menge Kupfer ab, welche (bei Anwendung gleichen Quantum) bei der Milchzuckerbestimmung erhalten wurde;

den Rest der Kupfermenge rechnet man auf Invertzucker und diesen durch Multiplikation mit 0.95 auf Rohrzucker um.

7. Der Nachweis von Konservierungsmitteln wird wie bei „Milch“ geführt.

### Buttermilch.

Unter Buttermilch verstehen wir diejenige Flüssigkeit, welche nach Ausscheidung der Butter aus dem Butterungsmaterial, der gesäuerten Milch oder dem Rahm, zurückbleibt. Je nach dem bei der Buttergewinnung befolgten Verfahren ist die Buttermilch noch süß (Centrifugiermethode, süsse Magermilch) oder schon leicht sauer (bei der durch Stehenlassen erfolgenden natürlichen Aufrahmung, saure Buttermilch).

Die Buttermilch (süsse und saure) enthält alle Bestandteile der Milch mit Ausnahme des ausgebutterten Fettes.

Das spezifische Gewicht der Buttermilch schwankt zwischen 1.032 und 1.035. Die mittlere Zusammensetzung unverdünnter Buttermilch ist nach W. Kirchner<sup>1)</sup>:

Wasser . . . . .	90.50
Fett . . . . .	0.85
Proteinstoffe . . . . .	3.75
Milchzucker, Milchsäure	4.15
Asche . . . . .	0.75

Die Buttermilch ist demnach ein sehr wertvolles Nahrungsmittel und verdiente eine grössere Beachtung als ihr gewöhnlich geschenkt wird. Sie wird zum grössten Teil als Schweinefutter verwendet; der Vorschlag Weibull's (Chem. Ztg. 1893, 501), dieselbe bei der Brotfabrikation zu verwerten, verdient Berücksichtigung. Die süsse Magermilch (aus süssem Rahm erhaltene Buttermilch) nimmt bald einen widerlich bitteren Geschmack an, eine Erscheinung, welche bei der gesäuerten Buttermilch nicht auftritt. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht bekannt.

Sowohl süsse wie saure Buttermilch wird zur Käsebereitung verwendet; die süsse muss möglichst bald verarbeitet werden und einen Zusatz von Magermilch erhalten.

<sup>1)</sup> W. Kirchner, Handb. d. Milchwirtschaft 364.

Die Untersuchung der Buttermilch erfolgt wie bei Vollmilch; event. vorhandene Fettklumpchen können durch Schütteln mit etwas Ammoniak wieder gleichmässig verteilt werden.

### Käse.

Die Bereitung des Käse geschieht in der Weise, dass man Milch zum Gerinnen bringt (meistens durch Lab), das Geronnene, den Quark, von der Milchflüssigkeit, den Molken, trennt, und ersteren nach Zusatz von Salz und Gewürzen auspresst und reifen lässt. Zu dem Zwecke wird süsse Milch (ganze oder abgerahmte) auf 30—35° C. erwärmt und durch Zusatz von Labflüssigkeit (in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) zum Gerinnen gebracht. (Die Labflüssigkeit wird erhalten durch Behandeln getrockneter, mindestens 3 Monate alter Kälbermägen mit Wasser, das 3—6% Kochsalz enthält, oder mit gesäuerten Molken, oder durch Auflösen von käuflichem Labpulver in Wasser). Es ist wichtig, dass das niederfallende Kasein Fett (auch Milchzucker) mit niederreisst. In geeigneten Apparaten lässt man die Molken ablaufen, schlägt den Quark in Leinentuch und presst mittels sog. Käsepressen oder durch Beschweren mit Brettern, Steinen etc. die letzten Reste der Molken aus. Sodann wird der Quark zerkleinert, mit Salz (und Gewürzen) vermischt und in eine bestimmte Form gebracht, in welcher er bleibt, bis er die für die weitere Behandlung nötige Festigkeit erlangt hat. Nun wird der Käse unter täglichem Umwenden 14 Tage lang auf den sog. Käsebrettern getrocknet und schliesslich zum Reifen in den Käsekeller gebracht. Die Reifezeit beträgt 4—6 Wochen.

Die Bereitung von Käse aus saurer Milch geschieht in derselben Weise, nur fällt der Zusatz von Lab fort; die saure Milch wird zur Koagulierung nur mehr auf 30—50° erhitzt.

Zur Gewinnung von 1 kg Käse sind 9—14 lt Milch erforderlich.

Von grösster Bedeutung für die Güte der Käse ist das Reifen derselben.

Bei dem **Reifen der Käse** findet zunächst ein nicht unbedeutlicher Wasserverlust statt, der bis zu  $10\frac{0}{10}$  hinaufgehen kann (E. Schulze); das Kasein erleidet eine Zersetzung, indem es organische Basen bildet (Leucin, Tyrosin, Butylamin, Amylamin und selbst Ammoniak). (E. Brassier<sup>1)</sup>; E. Schulze, U. Weidmann und F. Benecke<sup>2)</sup>, E. Schulze und B. Röse<sup>3)</sup>. Das Fett bildet zum Teil freie Fettsäuren, welche durch die entstehenden organischen Basen gebunden werden, weshalb die saure Reaktion des Käse mehr und mehr abgestumpft wird und schliesslich in eine alkalische übergehen kann (W. Weidmann<sup>4)</sup>, E. Schulze und B. Röse<sup>5)</sup>. Nach einigen Forschern sollte das Speckigwerden des reifen Käse von einer Bildung von Fett aus Kasein herrühren. E. Schulze hält jedoch eine solche Neubildung von Fett nicht für erwiesen. Der Milchzucker des Käse zerfällt während des Reifens in Milchsäure. Die Mineralbestandteile werden durch den Reifungsprozess nur in soweit beeinflusst, als die sauren Salze, saure Phosphate, zum Teil durch das sich bildende Ammoniak in neutrale Phosphate, teils wieder durch die entstandene Milchsäure in saure Phosphate und milchsaure Salze umgewandelt werden. Vergl. Baumann, Beiträge zur Erforschung der Käseerifung. Dissert. Königsberg.

Die Ursache der Umsetzung im reifenden Käse hat F. Cohn<sup>6)</sup> in einer durch Fermentorganismen hervorgerufenen Gährung erblickt. Er fand in Labauszügen das Bact. Termo, den Bac. subtilis und verschiedene Mikrokokken, welche er als die Urheber der Gährung ansieht; auch F. Benecke<sup>7)</sup> hält den Bac. subtilis für den die Umwandlung des Käse verursachenden Organismus. W. Fleischmann<sup>8)</sup> nimmt für die einzelnen Käsesorten

<sup>1)</sup> Ann. de Chim. et Phys. V, 270; Chem. Ctrbl. 1865, 888.

<sup>2)</sup> Landw. Jahrbücher 1882, 587 u. 1887, 317.

<sup>3)</sup> Landw. Versuchsstat. 1885, 31, 115.

<sup>4)</sup> Landw. Jahrb. XI, 587.

<sup>5)</sup> Landw. Versuchsstat. 1884, 115.

<sup>6)</sup> F. Cohn, Beiträge z. Biolog. d. Pflanzen I, 191.

<sup>7)</sup> Milchztg. 1887, 591.

<sup>8)</sup> l. c. 849.

verschiedene Ursachen des Reifens an, für Sauermilchkäse einen von aussen nach innen fortschreitenden Fäulnisprozess, für weiche Labkäse die Einwirkung von Schimmelpilzen, für harte Labkäse soll die Ursache in der Einwirkung chemischer, nicht organisierter Fermente gesucht werden.

E. Ducleaux<sup>1)</sup> unterscheidet bei der Reifung des Kantalkäses 10 verschiedene, durch Schimmelpilze erzeugte Fermente; es gelang ihm 6 Pilze zu isolieren und in ihrer Wirkung zu untersuchen.

In seiner später (1887) veröffentlichten Schrift: „Le lait“ kommt Ducleaux jedoch nicht wieder auf seine früheren Untersuchungen zurück, sondern zählt 7 aërobische und 3 anaërobische, von ihm eingehender studierte Spaltpilze auf, welche bei der Reifung des Käse beteiligt sind.

Nach L. Adametz<sup>2)</sup> sind beim Reifungsprozess des Käse weder der *Bac. subtilis* noch der Hüppe'sche Buttersäurebazillus in irgend hervorragender Weise beteiligt. A. hat 19 verschiedene wohl charakterisierte Spaltpilzarten — Nr. 1—5 gehören der Gattung *Micrococcus*, Nr. 6—11 der Gattung *Sarcina* und Nr. 12—19 der Gattung *Bacillus* an — und 3 Hefearten, welche zur Gruppe *Torula* gehören, reinkultiviert. Bezüglich ihrer physiologischen Eigenschaften lassen sich diese Bakterien in 3 Gruppen einteilen:

a) in solche, welche das Parakasein entweder zu lösen, oder aber in einen eigentümlichen Quellungszustand zu verwandeln vermögen. Es entstehen hierbei stets in grösserer oder geringerer Menge lösliche Eiweisskörper und Peptone, meist begleitet von Spuren riechender (Buttersäure z. B.) und schmeckender (bittere Extraktivstoffe) Verbindungen.

b) in solche, welche sich in sterilisierter Milch nur mangelhaft entwickeln, und für welche unverändertes Parakasein kein günstiger Nährboden ist. Leicht assimilierbar sind für sie hingegen jene aus dem Parakasein durch die Thätigkeit der vorerwähnten Gruppe hervorgegangenen Substanzen.

<sup>1)</sup> Ann. agronomiques; ref. Milchztg. 1879, 724 u. 740.

<sup>2)</sup> Landw. Jahrb. 1889. XVIII, 227 (mit 2 Tafeln); Hilger's Vierteljahrsschr. 1889, 148.

c) endlich in solche, welche auf keinen der hier in Betracht kommenden Nährstoffe energisch einwirken können, deren Vorhandensein oder Fehlen im Gegensatz zu den unter a und b angeführten Bakterien, ohne jeden Einfluss auf den Käseerfungsprozess ist.

Die Lochbildung im Käse ist eine Folge der Thätigkeit von Bakterien, wie H. Weigmann<sup>1)</sup> nachgewiesen hat. Derselbe versetzte Milch mit Bakterienkulturen, von denen vorher durch Studium ermittelt war, dass sie Milchzucker unter starker Gasentwicklung zu zersetzen im Stande waren, und liess sodann diese Milch zu Käse verarbeiten; je nach der geringeren oder grösseren Anzahl zugesetzter Bakterien und je nach der Menge des entwickelten Gases musste die Lochbildung eine normale oder abnormale sein. W. hat 3 Organismen (2 Bakterien und 1 Hefe) isoliert, welche eine Lochbildung bzw. Blähung im Käse verursachen.

Man unterscheidet die verschiedenen Käsesorten im allgemeinen in:

I. Lab- oder Süssmilchkäse; das Kasein wird durch Lab aus der süssen Milch gefällt.

II. Sauermilchkäse; das Kasein wird durch Erwärmen aus saurer Milch gefällt.

III. Molkenkäse; derselbe wird durch einfaches Eindampfen der Molken unter beständigem Umrühren gewonnen.

Die Süssmilchkäse werden eingeteilt in:

1. Rahmkäse (überfette Käse), hergestellt aus Rahm oder ganzer Milch und Rahm; der prozentige Fettgehalt übersteigt den des Kaseins beträchtlich. Hieher gehören der Neufchateller- und Gervaiskäse, ferner der Stilton-, Stracchino und Briekäse.

2. Fettkäse, hergestellt aus ganzer Milch; ihr prozentiger Fettgehalt ist dem des Kaseins ziemlich gleich; der Holländer- oder Edamerkäse, der Schweizer- oder Emmenthaler- und Limburgerkäse, der Gorgonzolakäse (Italien), der Cheddar-, Chester-, Gloucesterkäse (England), der Roque-

<sup>1)</sup> Milchztg. 1890, 37.

fortkäse (Frankreich) und der Liptauer (Karpathen), letztere beiden Sorten aus Schafmilch hergestellt.

3. Halbfette Käse, hergestellt aus gleichen Teilen teilweise entrahmter (Abendmilch) und ganzer Milch (Morgensmilch). Solche sind der Greyerzer- oder Gruyèrekäse, der Parmesankäse und die nach holländischer Art zubereiteten Käse.

4. Magerkäse, aus abgerahmter Milch hergestellte Käsesorten, bei denen der prozentige Fettgehalt bedeutend niedriger ist als der des Kaseïns; der dänische Exportkäse, der Oberengadiner- (Simmenthaler) und der Parmesankäse. (Letzterer wird im Sommer aus abgerahmter Abend- und ganzer Morgensmilch — halbfetter Käse —, im Winter aus abgerahmter Milch hergestellt).

Die Sauermilchkäse. Bei ihrer Bereitung wird das Kaseïn nicht durch Lab, sondern durch Erhitzen der bereits gesäuerten Milch auf 40—50° gefällt. Diese Art Käse wird fast nur aus Magermilch, der man häufig noch Buttermilch zusetzt, gewonnen. Zu ihnen gehören die sog. Mainzer Handkäse, die Nieheimer Käse, die Harzer Käse, der sog. grüne Kräuterkäse etc.

König (l. c. II, 338) giebt folgende mittlere Zusammensetzung dieser Käsesorten an:

	Wasser	N-substanz	Fett	Milchzucker	Asche
Neufchäteller u. Gervaiskäse (Rahmkäse)	41.04	14.32	43.22	—	1.42
Fettkäse	38.00	25.35	30.25	1.43	4.97
Halbfette Käse	39.79	26.67	23.92	1.79	4.73
Magerkäse	46.00	34.06	11.65	3.42	4.87

Über die **Ausnutzung des Käses** im Darm hat Rubner<sup>1)</sup> Versuche angestellt, doch nicht mit Käse allein, sondern mit Milch und Käse. Unausgenutzt blieben:

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1879, 115.

	2291 Milch 200 Käse %	2050 Milch 218 Käse %	2209 Milch 517 Käse %
Trockensubstanz	6.0	6.8	11.3
Stickstoff	3.7	2.9	4.9
Fett	2.7	7.7	11.5
Asche	26.1	30.7	55.7

Nach diesen Versuchen wird der Käse bei Aufnahme von nicht zu grossen Mengen fast völlig resorbiert. Auch die prozentige Ausnutzung der Milch ist bei gleichzeitiger Käsegabe eine bessere. Bei Aufnahme von viel Käse ist die Verwertung des Fettes und der Asche eine geringere, wogegen das Eiweiss immer noch besser ausgenützt wird als bei alleiniger Milchzufuhr. Die vielfach verbreitete Ansicht, Käse sei schwer verdaulich, entbehrt — gute Zerkleinerung vorausgesetzt — jeder physiologischen Begründung.

**Käsefehler.** Als solche sind bekannt:

1. Das Blähen des Käse; es besteht darin, dass die Käse sich sehr bald nach der Herstellung oder erst bei der Reifung sehr stark aufblähen (sogar aufplatzen) und später eine abnorme Lochung besitzen. Der Grund dieser Erscheinung ist in einer durch Organismen verursachten aussergewöhnlich starken Gasentwicklung (Zersetzung des Milchzuckers) zu suchen. Als Ursachen solcher Blähungen sind anzusehen: Verarbeitung fehlerhafter Milch (unreinliche Milch, Milch von Kühen, die an Euterentzündung litten, Milch von Tieren, die verdorbenes Futter (Trester), sehr verunreinigtes Wasser etc. erhielten), fehlerhafte Bereitung des Käse (zu hoher Gehalt an Molken und dadurch an Milchzucker, Verwendung von verdorbenem Lab, hohe Temperatur beim Pressen, Lagern etc.). Geblähte Käse zeigen einen faden oder bitteren, unangenehmen Geschmack.

Näheres siehe: Milchzeitung 1893, 12. 14. 15. 22.

2. Der „Gläsler“ oder blinde (Emmenthaler) Käse besitzt keine Lochung (Augen), ist sonst aber normal. Ursache: zu niedere Temperatur des Reifungsraumes.

3. Der „Süssler“ hat sehr viele, aber nur kleine Augen. Nach Eugling soll das Fehlen von Kalk in der Milch Ursache dieser Erscheinung sein.

4) Rissige Käse; das Auftreten von Rissen an der Oberfläche ist die Folge zu geringen Wassergehaltes der Käsemasse.

5. Blauer Käse. Sind die Käse in ihrer ganzen Masse blau gefärbt, so hat man es gewöhnlich mit Eisen- oder Kupferverbindungen zu thun (aus den Geschirren); hat der Käse nur blaue Flecke oder blaue Oberfläche, so sind Bakterien der blauen Milch die Veranlassung. Vgl. Beyrink, Molkereiztg. 1892, 18.

6. Schwarzer Käse. Die Ursache dieser bisher nur an Limburger Käse beobachteten Krankheit ist in der Thätigkeit eines Sprosspilzes zu suchen, den Herz<sup>1)</sup> nahe verwandt hält mit *Oidium lactis*, Hueppe<sup>2)</sup> aber als eine echte *Saccharomyces*art, schwarze Hefe anspricht.

Nach Adametz<sup>3)</sup> wird das Schwarzwerden des Käses in erster Linie durch Hyphenpilze hervorgerufen und nach den bisherigen Erfahrungen nie durch Spaltpilze; derselbe nennt 5 Hyphenpilze, welche sich auf Käse sehr gut entwickeln und von dem in den Hyphen produzierten Farbstoffe an die Unterlage abgeben:

- a) Braune Schimmelhefe (Hueppe) [*Fumago?*];
- b) Braunschwarzer Hyphenpilz (Wichmann);
- c) Braunschwarzer Hyphenpilz No. 2 der Sammlung (Wichmann);
- d) Schwarzer Rispenschimmel (Adametz);
- e) *Dematium pullulans* (Pasteur, de Bary).

In der Milchztg. 1892, 21 u. 43 wird über Schwarzwerden von (Limburger) Käse durch stark bleihaltiges Pergamentpapier berichtet.

7. Rote Käse. Die Rotfärbung des Käse wird durch Schimmelpilze veranlasst: *Oidium aurantiacum* (Adametz<sup>4)</sup>),

<sup>1)</sup> Milchztg. 1886, 498.

<sup>2)</sup> Das. 1885, 659.

<sup>3)</sup> Milchztg. 1892, 13 u. 14.

<sup>4)</sup> Das. 1891, 249.

*Saccharomyces ruber* (Schaffer, Demme); *Käsemicrococcus* I und II Adametz<sup>1)</sup> sind die Ursache des Auftretens kleiner, runder, roter Flecke auf der Rinde des Emmenthaler Käse, finden sich auch in der Milch.

8. Käsegift. Beim Reifen des Käse kann ein Gift entstehen, das zu den sog. Ptomainen zu rechnen ist. C. Vaughan<sup>2)</sup> hat aus einem giftig wirkenden Käse ein in Nadeln krystallisierendes Alkaloid, das Tyrotoxin, isoliert, das ausserordentlich giftige Eigenschaften zeigt. Adametz<sup>3)</sup> hat als Ptomain abscheidenden Pilz den *Bac. pyocyaneus* erkannt.

9. Endlich sind noch hieher zu ziehen Käse, die von tierischen Schmarotzern heimgesucht sind, den Maden der Käsefliege, *Piophilæ casei* L., den Maden der gewöhnlichen Stubenfliege, *Musca domestica* L. und von 2 Arten der Käsemilbe, *Acarus siro* u. *A. longior* L. Erstere kommen besonders in weicheren, die letzteren in härteren Käsesorten vor.

Über die Ursachen und die Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge beim Käse. Von L. Adametz<sup>4)</sup>, Preisschrift. Bremen 1893, b. M. Heinsius.

#### Verfälschungen des Käse.

Hier sind zu berücksichtigen:

1. Zusatz von Mehl oder Kartoffelbrei.
2. Mineralische Zusätze (Gips, Kreide, Schwerspath); Schwermetalle aus Umhüllungen etc.
3. Zusatz fremder Fette (Oleomargarin, Schweinefett etc.).
4. Das Färben der Käse.
5. Einlegen in Urin, um dem Käse den Charakter der Reife zu erteilen.

Die Untersuchung des Käse erstreckt sich auf die Ermittlung folgender Bestandteile.

1. Wasser.

<sup>1)</sup> Milchtzg. 1891, 249.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. X, 146; Chem. Ctrbl. 1886, 70 u. 405.

<sup>3)</sup> Milchtzg. 1893, 12. 14. 15. 22.

<sup>4)</sup> Milchtzg. 1892, 22; 1893. 12; Hilger, Vierteljahrsschrift 1892, 23; 1893, 105.

2. Asche; in derselben kann nach bekannten Methoden Kochsalz und Phosphorsäure bestimmt werden. Fremdartige mineralische Zusätze (Gips, Schwerspath, Kreide) werden hier leicht erkannt, da die Käseasche neben Kochsalz hauptsächlich phosphorsauren Kalk enthält. Auch Schwermetalle, die bei der Bereitung oder durch die Verpackung in den Käse gelangen können, werden in der Asche nach bekannten Methoden nachgewiesen.

3. Kasein bezw. N-substanz; Verbrennung von ca. 2 gr nach Kjeldahl.

4. Fett. 10 gr Käsemasse werden unter Zugabe von ausgeglühtem reinem Sand einige Stunden getrocknet, dann zerrieben, in die Hülse eines Extraktionsapparates gebracht und mit Äther entfettet. Ein nochmaliges Zerreiben, nachdem das Fett grösstenteils extrahiert ist, kann empfohlen werden.

5. Milchzucker. Zur direkten Bestimmung des Milchzuckers muss die Käsemasse zuvor entfettet werden; die extrahierte Masse zieht man mit Wasser aus, bringt sie auf ein bestimmtes Volum und bestimmt darin den Milchzucker wie bei der Milch.

Meistens wird die Differenz: (Wasser und Casein und Fett und Salze) von 100 als Milchzucker angenommen.

6. Säure (Milchsäure). Die Säure befindet sich zum Teil im Ätherextrakt, zum Teil im Rückstand der Ätherextraktion. Man schüttelt das Fett mit heissem Wasser aus und titriert mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Lauge; andererseits extrahiert man den Rückstand der Ätherextraktion mit heissem Wasser und titriert diesen gleichfalls mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali; 1 cem  $\frac{1}{10}$  Norm. Alk. = 0.009 gr Milchsäure.

Man kann die Milchsäure aus der wässrigen Lösung auch in der Weise gewinnen, dass man dieselbe mit Bleiessig im Überschuss fällt, das Filtrat davon eindunstet und mit viel Alkohol und etwas konz. Ammoniak versetzt. Neben Chlorblei wird milchsaures Blei und Tyrosin gefällt. Das Blei wird durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Salzsäure im Filtrat durch feuchtes Silberoxyd; man dunstet ein, lässt das Tyrosin auskrystallisieren und extrahiert die Milchsäure aus der Mutterlauge mit Äther.

## 7. Nachweis fremdartiger Bestandteile.

a) Mineralbestandteile; siehe unter Asche; Schwermetalle werden am besten in der mit Soda und Salpeter bereiteten Asche gesucht.

b) Farbstoffe. Ausziehen mit Alkohol etc.

c) Mehlzusatz. Entfetten der Käsemasse, Extrahieren mit Wasser und Prüfung des Rückstandes auf Stärkemehl, qualitativ mit Jodlösung und mikroskopisch, und quantitativ durch Verzuckerung der Stärke etc.

d) Fremde Fette. Extraktion einer grösseren Menge Fett und Prüfung wie bei Butter.

e) Urin. 100 gr Käsemasse werden mit verdünnter Natronlauge behandelt und filtriert; das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und in verdünnte heisse Schwefelsäure gegossen. Der Niederschlag (Harnsäure etc.) wird abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft; mit dem Rückstand stellt man die sog. Murexidprobe an (purpurrote Färbung durch Ammoniak, Blaufärbung auf weiteren Zusatz von Kali).

**Kumys, Kefir.**

Kumys, Kefir, Milchwein, Milchbranntwein nennt man gärende, nicht vergorene, Getränke aus Stuten- bzw. Kuhmilch, welche durch eine eigentümliche, durch das Kumysferment bzw. die Kefirpilze hervorgerufene Gärung gewonnen werden. Die Heimat des Kumys sind die südöstlichen Steppen Russlands, die des Kefir ist der Kaukasus.

Zur Darstellung des Kumys wird von den Kirgisen frisch gemolkene, noch warme Stutenmilch in grosse, aus geräucherten Tierhäuten bereitete Schläuche oder in hölzerne Bottiche gegossen und dann das Ferment oder ein Rest alten noch gärenden Kumys zugegeben. Man lässt unter öfterem Umrühren 2—3 Stunden stehen, füllt die Mischung sodann in Flaschen und überlässt diese in einem kühlen Raume der Nachgärung. Nach 3—4 Tagen beginnt die Mischung zu schäumen und ist nun zum Genuss fertig.

Das Ferment des Kefir, die sog. Kefirkörner, stellen in ruhendem Zustande gelblichweisse, regellos geförmte

Klü  
Milc  
form  
steh  
Wei  
Koh  
  
Kör  
dem  
gies  
oder  
10 f  
Milc  
wird  
stets  
schü  
gew  
an  
Kefi  
(der  
20°  
Ums  
Gaze  
Von  
flasc  
Milc  
Unte  
3 T  
Schü  
det.  
  
wer  
2 S  
teilw  
rege  
0.02  
lösun  
  
Alko

Klumpchen dar, welche der Hauptmasse nach aus einem Milchsäureferment, Bac. (Dispora) Caucasicus (in Zoogloeaform vorhanden) und aus einem Hefepilz, Sacch. Kefir bestehen. Die Kefirhefe unterscheidet sich von der Bier- und Weinhefe durch ihre Fähigkeit, Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen (E. Kern; M. W. Beyerink).

Zur Herstellung von Kefir werden die lufttrocknen Körner etwa 5 Stunden in lauwarmes Wasser gelegt, in dem sie aufquellen und an der Oberfläche schwimmen. Man giesst das Wasser ab, wäscht die Körner mit gekochtem oder destilliertem Wasser, übergiesst dieselben nun mit dem 10fachen Gewichte abgekochter und auf 20° abgekühlter Milch und schüttelt die Mischung öfter um. Die Milch wird 5–6 Tage lang täglich erneuert, (wobei die Körner stets abgespült werden; die benutzte Milch wird fortgeschüttet) bis der Geruch des Gemisches ein sauermilchartiger geworden ist und die bis dahin am Boden liegenden Körner an die Oberfläche steigen. Die Körner sind nun für die Kefirbereitung reif und werden mit dem 10fachen Gewicht (der lufttrocknen Körner) an abgekochter und wieder auf 20° abgekühlter Milch übergossen. Man lässt unter öfterem Umschütteln  $\frac{1}{2}$ –1 Tag stehen, koliert dann durch reine Gaze und benutzt das Ferment zu einem neuen Ansatz. Von der Kolatur werden je 75 ccm in saubere Champagnerflaschen gegeben, diese mit gekochter und wieder abgekühlter Milch nahezu gefüllt und gut verschlossen (mit Draht). Unter zeitweiligem Umschütteln werden die Flaschen 2 bis 3 Tage bei höchstens 15° C. stehen gelassen, bis der beim Schütteln entstandene Schaum nicht mehr sofort verschwindet. Der Kefir ist jetzt zum Genuss fertig.

Während der Gärung dürfen die Flaschen nicht geöffnet werden; die Pilze werden wöchentlich abgewaschen und 2 Stunden in eine 1prozentige Sodalösung gelegt; kranke, teilweise durchsichtige Körner, müssen entfernt oder wieder regeneriert werden, was durch 24stündiges Liegenlassen in 0.02 prozentiger Salicylsäure- oder 3prozentiger Borsäurelösung geschehen kann.

Unter dem Einflusse der Fermente werden in der Milch Alkohol, Kohlensäure, Milchsäure, Hemialbumose und Pepton

gebildet; das Kasein findet sich im Kefir theils in gelöster Form, theils suspendiert vor; die absolute Menge des Kaseins wird während der Gärung vermindert, die Menge des Acidalbumins vergrössert sich nach Maassgabe der vorhandenen Milchsäure; sowohl im Kumys wie im Kefir sind dieselben Eiweisskörper vorhanden, jedoch in ganz verschiedenen Verhältnissen zu einander (J. Biel<sup>1</sup>).

Kefir und Kumys sind leichtverdauliche und die Verdauungsthätigkeit anregende Nahrungs- und Genussmittel. Ohne Kefirferment erzeugte Produkte (Pseudokefir) enthalten keinen Alkohol, keine Kohlensäure, Albumosen und Peptone, diejenigen Substanzen, welche die leichtere Verdaulichkeit des Kefir gegenüber der Kuhmilch bedingen, sind aber reich an Milchsäure.

Die Untersuchung von Kumys und Kefir erstreckt sich auf die Bestimmung von Trockensubstanz, Alkohol, Kohlensäure (wie im Bier), des Säuregehaltes (Filtrieren von 10 ccm, Waschen des Rückstandes, Titrieren des Filtrates mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali) und des Milchzuckers (wie in der Milch).

Kefirkörner werden zuweilen mit Brot, Hefe etc. vermischt. Guter Kefir soll wie Bier schäumen, der Milchsäuregehalt soll  $1\frac{0}{10}$  nicht übersteigen.

### 5. Tierische Fette.

(Butter, Butterschmalz, Kunstbutter (Margarine), Schweinefett.)

#### Butter.

Butter ist das auf mechanischem Wege aus der Kuhmilch abgeschiedene Fett. Dieselbe wird entweder aus süssem Rahme, d. h. direkt nach dem Abrahmen, oder aus dem sauren Rahme (nach 2—3tägigem Stehen) durch starke mechanische Bewegung erhalten. Die flüssigen Fettteilchen gehen hierbei in den festen Zustand über und vereinigen sich zu grösseren Massen. Aus 24—30 Liter Milch wird durchschnittlich 1 Kilo Butter erhalten. Die Süsrahm-

<sup>1</sup>) Pharm. Z. f. Russl. 1886, No. 11, 18; Vierteljahrsschr. 1886, 313.

butter soll wohlschmeckender und haltbarer sein, während bei Anwendung von saurem Rahm die Ausbeute eine bessere ist. Auch aus Milch direkt wird Butter gewonnen, und dienen hierzu nach Fleischmann<sup>1)</sup> der Butterextraktor von Jacobsen und der Butterseparator von de Laval; mittels beider Apparate wird die Milch zunächst entrahmt und der Rahm innerhalb 1—2 Minuten verbuttert. Diese Butter enthält mehr Wasser und Buttermilch als die auf gewöhnliche Weise gewonnene; ihr Geschmack ist jedoch zusagender als derjenige von Sauerrahmbutter.

**Bestandteile des Butterfettes<sup>2)</sup>.** Das Butterfett enthält zum Unterschiede von anderen tierischen Fetten, welche fast ausschliesslich aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure bestehen, ausser diesen noch beträchtliche Mengen Glyceride der niedrigen Fettsäuren, wie Buttersäure, Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Nach P. Spallanzani<sup>3)</sup> sind im Butterfett enthalten:

Butyryn	Capronin	Caprylin u. Caprinin	Glyceride fester Fettsäuren
5.08 Proz.	1.02 Proz.	0.307 Proz.	93.59 Proz.

Der Gehalt der Butter an niederen, flüchtigen Fettsäuren, ebenso das Verhältnis der Glyceride der höheren Fettsäuren, ist von verschiedenen äusseren Umständen (Fütterung, Rasse etc.) abhängig.

Nach Versuchen von Klien (Chem. Ztg. 1889, 1287) gehen Nahrungsfette, im speziellen Falle Palmkernfett, in die Milch der betr. Tiere über; die aus der Milch bereitete Butter zeigte eine höhere Verseifungszahl. H. H. Harrington und H. W. Wiley (Ztschr. anal. Chem. 1891, 731) beobachteten Ähnliches bei Fütterung von Baumwollsamenkuchen, und Heinrich (Milchztg. 1891, 76) bei Fütterung mit Erdnuss-, Raps- und Kokoskuchen.

Gute Butter soll nicht mehr als 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser, nicht weniger als 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fett enthalten; der Gehalt an fettfreier

<sup>1)</sup> Milchztg. 1890, 601.

<sup>2)</sup> Siehe auch unter „Milchfett“.

<sup>3)</sup> Le Stazioni sperim. Agrar. Ital. IV, 417—433.

organischer Substanz soll nicht über 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> und das Verhältnis von Wasser zu fettfreier organischer Substanz annähernd 100 : 10 betragen.

Ein hoher Wasser- und Kasein-Gehalt der Butter hat eine beschleunigte Zersetzung, ein Ranzigwerden derselben zur Folge. Auch Sonnenlicht, reichlicher Luftzutritt und hohe Temperatur befördern die Zersetzung. Dieselbe beruht darauf, dass unter Sauerstoffaufnahme die Glyceride in freie Fettsäuren, hauptsächlich Buttersäure (auch Kohlen-säure) zerlegt werden. Beim Ranzigwerden des Butterfettes findet nach Virchow<sup>1)</sup> und Schweisinger<sup>2)</sup> bei steigendem Gehalt an freien Fettsäuren eine Abnahme des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren statt. Vergl. E. Ducleaux, Milchztg. 1886, 482; Vierteljahrsschr. 1886, 205. — Corbetta, Chem. Ztg. 1890, 406; Vierteljahrsschr. 1890, 156. — von Raumer, Forschungsber. üb. Lebensmittel etc. 1893. I, 23.

Nach Ducleaux wird das Ranzigwerden der Butter durch Zusatz von Kochsalz verzögert; in Norddeutschland wird der Butter zur besseren Konservierung 2.5—3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Kochsalz zugegeben. Das Salz wird in der Butter gelöst und verhindert bezw. hemmt die Zersetzung des Kaseins, Milchzuckers und Fettes; ausserdem bewirkt die Salzlösung eine Vereinigung der noch in der Butter vorhandenen kleinen Buttermilchtröpfchen zu grösseren, welche dann durch nochmaliges Auskneten der Butter leicht entfernt werden können.

**Verdaulichkeit des Butterfettes.** Die Butter ist infolge ihres Wohlgeschmackes und ihrer leichten Verdaulichkeit ein beliebtes Nahrungsmittel. Ad. Mayer<sup>3)</sup> stellte Versuche über die Verdaulichkeit des Butterfettes an und fand, dass dasselbe bis auf rund 2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> ausgenützt wurde.

Die vielfachen **Verfälschungen**, denen die Butter ausgesetzt ist, lassen sich zurückführen auf:

<sup>1)</sup> Virchow, Rep. analyt. Chem. VI, 489; Vierteljahrsschr. 1886, 206.

<sup>2)</sup> Pharm. Centrbl. 1887. 28, 294; Vierteljahrsschr. 1887, 206.

<sup>3)</sup> Landw. Versuchsstat. 1883. 29, 215.

- 1) zu hohen Wassergehalt;
- 2) Zusatz fremder Stoffe, hauptsächlich fremder Fette; ausserdem wurde auch Beimischung von gekochten Kartoffeln, zerriebenem Käse etc. beobachtet;
3. Zusatz fremder Farbstoffe (Safran, Saflor, Gelbholz, Curcuma, Calendula, Chromgelb, Viktoriagelb etc.).
4. Übermässiger Zusatz von Kochsalz; Zusatz von Konservierungsmitteln.

Die **Untersuchung** der Butter erstreckt sich auf folgende Bestimmungen:

1. Wassergehalt. Ca. 5 gr Butter werden für sich oder mit ausgeglühtem, reinem Sande gemischt bei 100 bis 105° C. (ca. 6 Stdn. lang) bis zur annähernden Gewichtskonstanz (Differenz zweier Wägungen 0.001 gr) getrocknet.

2. Fett. Zur Fettbestimmung kann der mit Sand vermischte Trockenrückstand von 1. dienen. Ausziehen desselben mit Äther im Soxhlet'schen Extraktionsapparat. Abdunsten der ätherischen Fettlösung, Trocknen des Rückstandes (1 Stde.) im Wassertrockenschrank.

3. Kasein und Milchzucker. Ca. 10 gr Butter werden getrocknet, mit Äther entfettet, mit absolutem Alkohol gewaschen und nun mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volum gebracht und im aliquoten Teil der Milchzucker (wie bei Milch) bestimmt<sup>1)</sup>.

Der Rückstand auf dem Filter wird zur N-bestimmung nach Kjeldahl benutzt.  $N + 6.25 = \text{Kasein}$ .

Man kann den Rückstand, der Kasein und Salze enthält, auch trocknen und wiegen, dann veraschen und die Asche vom ersten Gewicht abziehen. Differenz = Kasein. Auch kann die N-Bestimmung direkt in der Butter erfolgen. (Starkes Schäumen!)

4. Salze. Man trocknet 5—10 gr Butter, entfernt die Hauptmenge des Fettes durch Behandeln mit Alkohol und Äther auf dem Filter und verascht den Rückstand samt Filter.

<sup>1)</sup> Der Milchzucker wird gewöhnlich nicht direkt bestimmt, sondern ergibt sich aus der Differenz (von Wasser + Fett + Kasein + Salze) von 100.

Zur Bestimmung des Kochsalzes wird die Asche mit heissem Wasser behandelt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und in einem aliquoten Teile das Chlor mit  $\frac{1}{10}$  Norm.  $\text{AgNO}_3$  Lösung titriert.

5. Fremde Fette. Für die hier aufzuzählenden Verfahren muss zunächst durch vorsichtiges Schmelzen der Butter, Absetzenlassen des Kaseins, Wassers etc. und Filtrieren durch ein trockenes Filter das reine Fett hergestellt werden. Um Entmischung des Fettes zu verhüten, muss das erkaltende Fett stets umgerührt werden.

Anhaltspunkte für die Ermittlung der Reinheit des Butterfettes können folgende Bestimmungen liefern:

a) Spezifisches Gewicht. Man ermittelt jetzt allgemein das spezifische Gewicht des geschmolzenen Fettes bei  $100^\circ \text{C}$ . Das Pyknometer wird mit geschmolzenem Fett bis annähernd zur Marke gefüllt, in ein stark siedendes Wasserbad gehängt, nach 1 Stunde genau bis zur Marke aufgefüllt, abgekühlt und gewogen.

b) Schmelz- und Erstarrungspunkt. Zur Schmelzpunktbestimmung dient ein beiderseitig offenes Kapillarrohr; in dasselbe werden einige Tropfen Fett gebracht, das Röhrchen 12 Stdn. auf Eis gelegt, dann mittels eines Gummiringes an dem unteren Teile eines Thermometers befestigt und dieses in ein Becherglas mit Wasser gesenkt. Durch eine kleine Flamme wird das Wasser langsam erhitzt und unter beständigem Umrühren der Wärmegrad ermittelt, bei welchem das Fett zu schmelzen beginnt (in dem Kapillarrohrchen in die Höhe steigt).

Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes füllt man ein weites Reagensrohr etwa  $\frac{1}{3}$  mit geschmolzenem Fett, rührt mittels eines Thermometers beständig um und liest von Zeit zu Zeit die Temperatur ab. Man beobachtet anfangs ein gleichmässiges Sinken, dann bleibt die Temperatur eine Zeitlang konstant (Erstarrungspunkt), um nun weiter abzunehmen. Manchmal findet beim Anfang des Erstarrens ein Sinken der Temperatur statt, im Laufe des Erstarrens steigt dieselbe jedoch wieder um einige Grade; in diesem Falle wird das Maximum, auf das die Temperatur zurücksteigt, als Erstarrungspunkt angegeben.

Anmerkung: Vorstehende drei Bestimmungen geben nur in den seltensten Fällen ein zuverlässiges Mittel für die Erkennung der Fette ab; meistens dienen sie nur zur Feststellung der Identität zweier Fette.

Die von Bischoff (Molkereiztg. 1891, 584) neuerdings wieder empfohlene Methode zur Erkennung von Margarine in der Butter, die sog. Schmelzprobe von Drouot (Ind. laitière 1887, No. 28) ist unbrauchbar.

c) Ermittlung der Hehner'schen Zahl<sup>1)</sup>; dieselbe giebt die Menge der in 100 T. Fett enthaltenen unlöslichen Fettsäuren an.

Zu 3—4 gr Butterfett, das in einem Kölbchen abgewogen wird, giebt man 50 ccm Alkohol und 2 gr Kalihydrat und erwärmt das Gemenge auf dem Wasserbade, bis vollständige Verseifung eingetreten ist; die Lösung wird alsdann zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 100 ccm heissem Wasser aufgenommen, mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, wobei die unlöslichen Fettsäuren abgeschieden werden. Nachdem man den Kolben noch eine Stunde erwärmt hat, werden die geschmolzenen Fettsäuren samt der wässrigen Flüssigkeit auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, und mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert, wozu c. 3 l Wasser erfordert werden. Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden dieselben in das mit dem leeren Filter tarierte Trockenkölbchen gebracht, bei 100° getrocknet und alle 2 Stdn. gewogen. Gewichtskonstanz kann nicht erzielt werden (Oxydation der Ölsäure, Flüchtigkeit derselben).

NB. Die Benutzung eines getrockneten, gewogenen Filters kann man umgehen, indem man die erstarrten Fettsäuren schliesslich wieder in Äther löst und im Trockenfläschchen trocknet.

Wenn man mit Hehner 87.5% unlösliche Fettsäuren für Butterfett annimmt und 95.5% für sonstige tierische oder pflanzliche Fette, so würde sich z. B., wenn 91% unlösliche Fettsäuren gefunden würden, die Grösse des Zu-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 16, 145.

satzes fremder Fette wie folgt berechnen:  $95.5 - 87.5 = 8$  und  $91 - 87.5 = 3.5$ ; also  $8 : 3.5 = 100 : x = 43.5\%$  fremde Fette.

d) Die Bestimmung der Verseifungszahl nach Köttstorfer<sup>1)</sup>. Diese giebt die Milligramme Kalihydrat an, welche zur vollständigen Verseifung von 1 gr Fett erforderlich sind. Man wägt 1—2 gr geschmolzenes und filtrirtes Fett in einen Erlenmayer'schen Kolben von ca. 300 gr Inhalt, setzt ca. 25 ccm  $\frac{1}{2}$  normale alkoholische Kalilösung zu und erwärmt auf dem Wasserbade zum Sieden. In 15 Minuten ist die Verseifung beendet. Man giebt nun 1 ccm alkoholischer Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{2}$  Norm. Salzsäure zurück. (Schwefelsäure würde in Alkohol unlösliches  $K_2SO_4$  bilden und die Endreaktion beeinträchtigen). Behufs Feststellung des Titers wird ein sogenannter blinder Versuch nebenher gemacht. Nach Köttstorfer verlangt 1 gr reines Butterfett im Mittel 227 (222—232) mgr KOH; die zur Fälschung dienenden Fette im Mittel 195.5 mgr.

Die Grösse eines etwaigen Fettzusatzes berechnet sich nach:  $(227 - 195.5) : (227 - \text{gef. KOH-Verbrauch}) = 100 : x$ .

e) Die Reichert-Meissl'sche Zahl giebt die Anzahl ccm  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali an, welche zur Neutralisation der aus 5 gr geschmolzenem und filtrirtem Butterfett unter bestimmten Bedingungen abdestillirten flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind.

Die Meissl'sche Methode wurde von Wollny als eine mit zu vielen Fehlerquellen behaftete bezeichnet; R. Sendtner<sup>2)</sup> hat indes nachgewiesen, dass auch die Wollnysche Methode keine besseren Resultate zu liefern vermag, als die von ihm modifizierte Meissl'sche. Nach Sendtner werden 5 gr Butterfett in einem ca. 300 ccm fassenden Kolben abgewogen, dazu 10 ccm alkoholische Kalilauge (20 gr KOH in 100 ccm Alkohol von 70° Tr.) gegeben und auf das kochende Wasserbad gebracht. Unter öfterem Umschütteln des Kolbeninhaltes lässt man die Hauptmenge Alkohol weggehen; nach

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chemie. 1879. XVIII, 199 u. 431.

<sup>2)</sup> Ber. üb. die 7. Vers. bayr. Chem. in Speier, p. 92.

ca. 7 Minuten tritt Schaumbildung ein, die gebildete Seife wird zähflüssig. Mittels eines Handblasebalges bläst man nun in Zwischenräumen von einer halben Minute unter Umschütteln des Kolbens einen langsamen Luftstrom ein, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrnehmbar ist. Zur Verseifung sowie zur vollständigen Entfernung des Alkohols sind höchstens 25 Minuten erforderlich.

Die Seife wird alsdann sofort in 100 ccm destillirtem Wasser bei mässiger Wärme gelöst, wobei der Kolben lose bedeckt gehalten wird. Die Seifenlösung muss vollständig klar sein, andernfalls war die Verseifung keine vollständige. Die mässig warme (ca. 50° C.) Seifenlösung zersetzt man mit 40 ccm Schwefelsäure (1 : 10), giebt drei erbsengrosse Bimssteinstückchen zu und verbindet sofort mit dem wenigstens 50 cm langen Kühler. Von dem Destillat werden genau 110 ccm aufgefangen, hiervon nach kräftigem Umschütteln 100 ccm durch ein trockenes Filter abfiltriert, und nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit  $\frac{N}{10}$  Alkali titriert. Gegen Ende der Titration giebt man die Flüssigkeit wieder in das Gefäss, welches das Filtrat aufnahm, spült wieder in dasjenige, in dem titriert wurde und titriert bis zur bleibenden Rotfärbung.

Fehlerquellen der Methode, welche durch die Butter selbst bedingt sind. Nach Spallanzani<sup>1)</sup> ist der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren abhängig

$\alpha$ ) von der Rasse der Kühe, von denen die Milch, bzw. die Butter stammt; bei der Simmenthaler Rasse war der Gehalt sehr schwankend, bei der Schwyzer hoch, bei der Holländer Rasse niedrig;

$\beta$ ) von der Meereshöhe; in Niederungsgegenden soll die Butter weniger flüchtige Fettsäuren enthalten;

$\gamma$ ) von der Laktationsperiode; bei Eintritt der Laktation steigt, mit dem Fortschreiten der Laktationsperiode nimmt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren ab; einem nie-

<sup>1)</sup> Milchztg. 1889, 461.

drigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren entspricht stets eine hohe Jodzahl. M. Schrodtt und Henzold<sup>1)</sup> fanden:

Anzahl der Milchtage	Meissl'sche Zahl	Hehner'sche Zahl	Hübl'sche Jodzahl
100	32.35	87.45	33.53
150	29.02	87.97	36.07
211	26.88	88.83	39.54

Vergl.: A. J. Swaving und C. Wellemann, Landw. Versuchsst. 38, 315; Vierteljahrsschr. 1891, 179.

δ) von der Art der Zubereitung; durch Centrifugieren erhaltene Butter enthält mehr flüchtige Fettsäuren als die nach dem älteren Verfahren (Entrahmen in Satten) gewonnene.

ε) von der Länge und Art der Aufbewahrung; beim Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Gefäßen bei 12 bis 15° C. und dem Lichte ausgesetzt, vermehrt sich, bei Aufbewahrung unter Luftzutritt vermindert sich der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren. Vergl. Seite 170.

Über abnorm niedere Meissl'sche Zahlen berichteten A. Mayer, Landw. Vers. 41, 15; Vierteljahrsschr. 1892, 272; ferner W. F. Morse, Chem. Ztg. 1893, 79; Vierteljahrsschr. 1893, 18.

H. Kreis<sup>2)</sup> hat eine Modifikation der Reichert-Meissl'schen Methode mitgeteilt, welche beachtenswert erscheint. 5 gr geschmolzenes und filtriertes Butterfett werden in einem Erlenmayer'schen Kolben abgewogen, zum Schmelzen erwärmt und mit 10 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.825 versetzt. Nach kurzem Durchschütteln und Drehen des Kolbens wird der anfangs trübe und schleimige Inhalt nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Min. vollkommen durchsichtig. Nun stellt man den Kolben 10 Min. in ein Wasserbad von 30—32° C., setzt unter Umschütteln 150 ccm Wasser hinzu und destilliert wie bei dem Reichert-Meissl'schen Verfahren 110 ccm ab. — Um die bei der Lösung des Fettes

<sup>1)</sup> Milchztg. 1891, 263; Landw. Versuchsstat. 1891, 38, 349; Hilger's Vtljschr. 1891, 29.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1892. XVI, 1394.

sich entwickelnde schweflige Säure unschädlich zu machen, giebt Pinette<sup>1)</sup> nach dem Verdünnen mit Wasser so lange konz. Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis die rote Farbe beim Umschütteln nicht mehr verschwindet.

f) Die Hübl'sche Jodzahl<sup>2)</sup>; diese giebt die Procente Jod an, welche ein Fett zu addieren vermag, bildet also ein Maass für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Fettsäuren. Die Fettsäuren der Essigsäurereihe nehmen kein Jod auf, die der Acrylsäurereihe 2 Atome, die der Leinölsäurereihe 4 Atome Jod. Erforderliche Lösungen:

α) Jodquecksilberchloridlösung. 25 gr Jod in 500 cem 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Alkohol gelöst, andererseits 30 gr Quecksilberchlorid in 500 cem 95<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Alkohol gelöst werden mit einander gemischt und im Dunkeln aufbewahrt. Die Lösung soll erst nach mehrtägigem Stehen in Gebrauch genommen werden<sup>3)</sup>.

β) Natriumthiosulfatlösung. Ca. 24 gr Natriumthiosulfat auf 1 l Wasser.

γ) Reinstes Chloroform.

δ) Jodkaliumlösung 1 : 10: das Jodkalium sei frei von Jodsäure.

ε) Stärkelösung. Bereitung löslicher Stärke nach Zulkowsky (Berl. Ber. XIII, 1395): In 1 kgr konz. Glycerin werden ca. 60 gr zerriebener Kartoffelstärke eingerührt und unter fortwährendem Umrühren bis auf 190<sup>0</sup> C. erhitzt, so dass das Glycerin in dichten Nebeln fortzugehen beginnt. Die Stärke ist nun in die lösliche Modifikation übergegangen und beim Eingiessen einer kleinen Probe in Wasser entsteht keine Trübung mehr. Durch Einfliessenlassen der Lösung in die 2—3fache Menge starken Alkohol fällt man die lösliche Stärke, wäscht mit Alkohol aus und bewahrt unter Alkohol auf.

Titer-Einstellung der Lösungen:

a) der Titer der Natriumhyposulfatlösung wird gegen eine Kalibichromatlösung eingestellt, welche 3.874 gr

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1893. XVII, 395.

<sup>2)</sup> Dingl. polyt. Journ. 253, 281; Rep. anal. Ch. 1884, 301.

<sup>3)</sup> Siehe Hübl, l. c., ferner Amthor u. Zink, Fres. Rep. anal. Chem. 1892, 536. — Vergl. noch F. Gantter, Ztschr. anal. Chem. 1893. XXXII, 181.

$K_2Cr_2O_7$  im Liter enthält; jeder ccm dieser Bichromatlösung macht 0.01 gr Jod frei. 10 ccm Jodkalilösung (1 : 10) werden in einer Stöpselflasche mit 5 ccm Salzsäure zusammengebracht; dazu werden 20 ccm obiger Bichromatlösung gegeben, umgeschwenkt und  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen gelassen. Sodann giebt man Hyposulfitlösung zu, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, fügt etwa 150 ccm Wasser und etwas Stärkelösung hinzu und titriert nun, bis die Blaufärbung eben verschwunden ist.

b) Einstellung der Jodquecksilberchloridlösung gegen Hyposulfit. 20 ccm Jodlösung werden nach Zusatz von Jodkalilösung mit Hyposulfit (und Stärke) titriert. (Verdünnen mit Wasser wie bei a).

c) Das zur Lösung des Fettes zu verwendende Chloroform wird in der Weise geprüft, dass man 10 ccm desselben mit 10 ccm Jodlösung versetzt und nach 12 Stdn. die Jodmenge sowohl in dieser Mischung als in 10 ccm der Vorratslösung titrimetrisch bestimmt.

d) Zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten giebt man von trocknenden Ölen 0.15—0.2, von nicht trocknenden Ölen 0.3—0.4, von festen Fetten 0.8—1 gr in eine mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene, etwa 250 ccm haltende Glasflasche, löst das Fett in 10 ccm Chloroform und giebt soviel der Jodlösung (50 ccm) hinzu, dass die Mischung auch nach längerem Stehen noch stark braun gefärbt ist, also überschüssiges Jod enthält. Man schüttelt einige Male um und lässt nun 24 Stdn. unter Lichtabschluss stehen. Ist die Mischung nach dem Umschwenken nicht völlig klar, so setzt man noch etwas Chloroform hinzu. (Da der Titer der Lösungen stets zu prüfen ist, so macht man obige Einstellungen (a, b und c) stets nebenher.) Nach 24 Stunden ist die Reaktion sicher beendet; man giebt nun 15—20 ccm Jodkaliumlösung hinzu, um die Ausscheidung von rotem Quecksilberjodid zu verhindern und lässt Hyposulfitlösung zufließen, bis die Flüssigkeit hellgelb gefärbt erscheint; sodann fügt man ca. 150 ccm Wasser und Stärkelösung zu und titriert unter stetem Umschütteln zu Ende.

Beispiel. 20 ccm  $K_2Cr_2O_7$  = 0.2 gr Jod forderten 16.9 ccm  $Na_2S_2O_3$ ; 1 ccm  $Na_2S_2O_3$  demnach = 0.01183 Jod.

20 ccm Jodquecksilberchloridlösung = 38.6 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  
 Angewendetes Fett = 0.6835 gr.

Vorgelegt 50 ccm HgJlösung = 96.5  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Zurück = 61.1 „

Verbraucht 35.4  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$\frac{0.6835}{35.4} = \frac{100}{x} = 5185; 5185 \times 0.01183 = 61.33 \text{ Jodzahl.}$$

Die Litteratur birgt ausser den vorstehenden Methoden noch eine Menge Vorschriften zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten. Wir verweisen auf das ausgezeichnete Werk von R. Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1892.

g) Bestimmung der Ranzigkeit (der freien Fettsäuren<sup>1)</sup>. Eine Butter besitzt den Säure- oder Ranzigkeitsgrad = 1, wenn zur Neutralisation der in 100 gr Butterfett enthaltenen freien Fettsäuren 1 ccm Norm. Alkali verbraucht wird.

Ca. 5 gr Fett werden in einer Mischung von 20 ccm Äther und 10 ccm Alkohol, welche event. mit  $\frac{1}{10}$  Norm. KOH unter Zusatz von Phenolphthalein genau zu neutralisieren ist, gelöst und mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkalilösung bis zum Eintritt der Rotfärbung versetzt. Umrechnung auf Säuregrade. Nach Dieterich wird durch das gebräuchliche Entwässern (Erhitzen und Filtrieren) des Fettes der Säuregrad manchmal sehr erhöht; längeres Erhitzen ist nicht ratsam.

h) Die Gantter'sche Schwefelsäureprobe.<sup>2)</sup> Löst man in einem Reagierglas 1 ccm geschmolzenes, vollkommen wasserfreies Fett in 10 ccm Petroläther, lässt einen Tropfen konz. Schwefelsäure in die Lösung fallen und schüttelt sofort stark um, so färbt sich reines Butterfett (auch reines Schweinefett) strohgelb bis rotgelb; bei Anwesenheit von Erdnussöl, Baumwollsaamenöl etc. tritt aber eine dunkelbraunrote Färbung ein.

<sup>1)</sup> Siehe auch: Stockmeier, üb. d. Rancidität der Speisefette. Ber. üb. d. 8. Vers. bayr. Chem. 1889, 85.

<sup>2)</sup> Ztschr. anal. Chem. 1893. XXXII, 303 u. 411.

i) Nachweis fremder Farbstoffe in der Butter. Auf Metallfarben wird hier kaum Rücksicht zu nehmen sein; wenn aber, dann wird zunächst das Fett durch Extraktion beseitigt und im Rückstand nach bekanntem Analysengange auf Metalle geprüft. Zur Erkennung organischer Farbstoffe werden 50—100 gr Butter mit ca. 60%igem Alkohol erwärmt und ausgeschüttelt. In der wässrig-alkoholischen Lösung prüft man auf:

- a) Curcuma; Braunfärbung mit Ammoniak.
- b) Orleans; Blaufärbung durch konz. Schwefelsäure.
- c) Viktoriagelb (Dinitrokresolkali); krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Salzsäure unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit; Ausschütteln und Lösen in Benzol.

Tritt bei Bildung des gelben Niederschlages keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist Martiusgelb vorhanden; Zusatz von Natronlauge zu einer neuen Probe bewirkt sodann einen rotbraunen Niederschlag.

d) Safran, Saflor, Ringelblumen; Zusatz von Eisenchlorid: ein schwarzbrauner, flockiger Niederschlag soll auf Ringelblumen, braunschwarze Färbung auf Saflor, dunkelbraunrote Färbung auf Safran deuten.

Siehe auch A. R. Leeds, Chem. Ztg. 1887. Rep. 188.

k) Zusätze von Mehl, Kartoffeln etc. verraten sich beim Auflösen der Butter in Alkohol-Äther und können allenfallsige Rückstände mikroskopisch weiter geprüft werden.

l) Der Nachweis von Konservierungsmitteln ist wie bei Milch zu führen.

**Beurteilung:** Eine Butter von guter Beschaffenheit soll nicht mehr als 15% Nichtfett enthalten; übersteigt der Gehalt an Nichtfett 20%, so ist die Butter nicht mehr marktfähig.

Am wichtigsten und meistens ausreichend zur Beurteilung eines Butterfettes ist der Gehalt desselben an flüchtigen Säuren. Die Meissl'sche Zahl schwankt gewöhnlich zwischen 26—32; ein Fett, das zur Neutralisation der flüchtigen Säuren 24—26 ccm  $\frac{1}{10}$  N-KOH verbraucht, ist verdächtig; ist die Meissl'sche Zahl noch niedriger, so ist die Butter für gewöhnlich zu beanstanden. In einzelnen Fällen wurden

nach Allen<sup>1)</sup>, Vieth<sup>2)</sup> bei reiner Butter Zahlen unter 24 beobachtet. Aus der ermittelten Meissl'schen Zahl kann der Prozentgehalt sowie die Natur etwa vorhandener fremder Fette nicht genau ermittelt werden.

Eine künstliche Färbung der Butter sollte nicht geduldet werden, umso mehr als ja die weisse Farbe der Winterbutter allgemein bekannt ist; giftige Farbstoffe werden kaum verwendet; die unschuldigen Färbemittel sind nicht immer mit Sicherheit nachweisbar.

Konservierungsmittel ausser Kochsalz sind zu beanstanden; der Kochsalzzusatz soll 3—5 % nicht übersteigen.

Der Säuregrad der Butter darf im höchsten Falle 8 betragen; frische Butter ist fast säurefrei.

#### Schmalz, Butterschmalz.

Butterschmalz nennt man das behufs Reinigung von anhaftenden Milchbestandteilen und Wasser durch vorsichtiges Erhitzen gewonnene Butterfett.

Die „ausgelassene“ Butter ist ausserordentlich haltbar. Die Prüfung des Butterschmalzes ist dieselbe wie die des Butterfettes.

Für überhitztes Schmalz ist die Meissl'sche Zahl nicht anwendbar.

#### Margarine.

Unter „Margarine“ („Kunstbutter“) im Sinne des Reichsgesetzes vom 12. Juli 1887 versteht man diejenigen, der Milchbutter ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt.

Die **Herstellung** der Kunstbutter nach dem Verfahren des Erfinders Mège-Mouriès geschieht wie folgt:

Rindstalg und andere tierische Fette werden mit gezahnten Walzen zunächst zerkleinert und die Masse in Bottichen mittels Wasserdampf auf 45° C. erwärmt. Um das Fett von den stickstoffhaltigen Membranen zu trennen, setzt man auf je 1000 kg desselben 300 kg Wasser, 1 kg Pottasche und 2

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1889, S. 169.

<sup>2)</sup> Milchzeitung 1889, S. 541.

zerkleinerte Schweins- oder Schafsmägen zu, filtriert dasselbe dann durch Leinwand, und lässt es nach Zusatz von 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Salz in 20—25° C. warmen Räumen 24 Stunden stehen. Nachdem das Fett erstarrt ist, trennt man es mittels hydraulischer Pressen in 40—50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stearin (Schmelzpunkt = 40 bis 50° C.) und 50—60<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Oleomargarin (Schmelzpunkt = 20—22° C.). 30 kg des Oleomargarin werden nun mit 25 Liter Kuhmilch<sup>2)</sup> und mit 25 Liter Wasser, in welchem 100 g Milchdrüse extrahiert wurden, gemischt und ähnlich wie Rahm verbuttert. Um diesem Kunstprodukte vollends das Aussehen und den Geschmack der Kuhbutter zu geben, hilft man durch Färben derselben mit Orleans (Annatto), Curcuma, Safran und durch Zugabe von Buttersäureäther, Cumarin etc, nach. Es sind auch Färbungen mit Bleichromat und Dinitrokresolkali beobachtet.

In neuerer Zeit werden der Kunstbutter vielfach Pflanzöle (Erdnussöl, Sesamöl, Baumwollsamölen etc.) zugesetzt.<sup>2)</sup>

**Eigenschaften.** Die Kunstbutter unterscheidet sich in der Farbe und Konsistenz fast gar nicht, im Geschmack nur wenig von Kuhbutter; allein in der ersteren sind die für die Milch charakteristischen Glyceride der flüchtigen Fettsäuren (Butyrin, Kaproin, Kaprin etc.) nur in Spuren vorhanden, daher auch beim Verseifen derselben der charakteristische Geruch der reinen Butter nicht wahrzunehmen ist. A. Molt fand in Kuhbutter 7.61, in Kunstbutter nur 0.26<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Butyrin, Kaproin, Kaprin etc.

Die **Verdaulichkeit** der Kunstbutter ist eine etwas geringere als die der Naturbutter. Nach Ad. Mayer<sup>3)</sup> wurde Kunstbutter bis auf 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Naturbutter bis auf 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verdaut.

<sup>1)</sup> Gemäss Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 dürfen auf 100 T. nicht der Milch entstammendes Fett nur 100 T. Milch oder 10 T. Rahm zugesetzt werden.

<sup>2)</sup> Verf. erscheint es zweifelhaft, ob ein solcher Zusatz gerechtfertigt ist, da derselbe den Nährwert des Produktes jedenfalls vermindert. Auf keinen Fall aber sollten derartige sog. Ersatzmittel für Butter unter Bezeichnungen im Handel vorkommen, die an „Butter“ erinnern, wie „Kunstbutter“, „Primasüßrahmmargarineschmalz“ etc.

<sup>3)</sup> Landw. Versuchsstat. 1883. 29, 215.

König<sup>1)</sup> ist der Ansicht, dass das Kunstbutterfett, weil schwerer verseifbar und schwerer in eine Emulsion umzuwandeln, bei der Verdauung mehr Kraftaufwand verlangt als Naturbutterfett.

Der Verkauf von Kunstbutter ist durch Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 nur unter gewissen Bedingungen gestattet. Die Verkaufsstellen müssen die deutliche Inschrift „Verkauf von Margarine“ tragen; die Gefäße, in denen Margarine feilgehalten, die Umhüllungen, in denen es im Einzelverkauf abgegeben wird, müssen ebenfalls die Bezeichnung „Margarine“ und den Namen des Verkäufers tragen; das Vermischen von Butter mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels ist verboten.

**Verfälschungen der Kunstbutter.** Diese können bestehen in:

1. Verwendung von Fett, das von Tieren stammt, die mit infektiösen oder toxischen Krankheiten behaftet waren. (Milzbrand, Rauschbrand, Schweinesenche u. s. w.) Die Krankheitskeime, die in solchen Fetten enthalten sind, werden bei der niedrigen Temperatur, die zur Margarinegewinnung erforderlich ist, nicht zerstört; so hat Pieper in verschiedenen Oleomargarinproben Chicagos verschiedene Pilze und Organismen nachgewiesen<sup>2)</sup>.

2. Anwendung von verdorbenen Fetten; (Fette von Abdeckereien, Seifensiedereien).

3. Beimengung fremder Körper (Talk oder kiesel-saure Magnesia, Bleikarbonat etc.).

4. Färben der Kunstbutter. Dies kann ebenso geschehen wie bei Naturbutter.

5. Ein die gesetzlichen Bestimmungen überschreitender Gehalt an Kuhbutter.

Die **Untersuchung** der Kunstbutter wird in derselben Weise ausgeführt, wie bei Kuhbutter.

<sup>1)</sup> König, l. c. II, 306.

<sup>2)</sup> Vgl. E. Sell, Arb. aus d. Kais. Ges. Amte 1886. I, 404; ferner A. Scala u. G. Alessi, Atti. d. reale accad. med. di Roma 1891; Ztschr. Nahr. Unt. u. Hyg. 1892, 24; Hilger, Vierteljahrschrift 1892, 24.

**Beurteilung.** Die Verfälschungen sub 1 können nur durch eine strenge Kontrolle der Margarinfabriken verhindert werden.

Auch der Nachweis einer Verwendung von verdorbenen Fetten, welche durch künstliche Manipulationen (Bleichen mit Sapeter- und Schwefelsäure) geruch- und farblos gemacht wurden, ist nicht immer mit Sicherheit zu liefern.

Übersteigt die Reichert-Meissl'sche Zahl 1.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali, so liegt Mischbutter vor; für 4  $\frac{0}{10}$  Naturbutter sind 0.8—1.3 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali anzunehmen.

Über Kokosnussbutter und Kakaobutter siehe unter „Pflanzenfetten.“

#### Schweinefett.

Schweinefett ist das durch Schmelzen aus dem Rohfett des Schweines erhaltene Produkt. Das Rohfett ist teils im Unterhautbindegewebe, teils in der Nähe der Nieren und des Darmnetzes abgelagert. Behufs Gewinnung des Fettes muss die Membran, welche das Rohfett einschliesst, zerrissen und das Fett nach dem Zerkleinern vorsichtig geschmolzen werden. Während das vom Metzger hergestellte Schweinefett zum grössten Teile aus dem Nieren- und Darmfett gewonnen wird, verwendet man in Fabriken das Gesamtfett des Schweines.

Das Schweinefett besteht, wie alle tierischen Fette (ausser Butter) hauptsächlich aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. ( $\frac{3}{4}$  Tripalmitin und Tristearin,  $\frac{1}{4}$  Triolein). Schweinefett ist nächst Butterfett eines der beliebtesten tierischen Fette.

Die **Verfälschung** des Schweinefettes, welche besonders in Amerika im Grossen betrieben wird<sup>1)</sup>, besteht in der Beimengung 1. fremder Fette und Öle;

2. grösserer Wassermengen unter Zuhilfenahme von Ätzalkalien oder Kalk.

<sup>1)</sup> In neuester Zeit bringt man die bislang unter oft hochtrabenden Namen angepriesenen Falsifikate des Schweinefettes unter der „neutralen“ Bezeichnung: „Speisefett“, in der Schweiz als „Nahrungsfett“, in unveränderter Form in den Handel. Gegen diesen Unfug kann der Chemiker wie der Staatsanwalt leider nichts machen.

Das hauptsächlichste Fälschungsmaterial der Amerikaner besteht, abgesehen davon, dass man in der Wahl des Rohmaterials wenig skrupulös zu sein scheint, (cf. R. Grimshaw, Ztschr. f. angew. Chem. 1889, 225; nach Journ. of the Franklin Institute 77, 191) in Rindstalg (Presstalg) und Baumwollsamööl. Die Litteratur der letzten Jahre hat ausserordentlich viel Mitteilungen und Enthüllungen über das unsaubere Getriebe einzelner amerikanischer Fabrikanten gebracht, auf die wir hier nur verweisen können. Näheres siehe in Hilgers Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genussmittel; ferner H. W. Wiley, Schmalz und dessen Verfälschung. U. S. Dept. of Agric. Bull. 13. Bd. 4. Tl.; ref. Ztschr. angew. Chem. 1889, 620.

**Untersuchung des Schweinefettes.** Die Methoden der Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, des spezifischen Gewichtes, der Hübl'schen Jodzahl, der Verseifungszahl etc. sind bereits unter „Butter“ besprochen. Es erübrigt noch einige andere Methoden und Reaktionen hier zu besprechen, welche zur Ermittlung einer Fälschung des Schweinefettes dienen können.

1. Prüfung mit Silbernitrat nach Becchi<sup>1)</sup>, in der Modifikation von Hehner<sup>2)</sup>: Zu 10 ccm filtriertem Fett wird das halbe Volum folgender Lösung gegeben: 1 gr AgNO<sub>3</sub> mit 40 gr Äther und 200 gr Alkohol gelöst und mit Salpetersäure sehr schwach angesäuert. Die Mischung wird geschüttelt und  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade erhitzt. Reines Schweinefett bleibt unverändert; enthält dasselbe Kottonöl, so tritt unter Silberausscheidung Schwarzfärbung ein. Die Probe ist nur beweisend, wenn sie positiv ausfällt; es kann

Derartige „nichtssagende“ Bezeichnungen sollten nicht geduldet, vielmehr sollte eine strenge Deklaration der Nahrungsmittel nach ihrer Natur gesetzlich vorgeschrieben sein. Bis dahin aber sollte das Publikum, — das sich übrigens, trotz vielfach den Waren beigegebener Garantiescheine über die Echtheit derselben, grossenteils schon seine Ansicht gebildet hat — nur Waren kaufen, die ihrer Herkunft nach genau bezeichnet sind.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 1884, Nr. 14.

<sup>2)</sup> Anal. 1888. XIII, 165.

trotz Ausbleibens der Reaktion Kottonöl anwesend sein, da altes oder erhitztes Öl die Reaktion nicht mehr zeigt.

2. Labiche's Reaktion<sup>1)</sup>. Labiche mischt 25 ccm des geschmolzenen, filtrierten Fettes mit 25 ccm einer auf ca. 35° C. erwärmten Lösung von 500 gr Bleizucker in 1000 gr Wasser und 5 ccm Ammoniak von 22° Bé. und rührt mehrere Minuten bis zur Bildung einer homogenen Emulsion. Bei Gegenwart von Kottonöl färbt sich die Mischung schon nach kurzem Stehenlassen orangerot. Reines Schweinefett bleibt völlig unverändert. — Auch diese Reaktion bleibt aus, wenn das Kottonöl zuvor erhitzt war.

3. Die Welmann'sche Reaktion<sup>2)</sup>. 1 gr filtriertes Fett löst man mit 5 ccm Chloroform in einem Reagenscylinder, setzt 2 ccm Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaures Natron und eventuell einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig um. Unter Reduktion des Reagens nimmt die Mischung (bei Gegenwart von Kottonöl) eine smaragdgrüne Färbung an und scheidet sich nach wenigen Minuten in eine untere, wasserhelle und eine obere grün gefärbte Schicht, welche auf Übersättigung mit Ammoniak blau wird.

Die Reaktion tritt auch mit erhitztem Kottonöl ein, andererseits ist das Reagens gegen verschiedene anorganische und organische Stoffe zu empfindlich, die auch eine Reduktion bewirken können (Dietrich, Helfenberger Ann. 1892); daher kann diese Probe nie den Ausschlag geben, wohl aber zur Verstärkung anderer Beweise dienen.

4. Verfahren von Maumené<sup>3)</sup>. Erhitzen des wasserfreien Fettes mit Schwefelsäure (50 gr Fett und 10 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Beobachtung der dabei erfolgenden Temperaturerhöhung. Hehner fand für Schweinefett eine Temperaturerhöhung von 24—27.5°, bei Kottonöl 70°, bei Mischungen proportional.

5. Prüfung mit Salpetersäure. Salpetersäure von 1.37 spezifischem Gewicht mit dem gleichen Volum Fett ge-

<sup>1)</sup> Rep. d. Pharmacie 1889, 352.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. 1891, 798; Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. VI, 459.

<sup>3)</sup> cf. Ztschr. f. angew. Chemie 1891, 389.

schüttelt bringt in kottonöhlhaltigen Gemischen eine kaffeebraune Färbung hervor. (Nach R. Benedikt l. c. 352 die beste Probe).

6. Gantter's Schwefelsäureprobe. Siehe Seite 179.

7. Mikroskopische Prüfung<sup>1)</sup>. 1—2 gr des geschmolzenen Fettes werden in einem Reagensrohr in 10 ccm Äther gelöst; das Rohr wird mit einem Wattepfropf verschlossen und die Lösung an kühlem Orte der Krystallisation überlassen. Sobald der Boden des Glases, aber nur dieser, mit Krystallen bedeckt ist, wird die überstehende Flüssigkeit, die noch ganz klar sein muss, vorsichtig abgegossen und an deren Stelle einige ccm farbloses Arachis- oder Kottonöl gegeben. Haben sich die Krystalle mit Öl umhüllt, so fischt man mittels einer Platinöse eine Krystalldruse heraus und bringt sie mit Öl auf einen Objektträger, drückt mit einem Deckgläschen vorsichtig auseinander und beobachtet bei 300facher Vergrößerung.

Das aus dem Äther zuerst HerauskrySTALLISIERENDE besteht bei Gegenwart von Rindstalg fast nur aus Krystallen von Rindstearin; Hammeltalg krySTALLISIRT nicht so schön aus; von letzterem ist erst ein Zusatz von 15 0/0, von ersterem ein Zusatz von 5 0/0 nachweisbar. Rindsstearin bildet grosse Büschel, die von einem Punkte ausgehend sich verbreitern, teils gerade, teils gebogen sind und aus vielen einzelnen Nadeln bestehen.

Schweinstearin bildet keine Nadeln, sondern wohl ausgebildete Platten, die auch von einem Knotenpunkte ausgehend, am Ende schräg abgeschnitten erscheinen.

8. Prüfung auf vegetabilische Fette durch Nachweis von Phytostearin. Nach Salkowski<sup>2)</sup> werden 10 gr der Probe mit 10 gr KOH, ebensoviel Wasser und 10 ccm Alkohol verseift, die Lösung auf 600—700 gr mit Wasser verdünnt und im Scheidetrichter mit 500 ccm Äther geschüttelt. Nach dem Absetzen, das durch Alkoholzusatz befördert werden kann, wird der Äther filtriert und bis

<sup>1)</sup> Belfield, Rep. anal. Ch. 1883; Goske, Chem. Ztg. 1892, 1597.

<sup>2)</sup> Ztschr. anal. Chem. 26, 565.

auf einen geringen Rest abdestilliert. Da derselbe oft noch unverseiftes Fett enthält, wird nochmals mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Äther ausgeschüttelt. Man wäscht dann die Ätherschicht durch öfteres Ausschütteln mit Wasser und verdunstet sie in einer Glasschale. Der Rückstand wird in der Schale in heissem Alkohol gelöst, der Alkohol bis auf 1—2 ccm verdunstet und erkalten gelassen. Bei Gegenwart von Phytosterin oder Cholesterin scheiden sich Krystalle aus; die Krystallmasse wird auf eine poröse Thonplatte ausgebreitet und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Phytosterin schmilzt bei 132—134°; Cholesterin bei 146°. Das Cholesterin erstarrt aus einer gesättigten alkoholischen Lösung zu einem Brei von Krystallen (rhom-bische Tafeln), das Phytosterin bildet büschelförmig grup-pierte Nadeln.

Bezüglich anderer Methoden zum Nachweis der Ver-fälschung des Schweinefettes siehe: R. Benedikt, Analyse der Fette.

**Beurteilung.** Über die Unterschiede, welche verschie-dene Fette bezüglich des spezifischen Gewichtes, Schmelz- und Erstarrungspunktes, der Verseifungszahl, Jodzahl etc. zeigen, siehe die Tabelle pag. 248/49.

Bei der Untersuchung des Schweinefettes, wie aller tierischer Fette, ist zu beachten, dass das Fett verschiedener Körperteile eine mehr oder weniger verschiedene Zusam-mensetzung zeigt. Zu Schweineschmalz wird von unseren Metz-gern hauptsächlich nur der Schmer, das Nierenfett, manch-mal mit Darmfett verwendet; in Fabriken kommt auch der Speck der Tiere zur Verwendung; letzterer zeigt eine höhere Jodzahl, so dass diese bei Verwendung von Speck über die gewöhnliche Norm 48—60 sich erheben kann<sup>1)</sup>.

Bei erhöhter Jodzahl ist auf die Anwesenheit von Pflanzenölen (Baumwollsamölen) zu untersuchen.

Bei gleichzeitigem Zusatz von Baumwollsamölen und Rinds- oder Hammelstearin oder bei Mischung von Schmalzöl

<sup>1)</sup> Siehe Helfenb. Ann. (verschiedene Jahrg.); ferner Späth, Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 135.

(aus Schweinefett ausgepresstes Öl) und Rinds- oder Hammelstalg kann die Jodzahl eine normale sein.

Von Wichtigkeit ist dann die mikroskopische Prüfung und der Nachweis von Phytosterin. Von animalischen Fetten enthält nur das Butterfett Phytosterin; die vegetabilischen Öle, mit Ausnahme des Olivenöls, enthalten beträchtliche Mengen Phytosterin.

## II. Pflanzliche Nahrungsmittel.

**Litteratur.** J. König, Die menschl. Nahrungs- u. Genussmittel 1893. — J. F. Hanausek, D. Nahrungs- u. Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. Kassel 1884. — A. Vogl, Nahrungs- u. Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. Wien 1872. — Dammer, Lexikon der Verfälschungen. Leipzig 1887. — Für die mikroskopische Untersuchung und Beurteilung sind wertvoll: J. Möller, Mikroskopie der Nahrungs- u. Genussmittel aus dem Pflanzenreich. Berlin, 1886. — J. Möller, Pharmakognostischer Atlas. Berlin b. Springer 1892. — Otto Berg, Anatomischer Atlas zur pharmazentischen Warenkunde. Berlin 1865. — A. E. Vogl, Anatom. Atlas zur Pharmakognosie. Wien u. Leipzig. 1887. — J. König, Die menschl. Nahrungs- u. Genussm. II. Bd. — W. Behrens, Hilfsbuch z. Ausführung mikroskopischer Untersuchungen. Braunschweig 1883. — Schimper, Anleitung z. mikroskop. Untersuchung der Nahr- u. Genussmittel. Jena, 1886. — Molisch, H., Grundriss einer Histochemie der pflanzlichen Genussmittel. Jena, 1891. — A. Tsirch u. O. Oesterle, Anatom. Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde. Leipzig 1893, bei Chr. H. Tauchnitz. In Bearbeitung.

### 1. Die Cerealien, Getreidefrüchte.

Unter den pflanzlichen Nahrungsmitteln nehmen die Körner der Getreidefrüchte, die Cerealien, die erste Stelle ein. Hauptsächlich verwendet werden die Körner des Weizens und Roggens, ferner des Hafers, der Gerste, des Buchweizens, des Reis und des Mais. Der anatomische Bau der Getreidekörner ist bei den einzelnen Körnern im wesentlichen derselbe.

Die äussere Haut, die Oberhaut besteht aus 4 verschiedenen aus verholzter Cellulose bestehenden Schichten; der Epidermis, der Mittelschicht, der Querszellenschicht und der Samenhaut.

An die Samenhaut schliesst sich die Kleberschicht<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Die Kleberschicht enthält kein Eiweiss oder Kleber.

und auf diese folgt der stärkemehlhaltige Kern. In der Nähe des einen Pols befindet sich noch der aus sehr zarten Zellen bestehende, eiweiss- und fettreiche Keim.

Die Bestandteile der Cerealien sind: Eiweiss-substanzen (Kleber, Pflanzenalbumin, Nuclein), Fett, Kohlehydrate (Stärkemehl, Gummi und Dextrin, Traubenzucker, Cellulose) und mineralische Salze (besonders Kaliumphosphat).

Die Menge der einzelnen Bestandteile in den verschiedenen Körnerfrüchten ist aus folgender Tabelle ersichtlich<sup>1)</sup>:

	Weizen	Roggen	Gerste	
Wasser	13.37	13.37	14.05	
N-substanz	12.04	11.52	9.66	
Rohfett	1.91	1.84	1.93	
N-freie Extraktstoffe	69.07	68.88	66.99	
Rohfaser	1.90	2.45	4.95	
Asche	1.71	1.94	2.42	
In der Trockensubstanz:				
N-substanz	13.89	13.30	11.24	
N-freie Extraktstoffe	79.75	79.51	77.94	
N	2.22	2.13	1.79	

	Hafer	Mais	Reis <sup>2)</sup>	Buchw. <sup>3)</sup>
Wasser	12.11	13.35	11.99	14.12
N-substanz	10.66	9.45	6.48	11.32
Rohfett	4.99	4.29	1.65	2.61
N-freie Extraktstoffe	58.37	69.33	70.07	54.86
Rohfaser	10.58	2.29	6.48	14.32
Asche	3.29	1.29	3.33	2.77
In der Trockensubstanz:				
N-substanz	12.13	10.91	7.36	13.18
N-freie Extraktstoffe	66.41	80.01	79.62	63.89
N	1.94	1.75	1.18	2.11

<sup>1)</sup> Nach König, l. c.

<sup>2)</sup> Vergl. O. Keller u. M. Nagaoka, Wochenschr. f. Brauerei, 1893, 787.

<sup>3)</sup> Buchweizen gehört nicht zu den Halmenfrüchten, sondern den Polygonaceen, allein seine Verbrauchsart ist dieselbe, wie die der Cerealien.

schie  
der  
stand  
oder  
z. B.  
und  
ärme  
Stärk  
der  
K<sub>2</sub>O  
Na<sub>2</sub>O  
CaO  
MgO  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
SO<sub>3</sub>  
SiO<sub>2</sub>  
Cl  
Ges. A  
K<sub>2</sub>O  
CaO  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
K<sub>2</sub>O  
Na<sub>2</sub>O  
CaO  
Mittel  
1.58 %  
Asche;

Die Zusammensetzung der Getreidekörner ist von verschiedenen äusseren Umständen abhängig, so vom Klima, der Jahreswitterung, dem Boden und dessen Düngungszustande, endlich der Beschaffenheit der Körner (ob klein oder gross, ob hart oder weich). Der russische Weizen ist z. B. besonders reich an Stickstoffsubstanzen<sup>1)</sup>; harter Weizen und kleine Körner enthalten mehr N-substanzen, sind aber ärmer an Stärkemehl. Arm an Eiweiss, dagegen reich an Stärkemehl ist der Reis.

Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Asche verschiedener Cerealien<sup>2)</sup>:

	Weizen		Roggen	Gerste
	Winter	Sommer		
K <sub>2</sub> O	31.16 %	30.51 %	32.10 %	20.92 %
Na <sub>2</sub> O	3.07 „	1.74 „	1.47 „	2.39 „
CaO	3.25 „	2.82 „	2.94 „	2.64 „
MgO	12.06 „	11.96 „	11.22 „	8.83 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28 „	0.51 „	1.24 „	1.19 „
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	47.22 „	48.94 „	47.74 „	35.10 „
SO <sub>3</sub>	0.39 „	1.32 „	1.28 „	1.80 „
SiO <sub>2</sub>	1.96 „	1.46 „	1.37 „	25.91 „
Cl	0.32 „	0.47 „	0.48 „	1.02 „

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Ges. Asche	1.6 — 2.5 %	1.6 — 3.5 %	1.9 — 3.1
K <sub>2</sub> O	23.2 — 41.1 „	27.8 — 37.5 „	11.4 — 32.2
CaO	0.9 — 8.2 „	1.3 — 6.3 „	1.2 — 5.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.2 — 53.7 „	39.9 — 51.0 „	26.0 — 46.0

	Hafer	Mais	Reis	Buchweizen
K <sub>2</sub> O	17.90 %	29.78 %	17.51 %	23.07 %
Na <sub>2</sub> O	1.66 „	1.10 „	5.53 „	6.12 „
CaO	3.60 „	2.17 „	4.00 „	4.42 „

<sup>1)</sup> Russischer Weizen enthält nach König l. c. I, 442 im Mittel von 41 Analysen: 13.37 % Wasser, 17.65 % N-substanz, 1.58 % Rohfett, 65.74 % N-freie Extraktstoffe u. Rohfaser, 1.66 % Asche; in der Trockensubstanz 3.09 % N.

<sup>2)</sup> Nach König, l. c.

	Hafer	Mais	Reis	Buchweizen
MgO	7.13 „	15.52 „	10.76 „	12.42 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.18 „	0.76 „	1.84 „	1.74 „
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25.64 „	45.61 „	40.64 „	48.67 „
SO <sub>3</sub>	1.78 „	0.78 „	0.86 „	2.11 „
SiO <sub>2</sub>	30.18 „	2.09 „	18.26 „	0.23 „
Cl	0.94 „	0.91 „	0.86 „	1.30 „

## Schwankungen einzelner Bestandteile:

Ges. Asche	2.3—4.3 %	1.0—1.7 %	—	—
K <sub>2</sub> O	12.6—26.2 „	24.2—38.1 „	—	—
CaO	1.3—8.4 „	0.6—3.8 „	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.6—35.1 „	37.6—53.7 „	—	—

**Krankheiten und Feinde des Getreides.** Von Schmarotzerpilzen sind hier zu nennen:

1. *Tilletia caries*, der die Fäule, nasse Fäule, den Pfefferbrand verursachende Pilz (besonders auf Weizen).

2. *Ustilago segetum*, der Erreger des sog. Staub- oder Flugbrandes; er befällt besonders Roggen, Gerste, Hafer, weniger den Weizen.

3. *Claviceps purpurea*, dessen Sklerotium als Mutterkorn bezeichnet wird. Das im Mutterkorn enthaltene Ergotin erzeugt die sog. Kriebelkrankheit, den Ergotismus.

Von niederen Tieren sind als Feinde des Getreides zu nennen die Larven zweier Käfer und eines Schmetterlings:

1. Die Larve vom Getreidesamenfresser, *Sitophilus granarius*, der schwarze Kornwurm genannt.

2. Die Larve vom Getreidesamenstecher, *Apion frumentarium*, als roter Kornwurm bekannt.

3. Die Raupe der Kornmotte, *Tinea Granella*, welche als weisser Kornwurm bezeichnet wird.

Endlich ist noch zu erwähnen das sog. Weizenälchen, *Anguillula tritici*, ein Tierchen aus der Ordnung der Nematoden.

**Verunreinigungen des Getreides.** Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Getreides bilden ausser Sand, Staub, Steinen etc. die Samen verschiedener Pflanzen, welche

zwise  
und  
Bohn  
(Mel  
Klap  
Mohr

brauc  
seren  
berei  
Gries  
der E  
von e  
werde  
weiter  
Trenn  
Anwe  
bestan  
mülle  
gerüch  
Mehl

I  
— ab  
beigen  
— da  
aus: c  
anhaf  
sollen  
möglich  
zellma  
das Sp  
E  
Mehl,  
grösser

)  
dem Sp  
fast vol  
Röt

zwischen dem Getreide wachsen und mit diesem geschnitten und gedroschen werden. Dahin gehören Wicken, Erbsen, Bohnen, Taumelolch (*Lolium temulentum*), Wachtelweizen (*Melampyrum arvense*), Kornrade (*Agrostemma Githago*), Klappertopf (*Rhinanthus major* und *minor*), wilder Rettig, Mohn etc.

**Zubereitung.** Die Getreidearten werden vor ihrem Gebrauch zuerst zu Mehl vermahlen, wobei gleichzeitig die äusseren, holzigen Hülsen (Kleie) entfernt werden. Bei der Mehlbereitung unterscheidet man im allgemeinen 2 Systeme, das der Gries- oder Hochmüllerei und das der Flachmüllerei. Bei der Hochmüllerei, bei welcher die Mahlsteine anfangs weiter von einander stehen und allmählich näher zusammengestellt werden, wird das Getreide stufenweise zerkleinert; jeder weiteren Zerkleinerung geht eine sorgfältige Scheidung und Trennung der erhaltenen Produkte durch Siebe und unter Anwendung eines Luftstromes voraus, so dass die Schalenbestandteile möglichst entfernt werden. Bei der Flachmüllerei sind die Mühlsteine thunlichst nahe zusammengedrückt; die Produkte werden durch einfaches Beuteln in Mehl und Kleie getrennt.

Bei beiden Systemen geht dem eigentlichen Vermahlen — abgesehen von dem Reinigen von den Getreidekörnern beigemengten nicht zugehörigen Substanzen, fremden Samen etc. — das Putzen, Schälen und Spitzen des Getreides voraus: das Putzen bezweckt die Beseitigung des den Körnern anhaftenden Staubes auf trockenem Wege; durch das Schälen sollen die Frucht- und Samenhaut, so weit dies überhaupt möglich ist<sup>1)</sup>, abgestreift werden, so dass nur die Stärkezellmasse und die Kleberschicht zum Vermahlen gelangen; das Spitzen soll die Enden der Körner abstossen.

Bei der Flachmüllerei erhält man mehr Ausbeute an Mehl, bei der Hochmüllerei ein feineres Mehl und eine grössere Anzahl Mehlsorten.

<sup>1)</sup> Bei Weizen und Roggen ist ein Entfernen der Schale aus dem Spalt unmöglich; Reis und Hirse lassen sich vollständig, Gerste fast vollständig schälen.

Entsprechend der verschiedenen Verteilung der Nahrungsstoffe in dem Korn und entsprechend dem grösseren oder geringeren Widerstand, den die einzelnen Teile des Kornes dem Vermahlen entgegensetzen, sind die verschiedenen Mahlprodukte auch verschieden zusammengesetzt. Die Eiweissstoffe sind zwar durch das ganze Korn verteilt, dennoch in den nach aussen liegenden Schichten in grösserer Menge vorhanden; die eiweissreicheren Anteile des Kornes sind zäher und lassen sich schwerer vermahlen als der stärke-mehlhaltige Kern.

Demnach erfährt der Stickstoff- oder Klebergehalt von den feinsten Mehlsorten bis zu den Brotmehlen eine allmähliche Steigerung; ebenso steigt der Aschengehalt in dem Maasse, als die Feinheit des Mehles abnimmt. Die Stärkemenge ist am höchsten in den feinsten Mehlen und sinkt mit der Abnahme des Feinheitsgrades.

Einige Getreidearten werden entweder nur grob oder gar nicht vermahlen, sondern nur ihrer äusseren Hülle beraubt; es entstehen dann die Graupen oder der Gries (Gerste, Rollgerste) oder die Grütze (Hafer, Buchweizen).

Die mittlere prozentische Zusammensetzung der Mehle einiger Getreidearten ist nach König<sup>1)</sup>:

	Weizenmehl		Roggenmehl	Gerstenmehl
	feinstes	gröberes		
Wasser	13.37	12.81	13.71	14.83
N-substanz	10.21	12.06	11.57	11.38
Fett	0.94	1.36	2.08	1.53
Kohlehydrate	74.71	71.83	69.61	71.22
Holzfasern	0.29	0.98	1.59	0.45
Asche	0.48	0.96	1.44	0.59
In der Trockensubstanz:				
N-substanz	11.79	13.83	13.41	13.36
Kohlehydrate	86.24	82.38	80.67	83.62
N.	1.89	2.21	2.14	2.14

<sup>1)</sup> J. König, l. c. I, 619 u. f.

	Hafermehl	Maismehl	Buchweizenmehl
Wasser	9.65	14.21	13.51
N-substanz	13.44	9.65	8.87
Fett	5.92	3.80	1.56
Kohlehydrate	67.01	69.55	74.25
Holzfasern	1.86	1.46	0.67
Asche	2.12	1.33	1.14
In der Trockensubstanz:			
N-substanz	14.88	11.25	10.25
Kohlehydrate	74.16	81.07	85.85
N.	2.35	1.80	1.64

**Verdorbenes, verunreinigtes, verfälschtes Mehl.** Verdorben ist Mehl, das aus gekeimtem Korn gewonnen wurde. Beim Keimen bildet sich Diastase, welche die Stärke des Mehles in Maltose umwandelt; auch bilden sich lösliche Modifikationen des Klebers, in Folge dessen derselbe seine natürliche Zähigkeit und Elastizität verliert, weich und schmierig wird, sich schliesslich ganz auflöst und nicht mehr fähig ist, Teig zu bilden. Aus solchem, in Verderbnis begriffenem Mehl wird kein lockeres, blasiges Brod gewonnen, sondern nur dichte und schluffige Massen.

Auch wenn Mehl feucht aufbewahrt wurde, treten die genannten Umwandlungen des Klebers ein. Es bildet sich aus der Stärke Zucker, weiter Milch- und Buttersäure, Peptone und schliesslich Fäulnisalkaloide (Balland<sup>1</sup>). Nach Aimé Girard<sup>2</sup>) sind es besonders Zersetzungen des fettreichen Keimlings, welche das Verderben des Mehles bedingen.

Mehl, das viel Milben enthält, muss als verdorben angesehen werden.

Verunreinigt ist Mehl, wenn es Mutterkorn, Kornrade, Taumelloch, Wachtelweizen, Sand, Blei von Mühlensteinen etc. enthält.

Verfälscht ist Mehl, welches mineralische Zusätze (Kreide, Gips, Schwerspath als Beschwerungsmaterial, Alaun oder Kupfersulfat zur Verbesserung der Farbe) enthält.

<sup>1</sup>) Journ. de Pharm. et de Chim. 1885.

<sup>2</sup>) Ann. de Chim. et de Phys. Sér. VI. Tom. 3, 289.

Eine andere Fälschung besteht darin, dass guten, wertvollen Mehlen geringwertige zugesetzt werden (Bohnen- oder Maismehl zu Weizenmehl).

### Chemische Untersuchung des Mehles.

Behufs Feststellung von Verfälschungen und Verunreinigungen sind folgende Bestimmungen auszuführen:

1. Wassergehalt. Trocknen von 5—10 gr Mehl bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

2. Asche. Verbrennen der getrockneten Substanz, anfangs über gelinder Flamme.

3. Nachweis von Verfälschungen mineralischer Natur. Als Orientierungsprobe ist die sogenannte Chloroformprobe zu gebrauchen: 2—4 gr Mehl werden im Reagensglase mit etwa 30 ccm Chloroform geschüttelt, 40—50 Tropfen Wasser zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen. Mineralische Beimengungen fallen zu Boden.

Zur Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Teiles der Asche (Sand) behandelt man die Asche in der Wärme mit Salzsäure (1:10) filtriert, verascht das Filter mit dem Rückstande und wägt.

Zum Nachweise von Alaun wird das Mehl (nach Herz<sup>1)</sup> in einem Reagiercylinder mit etwas Wasser und Alkohol durchfeuchtet; dann werden einige Tropfen frisch bereiteter Kampecheholzinktur (5 gr Holz auf 100 ccm 96%igen Alkohols) zugefügt, gut umgeschüttelt und der Cylinder mit Kochsalzlösung aufgefüllt. Bei einem Alaungehalt von 0.05—0.10% soll die überstehende klare Flüssigkeit eine deutliche blaue bis violettrote Färbung annehmen. Vergl. Hilger's Vierteljahrsschr. 1886. I, 221; 1887. II, 76 und 378; 1889, 164; 1890, 178.

Zum Nachweis von Kupfer in Mehl und Brod werden 200—300 gr verascht, aus der Asche die Kieselsäure abgetrennt und in bekannter Weise weiter behandelt. Da die Mehle fast stets Spuren von Kupfer enthalten, so ist bei der Beurteilung Vorsicht notwendig. Vergl. Jules van den

<sup>1)</sup> Repert. anal. Chem. 1886, 359.

Berghe, La meunerie française; Chem. Ztg. 1890. Rep. 192; Hilger's Vierteljahrsschr. 1890. V, 304.

4. Nachweis von Unkrautsamen. Dieser geschieht am besten durch die mikroskopische Prüfung, doch sind auch verschiedene chemische Reaktionen zum Nachweis von Unkrautsamen empfohlen:

a) die Vogl'sche Probe.<sup>1)</sup> 2 gr Mehl werden mit 10 ccm eines Alkohols von 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, dem 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Salzsäure zugesetzt sind, geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Bei dieser Behandlung bleibt reines Weizen- und Roggenmehl rein weiss, die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Reines Gersten- und Hafermehl geben eine blass-(stroh-)gelbe Flüssigkeit, Mehl von Kornrade und Taumellolch eine orange gelbe, Mehl von Wicken und Bohnen (nicht Erbsen) eine purpurrote, Mutterkorn eine blutrote Färbung der Flüssigkeit. Einige Roggenarten, besonders ungarische, russische, haben blaugefärbte Zellen in der Kleberschicht, welche, mit dem Vogel'schen Reagens behandelt, dieselbe rosenrote Färbung geben wie Wicken (E. Egger<sup>2)</sup>). Mehl und Brot mit Samen aus der Familie der Rhinanthaceen (*Melampyrum*, *Rhinanthus* etc.) geben mit Vogel's saurem Alkohol eine blaugrüne Färbung.

Zum Nachweis von Mutterkorn werden nach E. Hoffmann 10 gr Mehl mit 20 gr Äther und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) 5—6 Stdn. stehen gelassen, dann filtriert und mit Äther bis zu 20 ccm nachgewaschen. Diese 20 ccm Filtrat versetzt man mit 10—15 Tropfen kalt gesättigter wässriger Lösung von doppelt kohlen-saurem Natron und schüttelt stark um. Bei Gegenwart von Mutterkorn färbt sich letztere Lösung violett. Nach Wittstein entwickelt ein mutterkornhaltiges Mehl, mit Kalihydrat erwärmt, Trimethylamingeruch.

Petri erschöpft das Mehl mit siedendem Alkohol, säuert den Auszug mit Schwefelsäure an, verdünnt mit

<sup>1)</sup> A. E. Vogl, die gegenwärtig am häufigsten vorkommenden Verfälschungen und Verunreinigungen des Mehles und deren Nachweis. Wien 1880.

<sup>2)</sup> Arch. f. Hyg. 1883, 143; vergl. Krause, Pharm. Ctrlh. 1892, 684; Th. Waage, Pharm. Ctrlh. 1893, 73.

Wasser, schüttelt die Flüssigkeit mit Amylalkohol, Chloroform, Benzol oder Äther aus und prüft spektroskopisch (Ztschr. f. analyt. Chem. 18, 119 u. 211). Weitere Methoden siehe J. Bell, Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel, p. 126.

5. Nachweis von verdorbenem Mehl. Verdorbenes Mehl hat einen muffigen, mulstrigen Geruch und einen scharfen, bitteren Geschmack. In verdorbenem Mehl ist die Menge der löslichen Substanzen eine grössere, die Klebermenge eine geringere. Normales Weizenmehl liefert nicht unter 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> feuchten Kleber. Roggenmehl hat keinen ausziehbaren Kleber; ebensowenig Gerstenmehl.

Polek<sup>1)</sup> fand:

Gutes Mehl	Verdorbenes Mehl			
Kleber (trockner) 11.06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8.37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7.4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7.23 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	6.54 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Lösl. Eiweissstoffe 1.44 „	2.14 „	6.9 „	4.44 „	6.46 „

Zur Bestimmung der löslichen Eiweissstoffe behandelt man 10—20 gr Mehl mit 1 Liter kaltem, destilliertem Wasser, lässt unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen, filtriert 100—200 ccn durch ein trockenes Filter klar ab und bestimmt in diesen den Stickstoff.

Zur Bestimmung des Klebers werden 100 gr Mehl mit dem eben nötigen Wasser zu einem Teig geknetet. Diesen lässt man <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde lang liegen, wäscht dann unter der Wasserleitung die Stärke aus, indem man den Teig in ein leinenes Tuch schlägt oder aber auch in der Hand hält und wiegt den zurückgebliebenen feuchten Kleber.

Über die Erkennung verdorbener Mehle, bezw. über die Ermittlung der Beschaffenheit der Mehle siehe noch:

L. Wittmack, Anleitung zur Erkennung organischer und unorganischer Beimengungen im Weizen- und Roggenmehl. Leipzig, 1883. Halenke u. Möslinger, Correspondenzblatt d. freien Vereinigung bayrischer Vertreter d. angew. Chem. 1884, Nr. 1; Kayser, daselbst Nr. 2; Hilger u. Günther, Mitth. aus d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chemie in Erlangen. 1889. II, 13.

<sup>1)</sup> Cf. König II, 553.

**Beurteilung von Mehl.** 1. Der Wassergehalt von Roggen- und Weizenmehl soll  $15\%$ , derjenige von anderen Mehlsorten darf  $18\%$  nicht überschreiten.

2. Mehle, welche modrigen Geruch, kratzigen, bitteren Geschmack zeigen, viel Schimmelpilze, Bakterien oder Milben, gequollene oder mit Rissen und Höhlungen versehene Stärkekörner enthalten, sind als verdorben zu beanstanden.

3. Mehle aus krankem Getreide (Mutterkorn, Brandsporen) sind als gesundheitsgefährlich zu beanstanden; Mehle mit mineralischen Zusätzen (Alaun, Kupfersulfat etc.) sind ebenfalls zu beanstanden.

4. Der Aschengehalt von Roggenmehl darf nicht mehr als  $2.5\%$ , von Weizenmehl nicht mehr als  $2\%$  betragen; der Gehalt an Sand darf  $0.35\%$  nicht übersteigen.

Siehe: Vereinbarungen schweiz. anal. Chem. betr. Untersuchung und Beurteilung von Mehl und Brot. Schweiz. W. Pharm. 1889, 177; Ztschr. angew. Chem. 1889, 625; Hilger's Vierteljahrsschr. 1889. IV. 446.

Ferner: Günther, üb. die Untersuchung des Mehles zum Zwecke der Backfähigkeit. Mitt. aus d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. in Erlangen 1889; Hilger's Vierteljahrsschr. 1889. IV, 303.

#### Das Brot.<sup>1)</sup>

Da die im Mehle enthaltenen Stärkekörnchen von den Verdauungssäften nur schwer angegriffen werden, also in rohem Zustande nicht verdaut werden, so muss das Mehl, um genossen werden zu können, zuvor eine Zubereitung durch Kochen oder Backen erfahren, wodurch die die Stärkekörner einhüllenden Zellen zersprengt und das Stärkemehl selbst unter Wasseraufnahme in Kleister umgewandelt wird. Das älteste und allgemeinste aus Mehl hergestellte Nahrungsmittel ist das Brot; ausserdem werden aus Mehl noch allerlei andere Mehlspeisen (Brei, Kuchen etc.) hergestellt.

Zur **Brotbereitung** benutzt man diejenigen Mehle, welche wegen ihres Gehaltes an Kleber mit Wasser gemengt einen

<sup>1)</sup> K. Birnbaum, das Brobacken. Braunschweig 1878.

bindenden Teig geben, also vorzugsweise Roggen und Weizen.<sup>1)</sup> Der Kleber macht den Teig elastisch und giebt ihm die Befähigung, die durch Gährung entwickelte Kohlensäure festzuhalten, „aufzugehen“ und locker zu werden. Die Bereitung des Brotes geschieht in folgender Weise: Mehl wird mit Wasser, etwas Kochsalz und einem Gährmittel (Lockerungsmittel) zu einem Teig geknetet und der Gährung überlassen („Gehen des Teiges“). Der gelockerte Teig wird geformt und dann einer Temperatur von 200—260° (je nach der Grösse der Brote) ausgesetzt, „gebacken“.

Die Lockerung des Teiges geschieht durch Gasentwicklung, hauptsächlich Bildung von Kohlensäuregas. Diese Kohlensäureentwicklung wird veranlasst:

a) durch Sauerteig, d. i. der von in Gährung befindlichem Brotteig übergebliebene Rest, der bis zum nächsten Backen aufbewahrt wird und im frischen Teig zugleich die Gährung wieder einleitet. Über die Organismen des Sauerteigs und ihre Bedeutung für die Brotgährung hat W. L. Peters<sup>2)</sup> Studien gemacht. Derselbe hat im Sauerteig 4 Hefeformen und 5 Bakterienarten isoliert. Als Erreger der Alkoholgährung des Sauerteiges müssen die Saccharomycesarten in Anspruch genommen werden; die Sauerteigbakterien vermögen weder eine alkoholische Gährung hervorzubringen, noch überhaupt eine bemerkenswerte Gasentwicklung zu bewirken. Die Brotgährung ist in der Hauptsache eine Alkoholgährung. Die hierbei auftretenden Säuren sind auf die Lebensthätigkeit der Bakterien zurückzuführen; die Essigsäure verdankt dem Bakterium C, die Milchsäure dem Bakterium B ihre Entstehung; ein Buttersäure produzierendes Bakterium hat Peters nicht gefunden. Bakterium D ist im stande, Stärke zu lösen, Bakterium E vermag Eiweiss zu peptonisieren. Das unter Verwendung von Sauerteig hergestellte Brot wird wegen seines Gehaltes an Essig- und Milchsäure „saures, gesäuertes“ Brot genannt.

b) durch Hefe, *Saccharomyces cerevisiae*. Dieselbe

<sup>1)</sup> Gerste, Hafer und Reis haben keinen Kleber.

<sup>2)</sup> Botan. Ztg. 1889, 405; Hilger's Vierteljahrsschr. 1889. IV, 448.

hat bekanntlich die Eigenschaft, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Der Zucker (Maltose) ist in dem Mehl theils fertig gebildet vorhanden, theils entsteht er nach den Untersuchungen von C. Dünneberger<sup>1)</sup> durch die Wirkung eines im Mehl, auch schon in ungekeimten Cerealien enthaltenen, diastatischen Enzyms, des sog. Cerealin, welches die Stärke saccharifiziert. Mit Hefeteig hergestelltes Brot heisst Hefebrot.

c) Durch Zusatz von mineralischen Salzen, aus denen sich durch gegenseitige Einwirkung bei Herstellung des Teiges, beim Stehen oder Erwärmen des Teiges etc. Kohlensäure entwickelt. (Horsford-Liebig'sches Backpulver: saures phosphorsaures Calcium, Natriumbikarbonat und Chlorkalium; Schnellhefe: Natriumkarbonat, Weinsäure, Weizen- und Reisstärke; Berliner Hefenmehl: 4 T. Weinstein, 2 T. doppelt kohlensaures Natrium, 1 T. Mehl etc.

Verdorbenes Mehl, das keinen zähen Teig mehr bildet, erhält durch Zusatz von Alaun, Kupfer- oder Zinkvitriol seine ursprüngliche Unlöslichkeit, sein Wasserbindungsvermögen und seine Zähigkeit wieder, indem nach Liebig<sup>2)</sup> die Eiweisskörper mit Thonerde, Kupferoxyd und anderen Oxyden schwerer Metalle unlösliche Verbindungen eingehen. Grössere Mengen dieser Salze erschweren aber die Gärung und verhindern die Entwicklung der Hefe. Der Zusatz dieser Salze ist verboten, weil sie gesundheitsgefährlich sind, andererseits die Verwendung schlechten Mehles ermöglichen.

Durch das Backen des Brotes wird bewirkt, dass sich die Gasblasen im Innern des Brotes vergrössern und den Teig weiter lockern; ein Teil der Gase (Kohlensäure und Alkohol) wird verflüchtigt, ebenso ein grosser Teil des Wassers, besonders in der äusseren Schichte (der Rinde) des Brotes; das Albumin wird koaguliert; der Kleber verliert seine Elastizität und die Fähigkeit zu quellen und wird infolge der Einwirkung von Essig- und Milchsäure dunkel gefärbt; die bis dahin unverletzten Stärkekörner werden zersprengt, verkleistert und verfallen teilweise noch der Ver-

<sup>1)</sup> Bot. Centralbl. 33, 245; Hilger's Vtljschr. 1888. III, 139.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 91, 246.

zuckerung; ein Teil der Stärke, besonders der in den äusseren Partien des Brotes wird in Dextrin und Gummi umgewandelt<sup>1)</sup>; aus einem Teil des Zuckers entstehen Röstprodukte, welche dem Brot einen angenehmen, aromatischen Geschmack verleihen; die Hefefermente endlich und die Erreger der Milch- und Essigsäurebildung, sowie andere Mikroorganismen, welche eine Zersetzung des Mehles bezw. Brotes verursachen könnten, werden vernichtet.

Über **Brotgärung** vergl. noch: W. L. Peters, die Organismen des Sauerteigs und ihre Bedeutung für die Brotgärung. Botan. Ztg. 1889, 405; Hilger's Vierteljahrsschr. 1889. IV, 448. L. Boutroux, Rev. intern. des fals.; Hilger's Vierteljahrsschr. 1891. VI, 341 und Schiötz-Christensen, Blad. f. Pharm. 1892 Nr. 8; Hilger's Vierteljahrsschr. 1892. VII, 198.

Das Brot ist ausgebacken, wenn die Kruste hart und spröde und die Krume durch Verdunstung des Wassers und dessen Bindung an gewisse Teigbestandteile, und ebenso durch Gerinnung des Pflanzenalbumins elastisch, fest geworden ist (Forster).

Je nach der Art und Qualität des verwendeten Mehles sowie nach der Art der Zubereitung erhält man verschiedene **Brotsorten**. So unterscheidet man die sog. Schrotbrote, zu deren Bereitung das ganze gemahlene Korn verwendet wird und Brote, hergestellt aus kleiefreien Mehlsorten.

Das sog. Grahambrod ist ein ungesäuertes, der sog. Pumpernickel ein gesäuertes Schrotbrot.

Der sog. „Schiffszwieback“ ist ungesäuertes Brot aus kleiefreiem Mehl, das sog. Paderborner Brot ist ein ebenfalls aus kleiefreiem Mehl hergestelltes gesäuertes Brot. Weissbrot, Semmel etc. sind aus den feineren Weizenmehlen mit Wasser oder Milch, mit oder ohne Anwendung von Hefe als Lockerungsmittel hergestellt.

<sup>1)</sup> Dadurch, dass der Bäcker während des Backens die Oberfläche des Brotes nochmals mit Wasser überstreicht, wird Gummi und Dextrin gelöst, welche den glänzenden Überzug der Rinde bilden.

Die mittlere prozentische **Zusammensetzung** von Weizen- und Roggenbrot giebt J. König (l. c. II, 617) wie folgt an:

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	N-freie Extraktstoffe
Feineres Weizenbrot .	35.59	7.06	0.46	4.02	52.56
Grüeres „ .	40.45	6.15	0.44	2.08	49.04
Roggenbrot . . . .	42.27	6.11	0.43	2.31	46.94
Pumpnickel . . . .	43.42	7.59	1.51	3.25	41.87

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz	
			N-substanz	Kohlehydrate
Feineres Weizenbrot .	0.32	1.09	10.96	87.79
Grüeres „ .	0.62	1.22	10.35	85.84
Roggenbrot . . . .	0.49	1.46	10.23	85.31
Pumpnickel . . . .	0.94	1.42	13.43	79.74

**Veränderungen des Brotes beim Aufbewahren.** Wird Brot längere Zeit aufbewahrt, so verliert es Wasser und wird „altbacken“. Der veränderte Geschmack des altbackenen Brotes ist nicht die Folge des Wasserverlustes, da man solchem Brote durch Erwärmen auf 70° den frischen Geschmack wiedergeben kann, wobei doch keine Wasseraufnahme, eher noch ein weiterer Verlust an Wasser stattfindet (Boussingault). v. Bibra<sup>1)</sup> nimmt an, dass frisches Brot einen grossen Teil des Wassers frei enthält, dass aber beim Liegen des Brotes dies Wasser mit der Stärke oder vielleicht dem Kleber bei niederer Temperatur eine chemische Verbindung eingeht; ist dies geschehen, so heisst das Brot altbacken. Wird nun das Brot auf etwa 70° erwärmt, so wird das Wasser wieder frei, die Krume erhält wieder ihre Geschmeidigkeit, das Brot wieder seinen frischen Geschmack.

Das Brot ist infolge seines hohen Wassergehaltes und seines Gehaltes an löslichen N-substanzen und Zucker ein guter Nährboden für verschiedene Pilze. Wird es daher

<sup>1)</sup> v. Bibra, die Getreidearten und das Brot. Nürnberg, 1860; Birnbaum l. c. 284.

an feuchten, wenig gelüfteten Orten aufbewahrt, so erscheinen auf demselben bald Pilzwucherungen in allerlei Farben. Nach Rochard<sup>1)</sup> und Ch. Legros wird die weisse Färbung durch *Mucor mucedo* und *Botrytis grisea*, die schwarzen Flecke durch *Rhizopus nigricans*, die grüne Färbung durch *Aspergillus glaucus* und *Penicillium glaucum*, die orangegelbe Farbe nicht von *Oidium aurantiacum*, sondern einer Entwicklungsform des *Mucor mucedo*, dem *Thamnidium*, verursacht.

Zuweilen wird Brot in eine bräunliche, klebrige, fadenziehende Masse von eigentümlichem Geruch umgewandelt. Diese Brotkrankheit wurde von E. Laurent<sup>2)</sup> auf die Thätigkeit eines sich schon auf dem ganzen Korn findenden Bacillus, der beim Mahlen in das Mehl übergeht, von ihm *Bacillus panificans* genannt, zurückgeführt. Dieser Bacillus kann nach dem Backen die Stärke angreifen und diese in eine dem Erythroextrin ähnliche Masse verwandeln. Die Anwesenheit genügender Mengen organischer Säuren verhindert die Entstehung der Krankheit. Auch Kretschmer und Niemsłowicz<sup>3)</sup> beobachteten diese Brotkrankheit; als Urheber derselben erkannten sie den gewöhnlichen Kartoffelbacillus, *Bacc. mesentericus*. Nach ihren Untersuchungen scheint der von Laurent *Bacillus panificans* genannte Pilz mit dem *Bacillus mesentericus* der Kartoffel identisch zu sein.

Die **Verdaulichkeit** des Brotes hängt von verschiedenen Faktoren ab, namentlich von der Porosität und dem Gehalte desselben an Kleie. Je lockerer das Brot ist, desto leichter ist es den Verdauungssäften zugänglich. Enthält das Brot viel Kleie, so mundet es zwar besser, allein durch die Cellulose wird die Darmwandung gereizt, der Durchgang des Speisebreies durch den Darm beschleunigt und daher die Ausnutzung eine geringere. Es zeigen dies die

<sup>1)</sup> Annal. d'hygiène. Ser. 2. Tom. 40, 40.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. roy. belg. Ser. 3. tom. X, 763; Hilger's Vtljsschr. 1886. I, 222.

<sup>3)</sup> Med. chem. Rundsch.; Apoth.-Ztg. 1889, 1057; Hilger's Vtljsschr. 1889. IV, 305.

von  
gefüh  
Tabe

Nr.

1.  
2.  
3.  
4.  
5.  
6.  
7.

Nr. F

1. 2  
2. 4  
3. 5  
4. 8  
5. 2  
6. 2  
7. 11

(Sem

von G. Mayer<sup>1)</sup> (1—4) und M. Rubner<sup>2)</sup> (5—7) ausgeführten Ausnutzungsversuche, deren Resultat in folgender Tabelle zusammengestellt ist<sup>3)</sup>.

Nr.	Im Brot verzehrt				
	Feste Teile	N	Kohlehydrate	Asche	
1.	439	8.8	—	10.0	weisses Weizenbrot (Semmel). Roggenbrot (Roggen- + grobes Weizenmehl).
2.	438	10.5	—	18.1	
3.	437	8.7	—	24.7	Horsford-Liebig's Roggenbr. Pumpernickel (gz. Roggenkorn).
4.	423	9.4	—	8.2	
5.	455	7.6	391	9.9	} Weissbrot (Weizenmehl). schwarzes, grobes Roggenbrot.
6.	779	13.0	670	17.2	
7.	765	13.3	659	19.3	

Nr.	Im Kot								
	Feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrat		Asche		
	gr	%	gr	%	gr	%	gr	%	
1.	25.0	5.6	1.8	19.9	—	—	3.0	30.2	weiss. Weizenbr. (Semmel). Roggenbr. (Rogg.- + grob. Weizenmehl).
2.	44.2	10.1	2.3	22.2	—	—	5.5	30.5	
3.	50.5	11.5	2.8	32.4	—	—	9.4	38.1	Herford-Liebig's Roggenbrot. Pumpernickel (ganzes Roggenkorn).
4.	81.8	19.3	4.0	42.3	—	—	7.9	96.6	
5.	23.5	5.2	2.0	25.7	6	1.4	2.5	25.4	} Weissbrot (Weizenmehl). schwarzes, grobes Roggenbrot.
6.	28.9	3.7	2.4	18.7	5	0.8	3.0	17.3	
7.	115.8	15.0	4.3	32.0	72	10.9	10.2	36.0	

Bei G. Mayer's Versuchen ist also das Weissbrot (Semmel) bis 94.4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der N bis auf 80.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ausgenutzt,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biolog. 1871. VII, 1.

<sup>2)</sup> Das. 1879. XV, 150.

<sup>3)</sup> Voit, Physiol. d. allgem. Stoffwechsels, 469.

Pumpnickel nur bis auf 80.7  $\frac{0}{0}$ , der N desselben bis auf 57.7  $\frac{0}{0}$ .

Bei den Versuchen von Rubner wurde Weissbrot bis auf 96.3  $\frac{0}{0}$ , der N bis auf 81.3  $\frac{0}{0}$ , Schwarzbrot nur bis auf 85  $\frac{0}{0}$ , des N desselben nur bis auf 68  $\frac{0}{0}$  ausgenutzt.

Wenn auch das kleiehaltige Brot mehr Eiweiss enthält als das kleienfreie, so wird trotzdem durch ein gewisses Quantum des letzteren dem Körper mehr Eiweiss zugeführt als durch das gleiche Quantum des ersteren. Um Kleiebrod verdaulicher zu machen, ist eine möglichst feine Vermahlung dringend erforderlich.

G. Menicanti und W. Praussnitz<sup>1)</sup> fanden, dass die Menge des ausgeschiedenen Kotes nach Aufnahme von mit Hefe gebackenem Brot geringer ist, als nach dem Genuss von mittels Sauerteig hergestelltem Brot aus demselben Mehl. Weizenbrot wird am besten, Brot aus einem Gemisch von Weizen- und Roggenmehl weniger gut, Brot aus Roggenmehl am schlechtesten ausgenutzt. Die Dekortikation des Getreides bietet nicht die ihr nachgerühmten Vorteile; die dekortizierten Körner können nicht vollständig zu Mehl vermahlen werden. Infolge der feinen Vermahlung dekortizierter Körner ist die Kotmenge nach Genuss von Brot aus dekortiziertem Getreide eine geringere; der dabei ausgeschiedene Kot stammt grösstenteils von den Darmsäften, aber nicht von den unresorbierten Nahrungsteilen. Lockeres, poröses Brot wird leichter resorbiert als festes schweres Brot, welches den Darm zur Abscheidung einer grösseren Menge von Darmsäften anregt.

K. B. Lehmann<sup>2)</sup> konstatierte bei sauerem Brot eine bessere Ausnutzung, als bei nicht oder nur wenig sauerem.

Das Brot ist demnach ein hervorragendes Nahrungsmittel; um auch eine Nahrung zu sein, muss jedoch, da in demselben die Kohlehydrate in sehr grosser Menge vorhanden sind, eine gewisse Menge Fett in Form von Butter, Speck etc., ebenso Eiweiss zugegeben werden; eine Beigabe von Obst-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie. 1893, 328.

<sup>2)</sup> K. B. Lehmann, Reformen auf dem Gebiete der Brotbereitung. Vortrag. Bericht über d. 18. Vers. d. dtischen Ver. f. öffentl. Gesundheitspflege. Würzburg, 1893.

mus oder Syrup ist nicht praktisch, da sie nur noch die Menge an Kohlehydrat erhöht.

Die Ausnutzung von Mais und Reis, welche in einigen Ländern in sehr grossen Massen zur Herstellung von Nahrungsmitteln verbraucht werden, stellt sich wie folgt<sup>1)</sup>:

	Verzehrt:				Im Kot:	
	Feste Teile	N	Kohlehydrate	Asche	feste Teile	
					gr	%
Mais	7.38	14.7	563	26.8	49.3	6.7
Reis	6.60	10.4	493	23.8	27.2	4.1

	Im Kot:					
	Stickstoff		Kohlehydrate		Asche	
	gr	%	gr	%	gr	%
Mais	2.3	15.5	18	3.2	8.0	30.0
Reis	2.1	20.4	4	0.9	3.6	15.0

Die Ausnutzung ist somit der der Präparate aus Weizenmehl sehr ähnlich.

**Untersuchung des Brotes.** Die Untersuchung des Brotes auf seine Zusammensetzung, auf Verfälschungen und Verunreinigungen ist dieselbe wie die des Mehles; bezüglich der Bestimmung des Fettes ist zu beachten, dass dasselbe im Brot von Dextrin und Stärke eingeschlossen ist, so dass es bei der Extraktion mit Äther nicht völlig ausgezogen wird; Stärke und Dextrin sind daher zuvor in Lösung zu bringen. Zu dem Zwecke übergiesst Weibull<sup>2)</sup> 1—3 gr gepulvertes Brot mit 15—30 cem Wasser und 10 Tropfen verd. Schwefelsäure, kocht unter öfterem Umrühren 1 Stde., neutralisiert mit Marmorpulver, trocknet bei 100° und extrahiert mit Äther.

<sup>1)</sup> Nach Voit, *Physiol. d. allg. Stoffw.* 474.

<sup>2)</sup> *Ztschr. f. angew. Chem.* 1892, 450.

Die mikroskopische Prüfung ist, da die Stärkekörner und Gewebelemente durch die Zubereitung verändert wurden, eine schwierige und unsichere; es ist daher möglichst die Einsendung des verwendeten Mehles zu beantragen.

**Beurteilung des Brotes.** 1. Das Brot soll aus reinem, gutem Mehl und unter Benutzung guter Hefe oder guten Sauerteigs hergestellt sein. Es soll angenehmen Geruch und Geschmack zeigen; es soll gut aufgegangen, gleichmässig braun sein und eine harte, nicht rissige Kruste haben; die Krume soll nicht sauer (Verwendung von zu viel oder zu altem Sauerteig)<sup>1)</sup> und speckig (ungenügendes Durchkneten des Teiges, zu wässriger Teig; Verwendung feuchten Mehles oder von Mehl aus gekeimtem Korn) sondern locker und elastisch sein und keine unzersetzten Mehlklötzchen enthalten.

2. Der Wassergehalt darf 45 % nicht übersteigen.

3. Die Verwendung von Mehl, das fremdartige Beimengungen enthielt (Unkrautsamen, mineralische Beimengungen etc.) ist zu beanstanden.

4. Das Brot soll frei sein von Schimmelpilzen. Siehe: Th. Dietrich, Über den Einfluss des Schimmels auf die Zusammensetzung des Brotes. Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Ch. in Regensburg 1892, 93.

#### Mehlkonserven, präparierte Mehle, Kindermehle.

Die Nudeln, Maccaronis werden aus sehr kleberreichem Weizenmehl hergestellt; der mit wenig heissem Wasser angerührte Teig wird mit (auch ohne) Zusatz von Eiern und Salz geknetet, durch bestimmte Formen gepresst und scharf getrocknet.

Nach M. Rubner<sup>2)</sup> wurden Maccaroninudeln mit Fett und Kochsalz gegeben bis auf 4.3 % ausgenutzt und zwar Stickstoff bis auf 17.1 %, Fett bis auf 5.7 %, Kohlehydrate bis auf 1.2 %.

<sup>1)</sup> Für den Säuregehalt des Brotes sind noch keine bestimmten Grenzen festgesetzt; K. B. Lehmann (l. c.) bezeichnet 3–5 % als erwünscht, 7–10 % als oberste noch zu tolerierende Grenze.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Biologie 1879, 115; 1880, 119.

Bei der **Untersuchung** von Nudeln, welche im allgemeinen wie die des Mehles ausgeführt wird, ist auf künstliche Färbung Rücksicht zu nehmen. Zur Ersparung von Eiern<sup>1)</sup> werden gelbe Farbstoffe: Curcuma, Safran, Orleans, Pikrinsäure, Dinitrokresolalkali, selbst Chromgelb verwendet. Vergl. unter „Butter“.

Zur Erkennung und Unterscheidung von Pikrinsäure und Dinitrokresol extrahiert H. Fleck<sup>2)</sup> die Mehlfabrikate mit Alkohol, filtriert die alkoholische Lösung, dampft ein und kostet (bitterer Geschmack von Pikrinsäure). Wird der Extrakt mit etwas 10%iger reiner Salzsäure erwärmt, so entfärbt sich Pikrinsäure sofort, Dinitrokresol erst nach einigen Minuten. Man lässt erkalten, legt ein Stückchen Zink in die Schale und lässt (kalt) stehen. Nach  $\frac{1}{2}$ —2 Stunden ist der Inhalt der Schale bei Anwesenheit von Pikrinsäure blau, bei Anwesenheit von Dinitrokresol heilblutrot. Siehe auch F. Coreil: Über künstliche Färbung der Backwaren. Journ. pharm. et chim. 1888. XVIII, 394; Hilger's Vierteljahrsschr. 1888. III, 378. Ferner: A. Casali. Le Staz. sperim. agrar. Ital. XIX, 154; Hilger's Vierteljahrsschrift 1890. V, 516.

Zum Nachweis von Eigelb extrahiert S. Bein<sup>3)</sup> die betreffende Substanz mit Äther, verdunstet diesen, versacht den Rückstand unter Zusatz von etwas Salpeter und bestimmt in der Asche die Phosphorsäure unter der Annahme, dass diese der im Eigelb vorhandenen Glycerinphosphorsäure und dem Lecithin entstamme. Auf 1.129 gr  $P_2O_5$  berechnet Bein 100 gr Eidotter. Es ist jedoch wohl fraglich, ob die Zusammensetzung des Eidotters eine konstante ist, ausserdem ist die Zersetzbarkeit des Lecithins und der Glycerinphosphorsäure zu berücksichtigen. Nach Versuchen von Salzmann<sup>4)</sup> war der Phosphorsäuregehalt von Nudeln nach zwei Monate langem Lagern auf etwa  $\frac{1}{3}$  des Anfangsgehaltes zurückgegangen. Man kann daher aus

<sup>1)</sup> Die gelbe Farbe der Nudeln rührt wohl selten nur von Eidotter her.

<sup>2)</sup> Rep. anal. Chem. 1886, 649.

<sup>3)</sup> Berl. Ber. 1890. XXIII, 421; Vierteljahrsschr. 1890, 110.

<sup>4)</sup> Pharm. Ctrlh. 1893, 174.

einem auch sehr geringen Gehalt an ätherlöslicher Phosphorsäure einen entsprechend geringen Gehalt an Eisubstanz nicht ableiten.

Der Fettgehalt der Nudeln kann nicht entscheidend sein, weil sich dieser aus dem Fettgehalt der Eier und dem zwischen 0.44 und 1.24% schwankenden Fettgehalt des Weizenmehles zusammensetzt.

Über Suppenmehle, Suppenkonserven d. i. Gemische von Mehl mit Fleisch, Fleischextrakt, Fett, Gewürze etc. siehe Seite 91.

Als sog. „präparierte Mehle“ kommen eine grosse Anzahl Präparate in den Handel; es sind meist feine Mehle oder Mehlmischungen, die mit den verschiedenartigsten Zwecken dienenden Substanzen gemischt sind [Liebig's Backpulver: Weizenmehl mit ca. 1% Liebig'schen Backpulver (Natrium bicarbonat und saures phosphorsaures Calcium); Liebig'sches Puddingmehl: Mehl mit Gewürzen (Eierpulver, Mandelmehl)]; ferner Mischungen, welche den weitgehendsten Ansprüchen in Bezug auf Nährwert, Geschmack, Schnelligkeit der Zubereitung, Billigkeit(?) entsprechen sollen. In einigen dieser Präparate ist durch besondere Zubereitung (Anfeuchten der Körner, scharfes Trocknen, Mahlen und Sieben) ein Teil des Stärkemehls in lösliche Stärke bzw. Dextrin umgewandelt. Dahin gehören die sog. Dextrinmehle, die präparierten Hafer- und Leguminosenmehle etc. Über die Zusammensetzung etc. dieser Präparate siehe König.

**Kindermehle** sind meistens Gemische von kondensierter Milch mit präparierten Mehlen; einige bestehen auch nur aus präparierten Mehlen. Der Umstand, dass diese Mehle z. T. noch recht beträchtliche Mengen (50 u. mehr %) unveränderter Stärke enthalten, lässt es nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenigstens für die ersten 10—12 Wochen des Lebens den Gebrauch dieser Milchsurrogate absolut zu verurteilen, für das spätere Säuglingsalter dieselben aber nur im Notfalle zu verwenden. Der Preis dieser Fabrikate steht durchweg in keinem Verhältnis zu ihrem Werte, ist andererseits auch nicht durch die Art der Fabrikation bedingt.

König hat (l. c. I, 421 u. II, 363) die Zusammensetzung der bekanntesten Kindermehle mitgeteilt. Derselbe fordert von einem Kindermehl, das den Anforderungen als voller Ersatz für Muttermilch nach dem 6. Lebensmonat entsprechen könnte, etwa folgende Zusammensetzung:

Wasser	N-substanz	Fett	Kohlehydrate löslich unlöslich	Holzfasern	Asche	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
6.0 %	15.0 %	5 %	50.0 % 21.0 %	0.5 %	2.5 %	1.0 %
Nährstoff-Verhältnis						
1:5.5 %.						

Kindermehle sollten nur mit bestimmter Angabe ihrer Zusammensetzung in den Handel gebracht werden.

Die **Untersuchung** der Kindermehle erfolgt nach den bei „Mehl und Milch“ angegebenen Methoden und hat sich zu erstrecken auf die Feststellung des Gehaltes an Wasser, Eiweiss, Fett, Kohlehydraten (löslichen und unlöslichen), Holzfasern, Asche mit Phosphorsäure.

Das Mischungsverhältnis von Milch und Mehl erfährt man annähernd aus dem Fettgehalt. Die Mehle enthalten durchschnittlich nur 0.5 % Fett; enthält ein Kindermehl nun 3—4 % Fett, so sind auf 100 T. Mehl 10 T. trockne Milch oder 80—96 T. frische Milch zugemischt worden.

Die Bestimmung der Menge löslicher und unlöslicher Kohlehydrate erfolgt nach N. Gerber und Radenhausen<sup>1)</sup>.

a) Bei diastasierten Kindermehlen werden 3—5 gr des entfetteten Kindermehls mit dem 10fachen Gewicht Wasser angerührt, ca. 3 Stunden bei 70—75° C. digeriert, zu der Lösung unter stetem Umrühren 100 ccm Weingeist von 50 % zugesetzt und so lange stehen gelassen, bis die Lösung klar ist; dann wird mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und der Rückstand vollständig mit 50° Weingeist (mindestens 100 ccm) gewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (250 oder 500 ccm) gebracht, hievon ein aliquoter Teil zunächst im Becherglase auf  $\frac{1}{4}$  seines Volums verdampft und falls ein flockiger Niederschlag von Albuminaten etc. entsteht, nochmals filtriert; zuletzt ver-

<sup>1)</sup> N. Gerber, Untersuchung der Milcharten u. Kindermehle 81.

dampft man die Lösung in einer vorher gewogenen Platinschale, trocknet bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz, wägt und äschert ein. Die Menge des Extraktes minus Asche = Menge der löslichen Kohlehydrate.

b) Bei den gewöhnlichen Kindermehlen werden ebenfalls 3—5 gr der entfetteten Substanz mit dem 10fachen Gewicht Wasser vermischt, 5 Minuten unter stetem Umrühren gekocht, nach dem Erkalten 100 ccm Weingeist von 50 % zugegeben, anfangs wiederholt umgerührt und dann absetzen gelassen; hierauf wird die Lösung abfiltriert, der Rückstand wiederholt mit 50grädigem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und weiter wie sub a verfahren.

c) Den hierbei verbleibenden Rückstand kann man gleich zur Bestimmung der unlöslichen Kohlehydrate (Stärke) benutzen; man bringt ihn noch feucht in einen Kolben von 400 ccm Inhalt, übergießt ihn mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure und erwärmt 3 Stunden lang im siedenden Wasser. Nachdem sich der unangegriffene Teil abgesetzt hat, filtriert man in einen Literkolben, wäscht, neutralisiert mit Natronlauge, füllt auf 1000 ccm auf und schüttelt durch. Sollten sich nach der Neutralisation Flocken abscheiden, so filtriert man durch ein trockenes Filter und titriert oder fällt einen aliquoten Teil mit Fehling'scher Lösung. Durch Multiplikation der gefundenen Dextrose mit 0.9 ergibt sich die Menge Stärke.

Auch die mikroskopische Untersuchung der Kindermehle ist stets durchzuführen.

Bei der Beurteilung von Kindermehlen handelt es sich vor allem um die Erkennung einer fehlerhaften Zusammensetzung oder der Verwendung von fehlerhaftem oder gar verdorbenem Material. Es sind dieselben Anforderungen zu stellen wie bei Milch und Mehl.

#### Konditorwaren.

Mit den Namen „Konditorwaren“ belegt man eine grosse Menge von Backwaren der verschiedensten Art, die aus feineren Mehlsorten unter Zusatz von Zucker, Honig, Fruchtsäften, Gewürzen, Eiern, Milch etc. hergestellt werden.

Bei der Prüfung dieser Waren ist zunächst Rücksicht zu nehmen auf die Fälschungsmittel, welche bei Mehl und Brot beobachtet werden (Gips, Schwerspath, Kreide, Infusorienerde)<sup>1)</sup>. Auch verdorbene Waren (verschimmelte etc.)<sup>2)</sup> wurden beobachtet.

Ferner ist zu prüfen die Art des Zuckers (Verwendung von Stärkesyrup statt Honig).

Weiter sind es die Farbstoffe, deren Prüfung auf giftige Bestandteile nicht vernachlässigt werden darf; endlich müssen auch die Umhüllungsmaterialien (gefärbte Papiere, bleihaltiges Staniol) einer Prüfung unterstellt werden.

### Leguminosen, Hülsenfrüchte.

Die reifen Samen der Hülsenfrüchte unterscheiden sich in mannigfacher Richtung von den Getreidekörnern. Vor allem sind dieselben durch einen hohen Eiweissgehalt ausgezeichnet. Während der Eiweissgehalt der Getreidekörner sich nur bis ca. 12 % erhebt, steigt derselbe bei den Hülsenfrüchten bis auf 20—25 % und höher. Auch die Art der Eiweissstoffe ist eine verschiedene. Die N-substanz der Getreidekörner besteht vorwiegend aus Kleberproteinstoffen, diejenige der Hülsenfrüchte aus einem Pflanzenkasein, dem Legumin; neben diesem sind geringe Mengen Albumin vorhanden; der Gehalt des Fettes an Lecithin ist bei den Hülsenfrüchten ein grösserer als bei den Cerealien. E. Schulze und E. Steiger<sup>3)</sup> haben den Lecithingehalt verschiedener Samen ermittelt; sie fanden in % der Trockensubstanz für

Lupinen	Sojabohne	Wicke	Bohne	Weizen	Roggen	Gerste
1.59 %	1.64 %	1.22 %	0.81 %	0.65 %	0.57 %	0.74 %

Der Aschengehalt der Leguminosen ist höher als derjenige der Cerealien; die Asche enthält mehr Kali und Kalk, dagegen weniger Phosphorsäure als die Asche der Getreidesamen.

<sup>1)</sup> Das als Treibemittel Verwendung findende Ammonkarbonat enthält zuweilen Blei.

<sup>2)</sup> Üb. d. Vorkommen von Mottenraupen in Lebkuchen. Von Dr. Stockmeier. Ber. üb. d. 9. Vers. d. fr. Vereinigung bayr. Chem. in Erlangen, 1890, 31.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. XIII, 365.

Nach J. König<sup>1)</sup> enthalten die gebräuchlichsten Leguminosen im Mittel in Prozenten:

	Feldbohnen	Vitsbohne; Gartenbohne	Erbsen	Linsen
Wasser	13.79	11.24	13.92	12.33
N-substanz	25.31	23.66	22.15	25.94
Fett	1.68	1.96	1.39	1.93
N-fr. Extr.-st.	48.33	55.60	52.68	52.84
Holzfasern	8.06	3.88	5.68	3.92
Asche	3.13	3.66	2.68	3.04

In der Trockensubstanz:

N-substanz	29.26	26.66	26.39	29.59
N-fr. Extr.-st.	55.86	62.64	61.21	60.27
N	4.68	4.29	4.30	4.74

Die Zusammensetzung der Asche verschiedener Leguminosen ist nach König (l. c.) in Prozenten:

	Feldbohnen	Vitsbohne; Gartenbohne	Erbsen	Linsen
K <sub>2</sub> O	41.48	44.01	41.79	34.76
Na <sub>2</sub> O	1.06	1.49	0.96	13.50
CaO	4.99	6.38	4.99	6.34
MgO	7.15	7.62	7.96	2.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.32	0.86	2.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38.86	35.52	36.43	36.30
SO <sub>3</sub>	3.39	4.05	3.49	—
SiO <sub>2</sub>	0.65	0.57	0.86	—
Cl	1.78	0.86	1.54	4.63

Schwankungen einzelner Bestandteile:

Ges. Asche	3.3—4.3	—	2.36—4.27	—
K <sub>2</sub> O	32.6—47.4	—	35.8—51.4	—
CaO	2.9—8.9	—	2.21—7.9	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27.5—45.5	—	29.3—44.4	—

Über die Ausnutzbarkeit der Leguminosen im Darm liegen 2 Versuche von M. Rubner mit Erbsenbrei vor, bei denen sich ergab:

<sup>1)</sup> J. König, l. c. II, 482 u. f.

Verzehrt:				Im Kot:	
feste Teile	N	Kohlehydrate	Asche	feste Teile	
				gr	%
521	20.4	357	30.1	48.5	9.1
960	32.7	588	44.8	124.0	14.5

Im Kot:					
Stickstoff		Kohlehydrate		Asche	
gr	%	gr	%	gr	%
3.6	17.5	12.9	3.6	8.1	32.5
9.1	27.8	41.0	7.0	16.1	38.9

Bei dem 2. Versuch, in welchem die zugeführte Menge Erbsenbrei eine sehr grosse war, muss eine schlechte Ausnutzung konstatiert werden; in dem anderen Falle stellt sich die Ausnutzung ähnlich wie die von Mais. Bei Verabreichung einer mittleren Portion konnte das Stickstoffgleichgewicht fast erhalten werden. Auch nach Versuchen von Praussnitz<sup>1)</sup> sind die Leguminosen (speziell das Eiweiss derselben) schwerer verdaulich als die Cerealien.

Von grosser Bedeutung für die Verdaulichkeit ist übrigens die Art der Zubereitung. Werden die cellulosehaltigen Hüllen mit genossen, so ist die Ausnutzbarkeit nur eine mittelmässige (nach Uffelmann<sup>2)</sup> etwa 78 % der Gesamtnährstoffe und 58 % des Eiweisses); wird nur der Mehlkern genossen, so steigert sich die Ausnutzung der Gesamtnährstoffe auf 87.5 %, die der Eiweisssubstanzen auf ca 80 %.

Hülsenfrüchte sollten demnach stets ohne Hülsen genossen werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1889. N. F. VIII, 227.

<sup>2)</sup> Uffelmann, Handb. d. Hyg. 226.

<sup>3)</sup> Beim Kochen der Hülsenfrüchte mit hartem Wasser verbindet sich der Kalk des Wassers mit dem Legumin zu einer unlöslichen Verbindung.

## Gemüse.

Der Gehalt der Gemüse an eigentlichen Nährstoffen ist nur ein geringer; sämtliche Gemüse enthalten viel Wasser und Cellulose. Die N-substanz derselben besteht zum grossen Teil aus Amidverbindungen.

## 1. Wurzelgemüse.

Unter diesen steht die Kartoffel obenan. Sie ist die Knollenwurzel (*radix tuberosa*) von *Solanum tuberosum*, einer Pflanze aus der Familie der Solaneen. Die reife Knolle hat eine Hülle von Cellulose und ist ausserdem noch von einem Cellulosenetzwerk durchzogen, zwischen welchem sich die Stärkekörner befinden. Die Kartoffel gedeiht in den geringsten Bodenarten und unter den ungünstigsten Verhältnissen; es giebt kaum eine andere Pflanze, die auf der gleich grossen Bodenfläche soviel Nahrungsstoffe liefert als die Kartoffel. Dieselbe kam im Anfange des 16. Jahrhunderts aus ihrer Heimat (Peru und Chili) nach Europa, im Anfange des 17. Jahrhunderts nach Deutschland; doch wurde sie erst nach der Hungersnot 1745 und den Teuerungsjahren 1771 und 1772 allgemein angebaut. Obschon die Kartoffel auf jedem Boden wächst, zeichnen sich doch die auf leichtem, durchlässigem Boden gewachsenen durch Wohlgeschmack aus<sup>1)</sup>. Nach König (l. c. 626) ist die prozentige Zusammensetzung der Kartoffeln folgende:

	Wasser	N-substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe
Minimum	68.03	0.83	0.04	19.45
Maximum	84.90	3.66	0.96	22.57
Mittel	74.89	2.08	0.15	21.01

<sup>1)</sup> Bei künstlicher Düngung liefert eine reichliche N-düngung in Form von Chilisalpeter den reichlichsten Ertrag.

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz:		
			N-substanz	N-freie Extr.-st.	N
Minim.	0.28	0.53	3.31	77.75	0.53
Maxim.	1.57	1.87	14.64	90.20	2.34
Mittel	0.69	1.09	8.33	81.04	1.33

Von dem Gesamt-N der Kartoffeln sind nach E. Schulze<sup>1)</sup> 35—56 % in Form von Asparagin und Amidosäuren vorhanden. Die N-freien Extraktivstoffe bestehen hauptsächlich aus Stärkemehl. Der Zuckergehalt beträgt 0.0—0.9 %, der Gehalt an Gummi und Dextrin 0.21—1.63 %.

Die prozentige Zusammensetzung der Asche ist nach E. Wolff:

K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl.
60.06	2.96	2.64	4.93	1.10	16.86	6.52	2.04	3.46
(44.0—73.6)					(8.3—27.1)			

Geş. Asche

2.2—5.8

Von Kartoffelkrankheiten sind zu nennen: Die Kartoffelfäule, verursacht durch *Phytophthora infestans*, ferner das Befallensein der Kartoffeln vom Koloradokäfer (*Doryphora decemlineata*) und der sog. Schorf, d. i. eine aussergewöhnlich starke Umwandlung der äusseren Schicht in eine korkartige Substanz; letztere Krankheit tritt besonders bei ungleichmässigem Wachstum der Kartoffel auf (lange Dürre, dann feuchte Witterung etc.)

Die beste Zubereitungsweise der Kartoffeln ist die Verarbeitung derselben zu sog. Purée, sodann das Dämpfen in der Schale; beim Kochen der geschälten Kartoffeln gehen Eiweiss und Salze verloren.

Beim längeren Aufbewahren der Kartoffeln, beim Keimen derselben, auch durch längeres Abgekühltsein unter 0° geht ein Teil der Stärke in lösliche Kohlehydrate (Zucker, Dextrin etc.) über. (Müller-Thurgau.<sup>2)</sup>)

<sup>1)</sup> E. Schulze, Landw. Versuchsst. XXI, 63; XXVII, 357.

<sup>2)</sup> Botan. Centralbl. IX, 197.

Die Bataten, *Dioscorea batatas*, haben eine der Kartoffel ähnliche Zusammensetzung; ihre Stickstoffsubstanz besteht zu  $\frac{1}{3}$  aus Amidn; der Stärkegehalt schwankt zwischen 3.5 und 24.5 %; ihr Geschmack ist ein süßlicher.

Die Runkelrübe (*Beta vulgaris* L.). Man unterscheidet die *Beta vulgaris rapacea* mit

- a) *Beta alba* oder *rubra*, weisse oder rote Futterrübe,
- b) *Beta altissima*, Zuckerrübe.

Auch die N-substanz der Futterrüben besteht zum grossen Teil aus nicht eiweissartigen N-verbindungen, nämlich Salpetersäure, Ammoniak, Betaïn, Glutamin.

Nach Untersuchungen von E. Schulze und A. Urich<sup>1)</sup> bestand die N-substanz (im Mittel von 6 Analysen) aus: 17.74 % N in Form von löslichen Eiweissstoffen, 7.29 % N in Form von unlöslichen Eiweissstoffen, 39.03 % in Form von Amidn (vorzugsweise Glutamin, kein Asparagin), 32.51 % in Form von Salpetersäure und 3.43 % in Form von Ammoniak. Der Gehalt an Betaïn betrug in Prozenten des Ges. N. 1.35—6.71.

Die Zuckerrübe ist eine durch besondere Pflege und Kultur zuckerreicher gewordene Futterrübe. In der N-substanz der Zuckerrüben wurde Betaïn zu 0.1—0.25 %, ferner Asparagin und Glutaminsäure nachgewiesen. Der Zuckergehalt der Rübe erreicht durchschnittlich 14—15 % der ursprünglichen Substanz oder ca. 70 % der Trockensubstanz.

Die chemische Zusammensetzung der Rüben ist nach König im Mittel:

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Extraktst.
Futterrübe	87.50	1.34	0.14	6.83	2.87
Zuckerrübe	82.25	1.27	0.12	12.50	1.90

<sup>1)</sup> Landw. Versuchsstat. 1875. XVIII, 296.

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz:		
			N	Zucker	Sonstige N-freie Extraktst.
Zuckerrübe	0.98	1.14	1.42	48.24	22.96
Futterrübe	1.14	0.82	7.15	70.42	10.71

Die grösseren Rüben haben einen grösseren Wassergehalt als die kleineren. Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist:

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
Futterrübe	54.02	15.90	4.12	4.54
Zuckerrübe (149 Analys.)	53.13 (26.9—78.1)	8.92	6.08 (1.6—17.8)	7.86

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
Futterrübe	0.82	8.45	3.17	2.38	8.40
Zuckerrübe (149 Analys.)	1.14	12.18 (3.4—27.1)	4.20	2.98	4.81

Die Möhre (gelbe Rübe), *Daucus Carota* L. (Umbellifere), ist gleichfalls ein viel verwendetes Nahrungsmittel; ihr süsser Geschmack wird jedoch nicht von Jedermann geliebt.

König teilt folgende chemische Zusammensetzung der grossen Möhre mit (Mittel aus 35 Analysen):

Wasser	N-substanz	Fett	Rohrzucker	Fruchtzucker	Sonstige N-freie Extraktst.
86.79	1.23	0.30	2.11	4.03	3.03

Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz:		
		N-substanz	Kohlehydrate	N
1.49	1.02	9.31	69.41	1.49

Die Zusammensetzung der Asche ist im Mittel von 11 Analysen folgende:

K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
36.99	21.17	11.34	4.38	1.01	12.79	6.45	2.38	4.59

Auffallend ist der erhöhte Gehalt der Asche an Na<sub>2</sub>O und CaO, der erniedrigte Gehalt an K<sub>2</sub>O gegenüber anderen Wurzelgewächsen. Die Möhren enthalten einen roten Farbstoff, das Karotin, das auch in den Tomaten vorhanden ist; es ist in Krystallen erhalten worden und hat nach Arnaud<sup>1)</sup> die Zusammensetzung C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>, ist also ein Kohlenwasserstoff.

Zu den Wurzelgemüsen gehören noch eine ganze Reihe, deren ausführliche Beschreibung zu weit führen würde. Wir geben hier noch die mittlere Zusammensetzung verschiedener Sorten an und verweisen im übrigen auf König (l. c. II, 651), dem wir auch diese Zahlen entnehmen.

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holz faser
Einmachrot-rübe	87.07	1.37	0.03	0.54	9.02	1.05
Kleine Möhre	88.84	1.07	0.21	1.58	6.59	0.98
Teltower Rübchen	81.90	3.52	0.14	1.24	10.10	1.82
Kohlraben	85.89	2.87	0.21	0.38	7.80	1.68
Rettig	86.92	1.92	0.11	1.53	6.90	1.55
Radieschen	93.34	1.23	0.15	0.88	2.91	0.75
Schwarzwurz.	80.39	1.04	0.50	2.19	12.61	2.27
Sellerie	84.09	1.48	0.39	0.77	11.03	1.40
Meerrettig	76.72	2.73	0.35	Spur	15.89	2.78

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1887. 104, 1293.

Mittel

	Asche	P <sub>2</sub> O <sup>5</sup>	Organ. geb. S.	In der Trockensubst.:		
				N- substanz	N-freie Extraktst.	
Cl						
	Einmachotrübe	0.92	0.090	0.008	10.59	73.92
	Kleine Möhre	0.73	0.131	0.015	9.38	73.05
4.59	Teltower Rübschen	1.28	0.190	0.079	19.44	62.68
	Kohlraben	1.17	0.127	0.069	20.63	57.97
	Rettig	1.07	0.132	0.072	14.46	64.48
	Radieschen	0.74	0.073	0.017	18.79	56.67
Na <sub>2</sub> O	Schwarzwurzel	0.99	0.120	0.041	5.31	75.47
anderen	Sellerie	0.84	0.740	0.210	9.31	74.17
Farb-	Meerrettig	1.53	0.199	0.078	11.60	67.99
anden						
nach						
ohlen-						

Der scharfe Geschmack der Rettige, Radieschen und des Meerrettigs ist durch den Gehalt derselben an Senföl bedingt.

Über die Ausnutzbarkeit von Wurzelgemüsen liegt nur ein Versuch von M. Rubner<sup>1)</sup> vor, der mit Kartoffeln und gelben Rüben angestellt wurde. Dieser ergab:

	Verzehrt:			
	Frisch	feste Teile	N.	Kohlehydrate
Kartoffeln	3078	819	11.5	718
Gelbe Rüben	2566	352	6.5	282

	Im Kot:					
	feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrate	
	gr	%	gr	%	gr	%
Kartoffeln	94	9.4	3.7	32.2	55	7.6
Gelbe Rüben	85	20.7	2.5	39.0	50	18.2

Demnach werden vor allem die N-haltigen Stoffe der Kartoffel sowohl wie der Rübe sehr schlecht ausgenutzt, bei Rüben ist auch der Verlust an Kohlehydraten ein be-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1880. 16, 119.

trächtlicher. Die Menge des frischen Kotes war in beiden Fällen eine bedeutende, die Kotentleerungen waren häufiger, als bei anderer Kost.

2. **Blattgemüse**; Stengel, junge Triebe, Früchte. Hierher zählen wir die verschiedenen Kohlarten:

- |                         |                          |      |                          |
|-------------------------|--------------------------|------|--------------------------|
| 1. Blumenkohl,          | <i>Brassica oleracea</i> | var. | <i>botrytis</i> .        |
| 2. Butterkohl,          | "                        | "    | " <i>luteola</i> .       |
| 3. Winterkohl,          |                          |      |                          |
| (krauser Grünkohl),     | "                        | "    | <i>percrispa</i> .       |
| 4. Rosenkohl,           | "                        | "    | " <i>gemmifera</i> .     |
| 5. Savoyer-(Herz-)Kohl  | "                        | "    | " <i>bullata</i> .       |
| 6. Rotkraut,            | "                        | "    | " <i>rubra</i> .         |
| 7. Zuckerhut,           | "                        | "    | " <i>conica</i> .        |
| 8. Weisskraut (Kabbes), | "                        | "    | " <i>capitata alba</i> . |

Ferner die Stengel der Steckrübe, *Brassica napus rapifera*, und der Steckrübe mit veredelten Blättern, *Mangold*, *Beta vulgaris cicla*; der Spinat, *Spinacia oleracea* L.; der Spargel, *Asparagus officinalis*, dessen junge Triebe ein geschätztes Gemüse bilden; endlich die sog. Schotengemüse, die unreifen Früchte der Leguminosen, Bohnen und Erbsen.

Die Zusammensetzung dieser Gemüse ist (nach König) in der Tabelle auf Seite 223 aufgeführt.

Die Kohlgemüse enthalten Substanzen, welche einen scharfen, unangenehmen Geschmack besitzen; sie werden deshalb bei der Zubereitung zunächst abgekocht, das Kochwasser abgegossen und nun mit frischem Wasser unter Zusatz von Salz, Fett etc. gar gekocht.

Bezüglich der Ausnutzung der Gemüse liegen zwei Versuche von M. Rubner vor, und zwar mit Wirsing und mit grünen Bohnen, welche folgende Zahlen ergeben haben (Siehe Seite 224).

Die Ausnutzung dieser Gemüse ist also ziemlich dieselbe wie die der Wurzelgewächse; beide werden im Darm des Menschen schlecht verwertet; sie haben einen äusserst geringen Nährwert und werden weniger wegen ihres Gehaltes an Nährstoffen, als wegen ihres eigentümlichen

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser	Asche	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Org. geb. S.	I. d. Trockensubstanz:	
										N-substanz	N-freie Extraktst.
Blumenkohl	90.89	2.48	0.34	1.21	3.34	0.91	0.83	0.150	0.089	27.63	49.94
Butterkohl	86.96	3.01	0.54	1.47	5.72	1.20	1.10	0.152	0.070	23.06	55.14
Winterkohl	80.03	3.99	0.90	1.21	10.42	1.88	1.57	0.263	0.102	18.46	61.04
Rosenkohl	85.63	4.83	0.46	—	6.22	1.57	1.29	0.282	0.138	33.44	47.22
Savoyerkohl	87.09	3.31	0.71	1.29	4.73	1.23	1.64	0.207	0.088	25.67	47.41
Rotkraut	90.06	1.83	0.19	1.74	4.12	1.29	0.77	0.112	0.062	18.44	58.95
Zuckerhut	92.60	1.80	0.20	1.39	2.40	0.97	0.64	0.111	0.029	24.49	51.21
Weisskraut	89.97	1.89	0.20	2.20	2.59	1.84	1.23	0.125	0.038	18.81	48.55
Steckrübenstengel	92.88	2.00	0.14	—	1.94	1.17	1.87	—	—	28.35	26.94
Spinat	88.47	3.49	0.58	0.10	4.34	0.93	2.09	—	—	30.90	37.93
Spargel <sup>1)</sup>	93.75	1.79	0.25	0.37	2.26	1.04	0.54	—	0.041	28.77	42.08
Grüne Gartenerbse (unreifer Samen)	78.44	6.35	0.53	—	12.00	1.87	0.81	0.331	0.054	30.02	55.66
Grüne Bohnen (unreifer Samen)	84.07	5.43	0.33	—	7.35	2.08	0.74	0.178	0.020	33.08	46.69
Schnittbohnen (unreife Hülse)	88.75	2.72	0.14	1.16	5.44	1.18	0.61	0.146	0.039	24.25	58.66

<sup>1)</sup> In der Trockensubstanz der Spargel fand C. Krauch bei 34,47% Gesamtprotein 5,01% Amidverbindungen, hauptsächlich aus Asparagin bestehend.

	Verzehrt:			
	frisch	feste Teile	N	Kohlehydrate
Wirsing	3881	406	13.2	247.0
Grüne Bohnen	540	40	1.4	25.5

	Im Kot:					
	feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrate	
	gr	%	gr	%	gr	%
Wirsing	73.4	14.9	2.4	18.5	38.0	15.4
Grüne Bohnen	15.2	15.0	0.7	—	3.9	15.4

Geschmackes und Geruchs als eine angenehme Zuspeise genossen. Trotzdem ist ihre Anwesenheit in der Kost des Menschen wichtig und erwünscht, einmal weil sie einen wässerigen Kot geben und daher Verstopfungen, die bei reiner Fleischkost gerne auftreten, entgegenarbeiten, andererseits weil sie, wenn die Kost aus sehr nahrhaften, aber wenig voluminösen Nährstoffen besteht, das für das Wohlbehagen nötige Sättigungsgefühl hervorbringen.

#### Salate.

Als Zuspeisen sind auch wegen ihres durch die Anwesenheit von organischen Salzen bedingten angenehmen Geschmackes die Salate beliebt. Da sie roh genossen werden, das pflanzliche Gewebe also nicht erst durch entsprechende Zubereitung für die Verdauungssäfte zugänglicher gemacht wird, so ist es begreiflich, dass ihre Ausnutzung im Darm nur eine geringe sein kann, dass sie also mehr als Genuss-, denn als Nahrungsstoffe angesehen werden müssen.

Zu Salaten werden verwendet:

Die Blätter der Endivie (*Cichorium endivia*), des Gartenlattichs (*Lactuca sativa*) in den verschiedensten Spielarten (Kopf-, Sommer-, Winter- und Schnittsalat) — enthalten saures zitronsaures Kali —; die jungen Blätter der Rapunzel (*Valerianella olitoria*); die Blätter der Brunnenkresse

(Na  
learn  
des g  
(Bac  
cinal  
des  
Früh  
der S  
Gurk  
gurke  
vus)

einig

Endivie  
Kopfsal  
Feldsal

Löwen  
Portula  
Gänsef  
Gurken

Endivie  
Kopfsal  
Feldsal  
Löwen  
Portula  
Gurken  
Gänsef

Röt

(*Nasturtium* [*Sisymbrium*] *officinale*), des Löffelkrauts, (*Cochlearia officinalis*), des Löwenzahn (*Leontodon taraxacum*), des gemeinen Portulac (*Portulaca oleracea*), des Ehrenpreis (Bachbunge, *Veronica beccabunga*), Boretsch (*Borago officinalis*) als Beimischung zum Lattichsalat; die jungen Triebe des Gänsefuß (*Chenopodium album* [Melde]); die jungen Frühlings sprossen des Hopfens (*Humulus lupulus*); die Wurzel der Sellerie (*Apium graveolens*); die unreifen Früchte der Gurke (*Cucumis sativus*) (Essig-, Wasser-, Salz-, Senfgurken); die fleischige Wurzel des Rettigs (*Raphanus sativus*) etc. etc.

König<sup>1)</sup> giebt die chemische Zusammensetzung einiger Salatkräuser an, wie folgt:

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holz-faser
Endiviensalat	94.13	1.76	0.13	0.76	1.82	0.62
Kopfsalat	94.33	1.41	0.31	—	2.19	0.73
Feldsalat	93.41	2.09	0.41	—	2.73	0.57
				N-freie Stoffe		
Löwenzahnbl.	85.54	2.81	0.69	7.45		1.52
Portulac.	92.61	2.24	0.40	2.16		1.03
Gänsefuß	80.81	3.94	0.76	8.93		3.82
Gurken	95.20	1.18	0.09	0.96	1.35	0.78

	Asche	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Organ. geb. S.	In der Trockensubst.:	
				N-substanz	N-freie Stoffe
Endiviensalat	0.78	0.078	0.053	30.44	43.51
Kopfsalat	1.03	0.093	0.012	24.31	38.62
Feldsalat	0.79	0.128	0.036	31.69	41.43
Löwenzahnbl.	1.99	—	—	19.43	51.52
Portulac.	2.24	—	—	30.31	29.23
Gurken	3.94	—	—	20.52	46.51
Gänsefuß	0.44	0.094	0.005	23.87	49.18

<sup>1)</sup> König l. c. II, 663.

### Gemüse-Konserven.

Da die frischen Gemüse keine grosse Haltbarkeit besitzen, so werden aus denselben Konserven hergestellt. Die Conservierung geschieht:

1. Durch einfaches Trocknen und Pressen unter starkem Druck. Solche Konserven werden hergestellt von C. H. Knorr in Heilbronn, von der Hohenlohe'schen Präservenfabrik, der bayrischen Obst- und Gemüsedörranstalt in Gundelfingen.

2. Durch Kochen und Aufbewahren unter Luftabschluss (in Gläsern oder Büchsen): Grüne Bohnen, Erbsen, Spargel, Blumenkohl etc. Da die Gemüse bei dieser Art der Conservierung sehr leicht ihre grüne Farbe verlieren, so werden sie vielfach gefärbt, meist mit Kupfersalzen.

3. Durch Einlegen in Salz oder Essig: Salzgurken, Essiggurken, Mixed-Pikles.

Bei der Untersuchung von Gemüsekonserven ist zu prüfen:

1. auf Unverdorbenheit: Schimmel- und Bakteriengehalt der getrockneten und gepressten Gemüse; eingetretene Gärung (Kohlensäureentwicklung, aufgetriebene Büchsen). Übelriechende, verdorbene Konserven sind zu beanstanden.

2. Metallgifte: Kupfer von der Färbung mit Kupfersalzen herkommend; Blei und Zinn, die aus dem Büchsenmaterial aufgenommen sein können, besonders wenn der Inhalt in Gärung überging. Aufsuchung nach bekannten Methoden.

3. Conservierungsmittel: Salicylsäure, schweflige Säure etc. Vgl. Fleischconserven.

4. Verfälschungen: des verwendeten Essigs mit Mineralsäuren.

Über den Kupfergehalt der Konservensiehe: A. Tschirch, Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxikologie und Hygiene. Stuttgart bei Enke 1893; J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Augsburg 1891, 77. Ferner K. B. Lehmann (und Mayrhofer) Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chem. in Regensburg 1892, 16. Letztere

Vers. nahm folgenden Antrag von J. Mayrhofer einstimmig an: „Auf Grund der seitherigen Erfahrungen ist ein Gehalt von 25 mgr. Kupfer in einem Kilo Conserven als der Gesundheit nicht schädlich zu erachten.“

### Pilze und Schwämme.

Eine Beschreibung der essbaren Pilze und Schwämme würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen, wir verweisen auf König l. c. II, 753, ferner auf:

Lemmer, die essbaren Pilze und Schwämme.

Medicus, die essbaren Schwämme.

F. Leuba, die essbaren Schwämme und die giftigen Arten.

H. O. Lenz, die nützlichen und schädlichen Schwämme.

Die Zusammensetzung der Pilze, selbst einer und derselben Art, ist grossen Schwankungen unterworfen. Vgl. die Zusammenstellung bei König p. 759. Die N-substanz derselben besteht zum grossen Teil (20—37 %) aus Nicht-Eiweiss. Die N-freien Extraktstoffe der Pilze und Schwämme enthalten 2 Zuckerarten, Mannit und Trehalose. Mannit soll in der Trockensubstanz bis zu 20 % (Thörner<sup>1)</sup>), Trehalose (nach Müntz<sup>2)</sup>) bis zu 10 % vorkommen.

Nach Saltet<sup>3)</sup> und Uffelmann<sup>4)</sup> ist die Verdaulichkeit der Pilze und Schwämme eine schlechte. Nach ihnen wird bei Versuchen an Menschen das Eiweiss der Champignons in der gewöhnlichen Zubereitung nur zu 61—66 % ausgenutzt; die lufttrockenen, feingepulverten Schwämme wurden bis zu 71.2 % verdaut. Verf. legen diesen Nahrungsmitteln daher keineswegs den Wert bei, der ihnen vielfach zugeschrieben wird. C. Th. Mörner<sup>5)</sup> hat das Verhalten des Proteïn-N der Pilze und Schwämme gegen Pankreas- und Magensaft studiert und gefunden, dass von der eigentlichen Proteïnsubstanz im Mittel nur 59.7 %, von der Gesamt-N-Substanz nur 66—80 % verdaut werden.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1879. XII, 1635.

<sup>2)</sup> Jahresb. der Chem. 1873, 829.

<sup>3)</sup> Arch. f. Hyg. III, 3. u. 4. Heft.

<sup>4)</sup> Das. IV, 105.

<sup>5)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 1886. X, 503.

**Obst, Beerenfrüchte.**

Das Obst (Kernobst, Steinobst, Beerenfrüchte) enthält neben viel Wasser und Kohlehydraten nur wenig Eiweissubstanzen; es kann daher, wenn man von dem Gehalt an Zucker absieht, kaum als Nahrungsmittel angesehen werden. Wegen seines Gehaltes an wohlschmeckenden Stoffen: freien organischen Säuren (Apfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure) und an saueren Salzen dieser Säuren sowie an aromatischen Bestandteilen ist das Obst jedoch eines der geschätzten Genussmittel. Die quantitative Zusammensetzung ist von verschiedenen Umständen (Reifegrad, Klima etc.) abhängig und schwankt innerhalb weiter Grenzen. Siehe König, I, 779 u. f.

Die N-substanz der Obstfrüchte besteht der Hauptmenge nach aus Pflanzeneiweiss, die löslichen Kohlehydrate aus Traubenzucker (Dextrose), Fruchtzucker (Lävulose) und mehr oder weniger grossen Mengen von Rohrzucker.

Das Obst wird teils roh, teils in gekochtem Zustande genossen; über die Verdaulichkeit desselben scheinen Versuche nicht vorzuliegen; jedenfalls ist dieselbe beim Genuss des gekochten Obstes eine bessere als beim Genuss rohen Obstes, weil im ersteren Falle den Verdauungssäften ein leichteres Eindringen in die Masse möglich ist. Bei träger Verdauung und trägern Stuhlgang wirkt Obstgenuss günstig (Pflaumenmus, Apfelmus).

Untersuchung und Beurteilung. Unreifes Kernobst wird an der Farbe der Kerne erkannt, unreifes Stein- und Beerenobst an Farbe, Konsistenz und Geschmack der Proben.

Der Genuss von schimmeligem Obst kann gesundheitsschädlich wirken.

**Samenfrüchte.**

Die Samenfrüchte, auch Schalobst genannt (Nüsse, Mandeln, Kastanien etc.) unterscheiden sich von den übrigen Obstfrüchten durch einen hohen Gehalt an Nährstoffen.

Es enthalten im Mittel nach König (l. c. II, 500):

Hase  
Wall  
Mand  
kern  
Esska  
Erdu

Hase  
Wall  
Mand  
kern  
Esska  
Erdu

zuck  
dalin  
welc  
man

Aufb  
J. N  
Kas  
60.4  
bar

Form  
Cellu  
hand

	Wasser	N-substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe	Holzfaser
Haselnuss	7.11	17.41	62.60	7.22	3.17
Walnusskerne	7.18	15.77	57.43	13.03	4.59
Mandel-kerne   süsse	6.02	23.49	53.02	7.84	6.51
kerne   bittere	5.50	34.36 <sup>1)</sup>	42.80	14.14	
Esskastanie, gesch.	7.34	10.76	2.90	73.04	2.99
Erdnuss, geschält	6.95	27.65	45.80	16.75	2.21

	Asche	In der Trockensubstanz:		
		N-subst.	Fett	N
Haselnuss	2.49	18.73	67.39	3.00
Walnusskerne	2.00	16.99	61.87	2.72
Mandel-kerne   süsse	3.12	24.99	56.42	4.00
kerne   bittere	3.20	35.98	44.82	5.75
Esskastanien gesch.	2.97	11.61	78.82	1.86
Erdnuss, geschält <sup>2)</sup>	2.64	29.71	49.22	4.75

Die Mandeln enthalten kein Stärkemehl, wohl Traubenzucker (3—5 %) und Dextrin; die bitteren 3—4 % Amygdalin, ein Glycosid und Emulsin (Synaptase), ein Ferment, welches das Amygdalin bei Gegenwart von Wasser in Bittermandelöl (Benzaldahyd), Dextrose und freie Blausäure spaltet.

Auch die Nüsse enthalten kein Stärkemehl; bei längerem Aufbewahren werden sie ranzig (Bildung von Fettsäuren). J. Nessler und v. Fellenberg<sup>3)</sup> fanden in 3 Sorten Kastanien in Prozenten der Trockensubstanz 60.34 %, 60.44 % und 59.96 % Stärke bezw. in Zucker überführbare Stoffe.

Von der N-substanz der Erdnuss sind 4—5 % in Form von Amiden vorhanden (König); an Stärke und Cellulose sind 13 %, an Gummi und Zucker etwa 7 % vorhanden.

<sup>1)</sup> Mit 2.20 % Amygdalin.

<sup>2)</sup> Über Erdnussgrütze siehe Ztschr. f. angew. Chem. 1892, 689.

<sup>3)</sup> Wochenbl. d. landw. Ver. Baden 1873, 94.

**Obstkonserven, Fruchtsäfte, Gelees.<sup>1)</sup>**

Die Konservierung des Obstes kann geschehen durch:

1. Aufbewahrung in kalten Räumen. Die günstigste Temperatur ist 2—4° C.; eine Aufbewahrung in dunklen Räumen ist zweckmässig, um nicht durch Lichtzutritt die noch fortdauernde Kohlensäureausscheidung (Zersetzung von Zucker) zu beschleunigen.

2. Überziehen mit Paraffin, Kollodium etc., um das Eindringen von Fäulniskeimen und Sporen zu verhindern. Die Früchte werden in auf 65—70° erhitztes Paraffin getaucht, bis sie vollständig umhüllt sind; durch die Hitze wird auch ein grosser Teil der den Früchten anhaftenden Pilze getötet.

3. Konservieren durch Luftabschluss (Appert'sches Verfahren). Äpfel, Birnen etc. werden geschält, in Flaschen gebracht, mit Wasser oder Zuckerlösung übergossen, genügend lange auf 100° erhitzt und dann hermetisch verschlossen.

4. Eintrocknen oder Dörren, entweder in Sonnen- oder künstlicher Wärme.

5. Einmachen in Zucker, Essig, Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Konserviersalzen (Salicylsäure etc.), also Behandlung mit wasserentziehenden und gährungshemmenden Substanzen, und Aufbewahrung unter Luftabschluss.

Tadelloses, geschältes und gekerntes Obst wird in weithalsige, sorgfältig gereinigte Flaschen gebracht und mit auf 50—60° erhitzter Zuckerlösung übergossen (gleiches Gewicht Zucker und Obst). Man erhitzt dann meist noch 1—1½ Stunde und verschliesst hermetisch (in noch heissem Zustande).

Früchte mit feinem Aroma (Erdbeeren, Himbeeren) werden nicht erhitzt, sondern lagenweis mit gestossenem Zucker überschüttet und geschüttelt; der ausfliessende Saft

<sup>1)</sup> Vergl. Ch. Heinzerling, die Konservierung der Nahrungs- und Genussmittel. Halle, 1884.

löst den Zucker; die Zuckerlösung aber nimmt die aromatischen Substanzen der Früchte auf.

Beim Einmachen in Essig löst man vorher in diesem Zucker auf und giesst sodann über die Früchte.

Zum Einmachen in Alkohol ist etwa 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol zu benutzen; damit der Alkohol nicht zu viel aromatische Stoffe und Zucker extrahiert, setzt man vorher 8—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zucker zu. In Alkohol eingemachte Früchte werden in Frankreich „Chinois“ genannt.

„Reine Fruchtsäfte“ nennt man die aus zerquetschtem Obst ohne jeglichen Zusatz gewonnenen Flüssigkeiten. Dieselben bilden das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fruchtsäften und Gelees des Handels und Haushaltes.

Die Fruchtsäfte werden in folgender Weise hergestellt:

Die frischen, zerdrückten Früchte (Kirschen, Himbeeren, Erdbeeren) werden in einem bedeckten Gefässe bei ca. 20<sup>0</sup> der Gärung überlassen. Gut ist es, etwa 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zucker zuzumischen. Nach einigen Tagen ist die Gärung beendet, was man daran erkennt, dass eine kleine filtrierte Probe, mit  $\frac{1}{2}$  Volum 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol gemischt, nicht mehr getrübt wird. Der Saft wird nun mit Zucker (Rohr- oder Rübenzucker, auf 1 Gew. T. Saft 1.4—1.6 T. Zucker) soweit eingekocht, als es zur Konservierung erforderlich ist. Weitere Zusätze finden nicht statt.

Durch die Gärung werden die in den fleischigen und saftigen Früchten vorhandenen Pektinstoffe, welche beim Einkochen des Saftes eine Gallertbildung hervorrufen würden, in Metapektinsäure umgewandelt, die weder durch Alkohol fällbar ist, noch mit Wasser oder Zuckerlösung gallertartig erstarrt.

Die Gelees werden hergestellt, indem man die weichgekochten Früchte durch ein Sieb oder Tuch treibt und dann unter Zuckerzusatz einkocht. Die hier nicht beseitigten Pektinstoffe veranlassen das gallertartige Erstarren.

Die Untersuchung von Obstkonserven hat sich wie diejenige der Gemüsekonserven auf Unverdorbenheit, auf Metallgifte, auf Konservierungsmittel und auf Verfälschungen zu erstrecken (vgl. Gemüsekonserven).

Getrocknetes Obst ist oft mit Schmutz und Sand, mit Schimmel und Milben behaftet; solche Ware ist zu beanstanden. In jüngster Zeit kommen sog. amerikanische Apfelschnitten in den Handel, welche Zink enthalten. C. Amthor und J. Zink<sup>1)</sup> fanden 8—438 mgr Zinkoxyd pro 1 kgr Konserve (die Apfelschnitten werden auf verzinkten Hürden getrocknet).

Die Fruchtsäfte (besonders der Himbeersaft) — auch die Gelees — enthalten manchmal gar keinen echten Saft, sondern sind Fabrikate aus Zuckersyrup, der mit dem betr. Fruchtsäften parfümiert und mit organischen Farbstoffen gefärbt ist. Auch freie Mineralsäuren sind in Fruchtsäften gefunden; der Nachweis derselben geschieht wie bei „Essig“.

Über Nachweis und Bestimmung von Invertzucker, Rohr- und Stärkezucker siehe unter „Honig und Syrup“.

#### Zucker. Sirup. Honig.

1. **Rohrzucker.** Derselbe wird in Deutschland aus der Zuckerrübe, in den Tropen aus dem Zuckerrohr gewonnen. Die Gewinnung des Zuckersaftes aus Rüben geschah früher allgemein durch Auspressen oder Ausschleudern der gewaschenen und zu einem Brei zerkleinerten, jetzt fast nur mehr durch systematisches Auslaugen (Diffusion) der zu dünnen, 1—1.5 mm dicken Scheiben zerschnittenen Rüben mit Wasser von ca. 50° C. Die in den Zellen eingeschlossene Zuckerlösung diffundiert durch die Zellwände in das umgebende Wasser, wogegen Wasser von aussen in die Zellen wieder eintritt (Endosmose, Dialyse).

Zur Reinigung des Saftes wird derselbe in Kästen aus Eisenblech mittels geschlossener Dampfschlangen erhitzt (ein Teil der Eiweissstoffe gerinnt), dann mit Ätzkalk (2—3% vom Rübengewicht) versetzt (Scheidung) und nun mit Kohlensäure behandelt (Saturation). Der Kalk bindet die freien, den Zucker invertierenden Säuren, fällt Phosphorsäure, Oxalsäure und andere organische Säuren ganz oder teilweise, ferner Eisenoxydul und Magnesia (Alkalien bleiben in Lösung), einen Teil der Eiweisskörper, während

<sup>1)</sup> Pharm. Ctrlh. 1892, 456.

ein anderer Teil unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird, endlich auch die suspendierten Bestandteile und Farbstoffe. Der Zucker wird in lösliches Monocalciumsaccharat übergeführt. Die eingeleitete Kohlensäure bindet den überschüssigen Kalk und zersetzt wieder das Calciumsaccharat.

Den filtrierten bzw. abgepressten Saft versetzt man nochmals mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  % Kalk, erhitzt, sättigt mit Kohlensäure bis auf 0.04 % Alkalität und filtriert durch Filterpressen.

Diese sog. Schlamm saturation hat die früher übliche, auf die Saturation folgende kostspielige Filtration über Knochenkohle überflüssig gemacht; statt derselben wird noch eine Nachsaturation mit schwefliger Säure ausgeführt (Fällung des noch vorhandenen Kalks als Sulfit, Entfärbung; zugleich wird aber ein Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert).

[Der abgepresste Scheideschlamm wird als Dünger benutzt: 100 T. Trockensubstanz enthalten ca. 40 % CaO, 1 %  $P_2O_5$ , 0.5 % N und etwas Kali].

Der gereinigte Saft (Dünnsaft von ca. 9° Brix) wird in Verdampfapparaten auf ca. 50° Brix konzentriert; nach abermaliger Filtration durch Filterpressen und vorsichtiger Neutralisation der wieder vermehrten Alkalität folgt das Verkochen des „Klärseles“ im Vakuum, wodurch ein teilweise krystallisierender Sirup mit 80—85 % Zucker erhalten wird. Auskrystallisierenlassen des Rohzuckers, Ausschleudern der Melasse.

Der Rohzucker (mit 96.5 % Saccharose, 1 % organ. Nichtzucker, 1 % Salzen, 1.5 % Wasser und selten über 0.2 % Invertzucker) wird in den Raffinerien nochmals in Wasser gelöst und über Knochenkohle filtriert; die Zuckerpulverlösung wird dann eingedampft und durch Schleudern, Decken (Verdrängen des Sirups aus den in Hutformen befindlichen Broden durch Übergießen mit reiner Zuckerpulverlösung, der „Deckkläre“) und Absaugen (Abnutschen) vom anhängenden Sirup (Melasse) befreit.

Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man verschiedene Zuckersorten; am reinsten sind: Raffinade, Krystallfarina, Kandis und Saftmelis, welche 99.9 % Zucker

enthalten; weniger rein sind Lumps, Farinamehl, Würfelzucker und gemahlener Zucker, welche bis zu 1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Nichtzucker einschliessen.

Das Entzuckern der Melasse, welche noch ca. 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Zucker enthält, und früher zur Herstellung von Spiritus diente, kann durch Dialyse derselben gegen Wasser durch Pergamentpapier geschehen (Osmose-Verfahren von Dubrunfaut).

Neuere Verfahren gehen darauf hinaus, den Zucker an Kalk oder Strontium zu binden und den gebildeten Saccharaten mit Wasser oder Alkohol die leichter löslichen Beimengungen der Melasse zu entziehen.

Bei dem Strontiumverfahren wird die Melasse mit 3 Mol. Strontiumhydrat gekocht; es fällt Strontium-bisaccharat, das in Nutschen abgesaugt und mit heisser Strontiumlösung gewaschen wird. Durch Behandeln mit kaltem Wasser von 15<sup>0</sup> C. wird Monostrontiumsaccharat gelöst und Strontiumhydrat abgeschieden; letzteres wird abgeschleudert, die Lösung mit Kohlensäure vom Strontium befreit und eingedampft.

Scheibler und Seyfferth mischen Melasse mit feingemahlenem, ungelöschtem Kalk und waschen die beim Lösen des Kalkes fest gewordene, poröse Masse mit 35procentigem Alkohol aus. Das ungelöste Tricalciumsaccharat wird durch Kohlensäure zersetzt etc. (Elutions-Verfahren).

Steffen fällt mit einem grossen Überschuss von Kalk und wäscht mit Wasser aus (Ausscheidungs- oder Substitutions-Verfahren).

**Untersuchung des Rohrzuckers<sup>1)</sup>:** a) Vorprüfung: Lösen in Wasser (Stärkemehl, mineralische Beimengungen). Event. Filtrieren, Wiegen und mikroskopische Betrachtung des Rückstandes.

b) Feuchtigkeit; in bekannter Weise.

<sup>1)</sup> Die Anleitungen zur Ausführung der auf Grund des Gesetzes vom 31. Mai 1892 erforderlichen Untersuchungen von Produkten der Zuckerfabrikation resp. zuckerhaltigen Fabrikaten siehe: Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chemie 1893. XXXII, Amtl. V. u. Erl. 1.

c) Asche.

d) Zuckerbestimmung. *α*) Durch Polarisation: Beim Wild'schen Saccharimeter bedeutet jeder Teilstrich 1 gr Zucker im Liter oder für eine Lösung von 10 gr Zucker in 100 ccm Wasser bedeutet jeder Teilstrich 1  $\frac{0}{10}$  des untersuchten Zuckers. Um grössere Genauigkeit zu erzielen, löst man 20 gr in 100 ccm Wasser, dann entspricht jeder Teilstrich einem  $\frac{1}{2} \frac{0}{10}$  Zucker. Bei gefärbten Zuckern löst man in 100 ccm Wasser, giebt 10 ccm Bleiessig zu, filtriert und beobachtet dann im 220 mm-Rohr.

*β*) Durch Gewichtsanalyse in bekannter Weise.

e) Prüfung auf Stärkezucker: Man lässt 100 ccm der Zuckerlösung, 5 gr in 100 ccm Wasser, mit Hefe vergären und polarisiert wieder. Stärkezuckerfreier Rohrzucker zeigt jetzt  $\pm 0$  Drehung. Eine eventuelle Bestimmung unvergärbbarer Substanzen erfolgt wie unter Stärkezucker angegeben.

**2. Der Stärke- oder Kartoffelzucker** (Traubenzucker, Dextrose) wird zum geringsten Teile aus Weintrauben, zum grössten Teile aus Kartoffelstärke dargestellt. Mit Wasser angerührte Stärke (2 T. lufttrockne Stärke und 1.4 T. Wasser) wird in kochende, verdünnte Säure (1—3 prozentige Schwefelsäure) langsam eingetragen; die Mischung wird gekocht bis Jodlösung keine Färbung, Alkohol keine Fällung mehr giebt. Dann wird die Säure mit geschlemmter Kreide neutralisiert, der Niederschlag abgepresst, die Lösung durch Knochenkohle filtriert, und zur Krystallisation eingedampft.

Der Stärkezucker kommt meist in Form plumper, gelber Stücke, oder als mehr oder weniger gefärbter Sirup in den Handel. Reiner Stärkezucker enthält bis ca. 70  $\frac{0}{10}$ , Stärkesirup bis ca. 45  $\frac{0}{10}$  reinen Traubenzucker; der Nichtzucker besteht aus Wasser und 15—25  $\frac{0}{10}$  unvergärbbarer Substanz.

**Prüfung:** a) Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes in bekannter Weise, ebenso der in Wasser unlöslichen Bestandteile.

b) Bestimmung des Traubenzuckers und Dextrins. Zur Bestimmung des Traubenzuckers werden

10 gr Zucker in 500 ccm Wasser gelöst. Sodann werden nach Allihn

30 ccm Kupferlösung,

30 „ Seignettesalzlösung und

60 „ Wasser zum Sieden erhitzt, nun 25 ccm obiger Zuckerlösung zugegeben und 2 Min. lang gekocht. Abfiltrieren durch Asbestfilter etc. Tabelle III. am Schluss.

Zur Bestimmung des Dextrins werden 5 gr Zucker in 400 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 versetzt, eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, mit Natronlauge neutralisiert und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. In 25 oder 50 ccm wird der Zucker nach Allihn wie oben bestimmt. Zieht man von dem jetzt erhaltenen Gesamtzucker den gefundenen Traubenzucker ab und multipliziert den Rest mit 0,9, so erhält man die vorhandene Menge „Dextrin“.

Weil bei der Bestimmung des Traubenzuckers in obiger Weise leicht dextrinartige Körper mit reduziert werden, so bestimmt man den Traubenzucker bzw. die vergärbaren Substanzen besser nach Sieben<sup>1)</sup> oder durch Vergärung.

In letzterem Falle werden 100 gr Zucker in 1 l Wasser gelöst und davon 200 ccm mit 20—30 gr Presshefe in einen ca. 500 ccm fassenden Kolben gegeben. Letzterer wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Oeffnung sich ein rechtwinklig gebogenes, bis auf den Boden des Kolbens gehendes Glasrohr befindet; die zweite Öffnung dient zur Aufnahme eines Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohrs. Der beschickte Apparat wird, nachdem das Knierohr auf übliche Weise geschlossen ist, gewogen und nun etwa 4 Tage bei ca. 20° C. hingestellt. Dann wird der Knierohrverschluss abgenommen und ein mit Kalihydrat und Chlorcalcium gefülltes Rohr angehängt; das Chlorcalciumrohr des Kolbens wird mit einem Aspirator verbunden und einige Zeit trockne, kohlenstofffreie Luft (daher die 2. Chlorcalciumröhre) durchgesaugt. Der Apparat wird nun wieder geschlossen und gewogen. Der Gewichts-

<sup>1)</sup> Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie d. deutsch. Reiches 1884, 837.

verlust auf Prozent berechnet und mit 2.15 ( $1\text{CO}_2 = 2.15$  Traubenzucker) multipliziert = Traubenzucker.

Gleichzeitig bestimmt man die event. Gewichtsabnahme eines ebenso konstruierten, aber statt mit Zuckerlösung und Hefe mit destilliertem Wasser und dem gleichen Hefequantum gefüllten Apparates; der Gewichtsverlust wird bei dem anderen Versuch in Abzug gebracht.

Man kann auch den Alkoholgehalt der vergorenen Flüssigkeit ermitteln und daraus den Traubenzuckergehalt der ursprünglichen Flüssigkeit berechnen. Gew.  $\frac{0}{10}$  Alkohol  $\times 2.06 =$  Traubenzucker.

Vgl. auch: M. Jodlbauer, Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie Bd. 38, 308; Ztschr. f. anal. Chem. 1889. 28, 625; König, d. Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 458.

Man glaubte früher, der Stärkezucker bestünde aus einer vergärbaren Zuckerart (Dextrose) und einer unvergärbaren Substanz (Dextrin). Diese auf das Verhalten des Stärkezuckers gegen Fehling'sche Lösung basierte Annahme, war eine irrige. Schmitt und Cobenzl (Berl. Ber. 1884. XVI, 1000) haben aus der unvergärbaren Substanz ein weisses, amorphes, hygroskopisches Pulver isoliert, das saure Reaktion besitzt, Fehling'sche Lösung leicht reduziert und durch Hydrolyse Glykose bildet, das Gallisin, dem sie die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$  gaben. Scheibler und Mittelmeier (Berl. Ber. 1891 XXIV, 301) indess, erhielten bei der gleichen Arbeitsweise eine Substanz, die Fehling'sche Lösung sehr leicht reduziert, aber nicht sauer reagiert. Nach ihnen ist das Gallisin kein einheitlicher Körper, sondern enthält einen Zucker von der Zusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , der sich aus zwei Glykoseresten zusammensetzt, von denen der eine (weil er Osazon bildet) noch eine unveränderte Aldehydgruppe enthalten muss. Dieser Zucker ist kein Zwischenprodukt zwischen den Bestandteilen der Stärke und der Glykose, sondern entsteht durch weitere Einwirkung von Säuren auf den durch Hydrolyse bereits gebildeten Traubenzucker. Das Gallisin ist wahrscheinlich identisch mit der Isomaltose von E. Fischer, wenigstens sind die Eigenschaften des aus Gallisin und aus Isomaltose erhaltenen

Osazons die gleichen. Man nimmt daher zur Zeit an, dass der Stärkezucker bestehe aus Dextrose, vielleicht Maltose, Isomaltose und Dextrin. Die Mengenverhältnisse der Einzelbestandteile konnten chemisch bislang nicht festgestellt werden.

Nessler und Barth (Landw. Vers. 1880, 207), ebenso A. Schmitz (Deutsche Zuckerind. 1880, No. 50) wollen eine gesundheitsschädliche Wirkung des Stärkezuckers nachgewiesen haben, von Mering (Dtsche. Viertelj. f. öffentl. Gesundheitspfl. 1882. 2. Heft) und Schmitt und Cobenzl (Berl. Ber. l. c.) konnten eine solche nicht nachweisen.

**3. Fruchtzucker, Invertzucker.** Unter dieser Bezeichnung kommt seit einigen Jahren ein Präparat in Form eines gelblichen Sirups in den Handel (Zuckerfabrik Maingau in Hattersheim b. Frankfurt), das aus einer Mischung von Invertzucker und Rohrzucker besteht.<sup>1)</sup> Dasselbe wird zur Weinverbesserung empfohlen, dient aber wohl auch zur Fälschung von Honig.

#### 4. Sirupe (Obstkraut, Rübenkraut).

Als Sirupe werden bezeichnet: die bei der Rohrzuckerfabrikation zurückgebliebene Mutterlauge (Melassesirup), der Stärkezuckersirup, endlich aus Obst, Möhren, Rüben (besonders in Norddeutschland) durch einfaches Auspressen und Eindampfen des Saftes gewonnene Sirupe (Obstkraut, Rübenkraut, Möhrenkraut etc.).

König<sup>2)</sup> giebt folgende mittlere prozentische Zusammensetzung reiner Sirupe bezw. Obstkräute an:

	Wasser	Frucht- zucker	Rohr- zucker	N	Apfel- säure	Nicht- zucker <sup>3)</sup>
Obstkraut	34.88	52.94	2.77	0.200	2.264	5.23
Rübenkraut	28.01	17.85	43.63	0.727	1.409	5.30
Möhrenkraut	31.19	40.30	12.64	0.612	2.363	7.60
Malzkraut	24.50	Maltose 50.77	—	0.516	1.227	22.13

<sup>1)</sup> Ein vom Verf. analysiertes Produkt enthielt 39.7% Invertzucker und 33.5% Rohrzucker.

<sup>2)</sup> König, l. c. I. 760 und 1048.

<sup>3)</sup> = Differenz der Summe (Wasser + Zucker + Säure + Asche) von 100.

	Asche	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Drehung im Halbschattenapparat in Lösung 1:10
Obstkraut	1.92	0.160	0.96	0.139	0.070	— 4.45°
Rübenkraut	3.80	0.419	1.49	0.104	0.201	+ 5.36°
Möhrenkraut	5.85	0.481	2.18	0.296	0.123	+ 0.45°
Malzkraut	1.37	0.718	0.22	0.104	0.232	+ 19.50°

Verfälscht ist besonders das teure<sup>1)</sup> Obstkraut durch Zusatz billigerer Sirupe. (Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut, von Stärkesirup zu Rüben- und Obstkraut.)

Verunreinigt können die Sirupe sein durch Kupfersalze (von den verwendeten Gefäßen), durch schwefligsauren Kalk, der den festen Obstgelees zum Aufhellen zugegeben wird.

#### Untersuchung der Sirupe.<sup>2)</sup>

a) Wassergehalt; Trocknen mit Sand.

b) Mineralbestandteile. Verwendung von 25 gr; Lösen der Asche in Salzsäure und Auffüllen auf 250 ccm; in je 50 ccm wird Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali bestimmt.

c) Optisches Verhalten. 10 gr Sirup werden in ca. 80 ccm Wasser gelöst, mit 10—20 ccm Bleiessig versetzt, auf 110 ccm gebracht und im 220 mm-rohr polarisiert. Vgl. C. H. Wolf, Rep. anal. Chem. 1882, 343. — A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1888, 700. — Kyll, Chem. Ztg. 1889, 66.

d) Bestimmung der Zuckerarten. 10 gr Sirup werden in 1 l Wasser gelöst, filtriert, von dem Filtrat 25 ccm zur Dextrosebestimmung nach Allihn (30 ccm Kupferlösung, 30 ccm Seignettesalzlösung, 60 ccm Wasser) benutzt. Tabelle III am Schluss.

Weiter werden 100 ccm der filtrierten Lösung mit 10 Tropfen HCl 30 Min. im Wasserbade erwärmt (invertiert),

<sup>1)</sup> 1 kgr Obstkraut kostet 70—80, 1 kgr Rübenkraut 30—40 Pf.

<sup>2)</sup> J. König u. M. Wesener, Ztschr. f. anal. Chem. 1889, 404.

nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt und zur Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl benutzt. Tabelle IV am Schluss. Der mehr gefundene Zucker wird auf Rohrzucker berechnet.

Über event. Bestimmung des Dextrins siehe unter „Stärkezucker“.

e) Bestimmung der Säure. 100 oder 200 ccm der obigen Lösung (1:10) werden unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali titriert und die Säure als Apfelsäure berechnet.

1 ccm  $\frac{1}{10}$  N. Alkali = 0.0067 gr. Apfelsäure.

f) Bestimmung des Stickstoffs. 3—5 gr Sirup werden in einem dünnen Glascylinderchen abgewogen, in einen Zersetzungskolben gegeben und zur N-bestimmung nach Kjeldahl verwendet.

g) Kupfersalze werden qualitativ durch Eintauchen eines blanken Messers (24 Stunden lang) nachgewiesen; quantitative Bestimmung in bekannter Weise.

h) Schweflige Säure wird durch Destillation der wässrigen Lösung unter Zusatz von Phosphorsäure im  $\text{CO}_2$ -strom und Auffangen des Destillats in verdünnter Jodlösung nachgewiesen und bestimmt.

Für die Beurteilung ist vor allem das optische Verhalten wichtig, ferner der Gehalt an Dextrose und an Rohrzucker. Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung (Dextrose), vermehrt den Gehalt an Rohrzucker, N,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Zusatz von Stärkesirup und Maltose zu Obstkraut bewirkt Umkehrung der Links- in Rechtsdrehung, ebenso bei Zusatz zu Rübenkraut (hier noch gleichzeitige Erhöhung des direkt reduzierenden Zuckers).

Reines Obstkraut dreht im Laurent'schen Halbschattenapparat mindestens  $-4^\circ$ , Rübenkraut mindestens  $+5^\circ$ .

Obstkraut enthält 46.80—57.80% Fruchtzucker und 0—6.52% Rohrzucker, Rübenkraut enthält 13.67—22.64% Fruchtzucker und 37.76—51.09% Rohrzucker, bezw. invertierbaren Zucker. Obstkraut enthält 0.159—0.241% N, Rübenkraut 0.517—0.921% N.

**5. Honig.**

Honig, Bienenhonig ist der aromatische zuckerreiche Saft, der von den Bienen aus verschiedenen Blüten gesammelt, im Körper derselben verarbeitet und in den Waben wieder abgelagert wird.

Die Hauptbestandteile des Honigs sind: Traubenzucker (Dextrose), Fruchtzucker (Lävulose), Rohrzucker.

Sieben fand 34.71% Dextrose, 39.24% Lävulose, 1.08% Rohrzucker, 5.02% Nichtzucker, 19.98% Wasser.

Der Honig enthält fast stets Ameisensäure, auch Milch- und Apfelsäure. Je nach seiner Abstammung und Gewinnung besitzt er verschiedene Farbe, verschiedenen Geschmack und Geruch (Linden-, Haide-, Coniferenhonig etc.). Jungfernhonig nennt man den freiwillig aus den Waben ausgeflossenen, Schleuderhonig den mittels Centrifugieren gewonnenen Honig. Sommerhonig ist meist dunkler als Frühjahrshonig. Bei längerem Stehen wird echter Honig fast stets körnig, doch auch unechter Honig zeigte diese Eigenschaft.

**Untersuchung des Honigs.**

a) Spezifisches Gewicht. Eine Lösung von 1 Teil Honig in 2 Gewichtsteilen Wasser soll nach W. Lenz<sup>1)</sup> ein spez. Gewicht nicht unter 1.111 zeigen (sonst ist Wasserzusatz anzunehmen).

b) Wassergehalt. Trocknen mit ausgeglühtem Seesand. Der Wassergehalt übersteigt 25—30% nicht.

c) Asche. Trocknen von 10—20 gr, langsames Verbrennen und Verbrennen. Auslaugen mit Wasser. Ein 0.3% übersteigender Aschengehalt rechtfertigt den Verdacht auf Zusatz von Stärkesirup, Melasse, welche reich sind an Chlor- natrium und Kalksalzen.

d) Optisches Verhalten. Siehe: R. Bensemann, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, 117; C. Amthor u. Stern, Ztschr. f. angew. Chem. 1889, 575; C. Amthor, Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. 1887, 61; E. v. Raumer, Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. 1890, 33; W. Mader, Beiträge z. Kenntnis reiner Honigsorten. Diss. Erlangen, 1890.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1884, 613.

Nach Mader werden 15 gr Honig in 100 ccm Wasser gelöst, 50 ccm dieser Lösung mit 10% Thonerdehydrat (frisch gefällt, nicht zu dickflüssig und völlig alkalifrei) versetzt, sofort filtriert und nach 24 Stunden polarisiert (200mm-rohr). Rechtsdrehung lässt Stärkesirup vermuten.

Weitere Anhaltspunkte können die Polarisation des invertierten und vergorenen Honigs geben, die ebenfalls auszuführen sind.

e) Bestimmung des Zuckers (nach Mader). 15 gr Honig werden in 100 ccm Wasser gelöst.

α) Von dieser Lösung werden 20 ccm = 3 gr Honig auf 250 ccm aufgefüllt und in dieser der Invertzucker nach Meissl bestimmt:

25 ccm Kupferlösung und 25 ccm Seignettesalzlösung werden mit 25 ccm der Zuckerlösung gemischt. Das Gemisch wird auf 100 ccm ergänzt und 2 Min. lang im Sieden unterhalten. Tabelle IV am Schluss.

β) Weitere 20 ccm der Lösung 15:100 werden mit 195 ccm Wasser und 5 ccm HCl (1.125 spez. Gew.) 30 Min. bei 60° C. erhitzt, invertiert. Neutralisieren mit kohlenensaurem Natron und Auffüllen nach dem Erkalten auf 250 ccm. Die Lösung wird filtriert und in derselben wieder die Zuckerbestimmung wie oben vorgenommen. Das Plus an Zucker ist auf Rohrzucker umzurechnen durch Multiplikation mit 0.95.

γ) Das von der Gesamtinvertzuckerbestimmung (β) herführende Filtrat wird, jedoch bevor dasselbe durch das öftere Auswaschen des Kupferoxyduls allzusehr verdünnt ist, zu einer abermaligen Inversion (Dextrinverzuckerung) benutzt. Nach Neutralisation der alkalischen Kupferlösung mit Salzsäure werden noch 5% konzentrierte Salzsäure zugesetzt und 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Dann wird mit Natriumkarbonat neutralisiert (wobei sich meistens sofort erkennen lässt, ob sich reduzierender Zucker gebildet hat), zu 250 ccm aufgefüllt und 50 oder 100 ccm zur Zuckerbestimmung benutzt. Der aus der erhaltenen Kupfermenge berechnete Zucker entspricht bei reinem Honig dem Gallisin.

Bei selbst wenig überschüssiger Säure und Stehenlassen (etwa über Nacht) wird das Gallisin zerstört; es muss daher diese Bestimmung sofort ausgeführt werden.

Mader schlägt vor, das Filtrat mit 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub> konz. HCl 2 Stunden im kochenden Wasserbade zu erhitzen, wobei das Gallisin soweit zerstört werden dürfte, dass bei Gegenwart von Stärke-zucker-dextrinen gute Resultate erhalten werden könnten.

Die Methode Sieben's zum Nachweis von Stärke-zucker im Honig siehe Ztschr. d. Vereins f. Rüben-zucker-industrie 1884, 837; König, d. Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe p. 468.

f) Bestimmung von Dextrose und Lävulose. S. König, d. Unters. landw. . . Stoffe 464.

g) Stickstoffbestimmung. 5—10 gr Honig werden nach Kjeldahl behandelt.

h) Säuregehalt. Verdünnte Honiglösungen 3—5 gr. in ca. 100 ccm H<sub>2</sub>O werden unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali titriert und die Säure auf Ameisensäure berechnet. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali = 0.0046 gr Ameisensäure.

i) Pollen und Wachs. Man löst 20 gr Honig in Wasser und filtriert durch ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet und wiegt. Der Rückstand wird der mikroskopischen Untersuchung unterstellt. Auch Mehl und mineralische Beimengungen würden sich bei der Lösung in Wasser bemerklich machen.

k) Die bei der dialytischen Untersuchungs-methode des Honigs (nach Hänle) bis jetzt gewonnenen Erfahrungen sind nicht geeignet, dieselbe für die Beurteilung des Honigs maassgebend erscheinen zu lassen.<sup>1)</sup>

Siehe auch: Vereinbarungen des Ver. schweizer. anal. Chem. Chem. Ztg. 1893, 1523.

### Pflanzenfette, Speiseöle<sup>2)</sup>.

1. **Olivensöl**, Oleum Olivarum. Dasselbe wird aus

<sup>1)</sup> Resolution d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. auf ihrer 12. Jahresvers. in Lindau, 1893.

<sup>2)</sup> R. Benedikt, Analyse der Fette u. Wachsarten. Berl. 1892.

dem Fruchtfleische des Ölbaums (*Olea europae*) gewonnen. Als Speiseöle werden nur die feinsten Sorten (Jungferföl, Provencer- und Aixieröl) verwendet; diese Öle sind farblos bis goldgelb (je nach der Reife der Oliven, der Art des Einsammelns etc.).

Spezifisches Gewicht, Verseifungszahl, Jodzahl etc. siehe Tabelle p. 248/249.

Verfälschungen des Olivenöls kommen vor mit Sesamöl, Rüböl, Mohnöl, Kottonöl und Arachisöl.

Ist das spezifische Gewicht eines hellen Olivenöls höher als 0.917, so ist Verfälschung mit Sesam-, Kotton- oder Mohnöl wahrscheinlich. Die zur Fälschung gebrauchten Öle haben alle eine höhere Jodzahl als das Olivenöl.

Nach R. Benedikt (l. c. 336) prüft man auf die zur Verfälschung des Olivenöls gebrauchten Öle nach folgenden Methoden:

a) Rübölzusatz wird erkannt an der Jodzahl, dem Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, der niederen Verseifungszahl.

b) Sesamöl wird erkannt durch das spezifische Gewicht, die Jodzahl, die Baudouin'sche Probe: Man übergießt  $\frac{1}{2}$ —1 dgr Zucker mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.18 = 23° Bé. und schüttelt mit dem doppelten Volum Öl. Sesamöl giebt Rotfärbung, nach dem Absitzen ist die wässerige Schicht rot gefärbt<sup>1)</sup>; die Probe nach Crace-Calvert: Schüttelt man mit Sesamöl gefälschtes Olivenöl mit  $\frac{1}{5}$  seines Volumens Salpeterschwefelsäure (gleiche Volumina Schwefelsäure von 1.845 spezifisches Gewicht und Salpetersäure von 1.33 spezifisches Gewicht) so tritt Grünfärbung ein.

c) Kottonöl: Spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt der freien Fettsäuren und deren Löslichkeitsverhältnisse, Jodzahl, das Verhalten bei der Probe nach Livache<sup>2)</sup> (Aufnahmevermögen für Sauerstoff): Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol

<sup>1)</sup> Vergl. Benedikt l. c. 345 und Ztschr. angew. Chem. 1892, 509.

<sup>2)</sup> Monit. scient. 1885; Benedikt l. c. 289.

und zuletzt mit Äther aus und trocknet denselben im Vakuum. — Von dem so hergestellten Bleipulver breitet man etwa 1 gr auf einem grösseren Uhrglase aus, lässt nun 0.6—0.8 gr Öl aus einer Pipette so auftropfen, dass jeder Tropfen für sich allein bleibt, wiegt und stellt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume auf. Bei trocknenden Ölen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nussöl, Sonnenblumenöl) beginnt die Gewichtszunahme meist nach ca. 18 Stunden und ist in 3 Tagen beendet, bei nicht trocknenden Ölen (Olivenöl, Rüböle, Kottonöl, Sesamöl, Arachisöl etc.) beginnt sie meist erst nach 4—5 Tagen; die Salpetersäureprobe: Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.37 mit dem gleichen Volum Öl geschüttelt, bringt in kottonöhlhaltigen Gemischen kaffeebraune Färbung hervor; die Becchi'sche, Labiche's und Welmann'sche Probe und die Reaktion auf Phytosterin. Siehe bei „Schweinefett“.

d) Arachisöl<sup>1)</sup>: erhöhte Jodzahl, Gehalt an Arachinsäure, welche erst bei 75° schmilzt (Renard<sup>2)</sup>, Souchère<sup>3)</sup>.

e) Mohnöl: erhöhtes spezifisches Gewicht und erhöhte Jodzahl, Reaktion von Behrens: Mischt man 10 gr der Probe mit 10 gr Salpeterschwefelsäure (1:1), so färbt sich Mohnöl ziegelrot; Mohnöl gehört zu den trocknenden Ölen.

Im Handel kommen unter dem Namen „Malagaöl“ mit Grünspan gefärbte Olivenöle vor. (Cailletet; Ztschr. f. anal. Chem. 18, 628).

2. **Mohnöl**, *Ol. Papaveris*. Dasselbe wird aus dem Samen des Mohnes, *Papaver somniferum*, gewonnen. Spezifisches Gewicht, Schmelz- und Erstarrungspunkt, Jodzahl etc. siehe p. 248/249. Mohnöl wird selten und dann meist mit Sesamöl verfälscht. Bei der Behrens'schen Probe (s. oben) färbt sich Sesamöl grasgrün; Sesamöl erniedrigt die Jodzahl.

3. **Buchenkernöl**, **Bucheckernöl**, *Ol. fagi silvaticae*. Dasselbe wird gewonnen aus der Frucht der Rotbuche, *fagus silvatica*. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle p. 248/249. Speise- und Brennöl.

<sup>1)</sup> Nut-sweet-oil = Gemenge v. Olivenöl u. Erdnuss-(Arachis-)öl.

<sup>2)</sup> Ztschr. analyt. Chem. XII, 231.

<sup>3)</sup> Siehe Benedikt, l. c. 349.

4. **Erdnussöl, Arachisöl**, *Ol. Arachidis*. Wird aus dem Samen der Erdnuss (*Arachis hypogaea*) gewonnen. Die 1. kalte Pressung dient als Speiseöl, die 2. als Brennöl, die 3. (warme) zur Seifenfabrikation. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle p. 248/249. Es wird verfälscht mit Mohnöl (spezifisches Gewicht und Jodzahl) Sesamöl (Baudouin'sche Probe) und Kottonöl (Schmelzpunkt der Fettsäuren etc.).

5. **Sesamöl**, *Ol. Sesami*. Es wird aus den Samen von *Sesamum orientale* L. und *indicum* L. gewonnen. Nach Bishop und Peter<sup>1)</sup> ist es stark rechts drehend. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle p. 248/249.

Verfälscht wird es mit Arachisöl (Isolierung der Arachinsäure). Für Sesamöl charakteristisch sind die Reaktionen von Baudouin, Crace-Calvert u. a.<sup>2)</sup>.

6. **Sonnenblumenöl**, *Ol. Helianthi annui*. Es wird gewonnen aus dem Samen der Sonnenblume (*Helianthus annuus*). Spezifisches Gewicht etc. s. Tab. p. 248/249.

7. **Baumwollsamensöl, Kottonöl**, *Ol. Gossypii*. Wird aus dem Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (*Gossypium*) gewonnen. Das rohe Öl ist rubinrot bis schwarz, das gereinigte ist rötlichgelb. Mit Kalilauge behandelt werden die oberen mit der Luft in Berührung kommenden Schichten erst blau, dann violett, dann schwach gelb, die Lauge trennt sich mit dunklerer Farbe. Mit konz. Schwefelsäure wird das rohe Öl lebhaft rot gefärbt. Das raffinierte Öl ist strohgelb, hat nussartigen Geschmack und ist wegen der Behandlung mit Alkalien meist nahezu säurefrei. Spezifisches Gewicht etc. s. Tab. p. 248/249.

Über die Verwendung des Kottonöls siehe Grimshaw, *Ztschr. f. angew. Chem.* 1889, 225.

Über die Reaktionen desselben und Nachweis (besonders in Schweinefett) siehe unter „Schweinefett“.

Es wird zuweilen mit Schmierölen verfälscht.

<sup>1)</sup> *Ztschr. f. chem. Industrie* 1887, 294; *Chem. Ztg.* 1887. Rep. 267; Benedikt l. c. 280.

<sup>2)</sup> Benedikt, 346.

8. **Kokosöl, Kokosnussöl, Kokosbutter**, Ol. Cocois. Das Kokosnussfett ist das Fett der Fruchtkerne (Koprah) von *Cocos nucifera*.

Es hat einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Triglyceriden der Myristinsäure und Laurinsäure, enthält ferner Palmitin, etwas Triolein und die Triglyceride der Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure, daher seine hohe Verseifungszahl. Von 2 T. 90<sup>o</sup>/<sub>o</sub>igem Alkohol wird es schon bei 60<sup>o</sup> vollkommen gelöst. Kokosfett wird zuweilen zur Fälschung von Kunstbutter benutzt.

Unter der Bezeichnung „Mannheimer Kokosbutter, feinste Pflanzenbutter, Laktine, Vegetaline“ etc. kommen Speisefette im Handel vor, die ausschliesslich aus Kokosbutter oder Palmkernöl bereitet sind.

Die Kokosbutter wird aus der zerkleinerten Samenschale (Koprah) entweder durch Auspressen oder durch Extraktion mit Äther, Benzin und anderen Lösungsmitteln gewonnen. Das Rohfett wird sehr leicht ranzig und ist dann ungeniessbar. Um dasselbe als Nahrungsmittel verwendbar zu machen, haben Jeserich und Meinert das Fett mit überhitztem Wasserdampf behandelt und zur Verseifung etwa vorhandener freier Säuren 0.25<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Magnesia zugesetzt. Das Fett wurde schliesslich sorgfältig mit Wasser gewaschen.

Dieses Reinigungsverfahren scheint nach König nur wenig benutzt zu werden; dagegen wird in der Kokosnussbutterfabrik von P. Müller und Söhne in Mannheim nach einer von Dr. Schlink in Ludwigshafen ausgearbeiteten, jedoch geheimgehaltenen Methode eine grosse Menge Kokosbutter hergestellt, welche fast völlig neutral ist und als Speisefett vielfach Verwendung findet.

Nach Fresenius enthält die Mannheimer Kokosnussbutter: 0.02<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Wasser, 99.97<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Fett und 0.001<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Salze; die Ranzigkeit betrug nach König 0.05<sup>o</sup>.

Jodzahl etc. siehe Tabelle pag. 248/249.

Die Untersuchung dieses Fettes wird wie bei „Butter“ ausgeführt.

9. **Kakaobutter, Kakaool**. Dieses Fett wird aus dem Samen des Kakaobaumes, *Theobroma Cacao* gewonnen.

	Spez. Gew. bei 15° C.	Natürliches Fett.		Fettsäuren		Hegner'sche Zahl %
		Schmelzpunkt C. °	Erstarrungspunkt C. °	Schmelzpunkt C. °	Erstarrungspunkt C. °	
<b>I. Trocknende Öle.</b>						
Leinöl	0.930—0.935	—16	—20	11—17	13.3	—
Mohnöl	0.924—0.937	—	—18	20.5	16.5	95.38
Hanföl	0.925—0.931	—	—27.5	19.0	15.0	—
Nussöl	0.925—0.926	—	—27.5	20.0	16.0	—
Sonnenblumenöl	0.924—0.926	—	—16	23.0	17.0	—
<b>II. Nichttrock. Öle.</b>						
Olivenöl	0.909—0.917 <sup>1)</sup>	—	—6	23.0—33.0	17.5—22	95.5—96
Mandelöl	0.917—0.920	—	—25	7.0—18.0	5.0	96.2
Aprikosenöl	0.915—0.919	—	—14	4.5	0.0	—
Rüböl	0.9112—0.9175	—	—2.0—10.0	18—22	12.2	95.1
Sesamöl	0.923—0.924	—	—5	24.5—31.5	22.3	95.86
Erdnuss (Arachis)öl	0.916—0.920	—	—3	27.0—35.0	23.8	95.86
Baumwollsamensöl	0.922—0.930	—	—1	38.2	35.5	95.5—96
Ricinussöl	0.960—0.964	—	—17	13.0	3.0	—
Bucheckernöl	0.9205—0.9225	—	—17.5	24.0	17.0	95.16
<b>III. Thrane.</b>						
Dorschleberthran	0.923—0.930	—	0	51—52	—	—
Japan. Leberthran	0.908	—	—	50.0—51.0	—	—
Robbenthran	0.925	—	—	57.5	—	—
<b>IV. Feste Pflanzenf.</b>						
Palmöl	0.945	27—42.5	—	47.7	42.5	95.6
Palmkernöl	0.952	25—26	20.5	—	—	—
Kokosöl	0.925	24.0	22—23	24.6	19.0	—
Kokosnussbutter	0.9245	25—26	—	—	—	88.2
Kakaobutter	0.945—0.952	32.0—33.5	23	48.0—49.0	51.0	94.6
Muskatbutter	0.990—0.995	45—51	41.8	42.5	40.0	—
Malabartalg	0.915	36.5	30.5	56.6	54.8	—
Japanwachs	0.975—0.980	50.4	40.5	—	—	—
<b>V. Feste tier. Fette.</b>						
Kuhbutter	0.936—0.946 <sup>2)</sup>	31—31.5	19—20	38.0	35.8	87.5
Margarin	0.907—0.909	32—35	20—22	—	—	94—95
Rindstalg	0.952—0.953	42.5—49.0	37.0	45.0	43.5—45.0	96.0
Hammeltalg	0.937—0.960	46.5—47.4	32—36	45—46	—	95.5
Schweinefett	0.931—0.932	26—31	26	35.0	34.0	96.15
Knochenfett	0.914—0.926	21—22	15	30.0	28.0	—
Wollschweissfett	0.973	42.1	40.0	—	—	—

<sup>1)</sup> Geringere Sorten haben ein spezifisches Gewicht von 0.920—0.925.

<sup>2)</sup> Bei 100° C. ist das spez. Gew. des Kuhbutterfettes = 0.865—0.868; des Rindsfettes = 0.861; des Margarin = 0.859—0.860.

des Rinds

tsäuren	Erstar- rungspunkt C. °	Helmer'- sche Zahl. %	Köttstörfer'- sche Zahl. mgr KOH pro 1 gr Fett	Hübl'sche Jodzahl		Reichert- Meissl'sche Zahl. Flücht. Fetts. pr. 5gr Fett. ccm $\frac{1}{10}$ Norm. Alk.
				Fett	Fettsäuren	
	13.3	—	189—195	148.1—181.0	154.0—184.0	0.2—0.9
	16.5	95.38	192.8—194.6	134.0—138.0	—	0.2
	15.0	—	193.1	143	122.2—125.2	—
	16.0	—	196.0	143	—	—
	17.0	—	—	133.3	—	—
17.5—22	95.5—96.2	191.8—196.0	78.5—84.0	86.1	0.6	
5.0	96.2	195.4	97.5—99.0	—	—	
0.0	—	192.9	100	—	—	
12.2	95.1	178.7	97.0—105.0	96.3—99.0	0.5—0.8	
22.3	95.86	187.0—191.5	103.0—109.0	108.9—111.4	0.1—0.7	
23.8	95.86	190.0—197.0	91.0—105.0	95.5—96.9	0.4	
35.5	95.5—96.3	191.0—196.0	111.0—115.7	111—111.4	0.5	
3.0	—	181.0—182.0	84.4	86.6—88.3	—	
17.0	95.16	196.25	104.4	—	—	
—	—	171—189	127—129	—	0.1—0.3	
—	—	—	120	—	—	
—	—	178	127	—	—	
42.5	95.6	202	51.5—52.4	—	0.32—1.0	
—	—	247.6	13.4—13.6	3.6—4.7	3.5—4.3	
19.0	—	257.3—268.4	8.9—9.4	8.4—8.8	5.6—7.4	
—	88.2	255.0—271.0	7.9—10.4	—	7.0	
51.0	94.6	192.0—202.0	34.0—51.0	—	—	
40.0	—	—	31.0	—	—	
54.8	—	191.9	—	—	—	
—	—	222.4	4.2	—	—	
35.8	87.5	220.5—232.0	26.0—35.1	—	20.5—34.0	
—	94—95.5	192.0—199.8	48.0—63.8	—	0.1—0.9	
43.5—45.0	96.0	195.5—200.0	40.0—44.0	—	0.5	
—	95.5	—	—	—	—	
34.0	96.15	194.6—195.8	48—62	—	0.3—0.9	
28.0	—	190.9	68.0	57.4	—	
—	—	169.8	36.0	—	—	

0.920—0.925;  
0.865—0.868;

des Rindstalg = 0.860—0.861; des Hammeltalg = 0.858—0.860; des Schweine-

Es ist gelblichweiss und von angenehmem Geschmack und Geruch. Neben Stearin, Palmitin und Laurin enthält es das Glycerid der Arachinsäure, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, keine Theobrominsäure (Graf<sup>1</sup>); der Säuregrad frischer Kakaobutter beträgt 0.6—2.5 (Verbrauch von 0.6—2.5 cem Norm. Alkali für 100 gr). Kakaobutter ist in 90%igem Alkohol unlöslich, löst sich aber in 5 T. kochenden absoluten Alkohols (Unterschied von Kokosbutter).

Fälschungsmittel der Kakaobutter sind: Nierenfett (Talg), Wachs, Stearinsäure, Paraffin, Kokosfett.

Nachweis der Fälschungsmittel: Die Verseifungszahl wird durch Zusätze von Wachs und Paraffin erniedrigt, durch Zusatz von Kokosfett erhöht; durch Kokosöl wird die Jodzahl erniedrigt; Stearinsäure erhöht die Säurezahl.

Weitere Proben auf Reinheit sind die Ätherprobe von Björklund<sup>2</sup>) und die Anilinprobe von Hager<sup>3</sup>) (Siehe Benedikt l. c. 382).

### III. Die Genussmittel.

Der Mensch geniesst neben und mit den Nahrungstoffen noch eine grosse Anzahl Stoffe, welche die Speisen wohlschmeckend und geniessbar machen, einen direkten Einfluss auf die Stoffzersetzen im Körper aber nicht ausüben und auch zur Erhaltung des stofflichen Bestandes desselben nicht beitragen. Es sind die Würz- oder Genussmittel, denen die wichtige Aufgabe zufällt, die Nahrungstoffe, geschmacklose Mischungen von Eiweiss, Fett, Stärkemehl, Wasser und Mineralbestandteilen, zu einer geniessbaren Nahrung zu machen. Die Genussmittel üben vor allem eine Wirkung auf das Nervensystem aus, infolgedessen die Verdauungsthätigkeit angeregt wird; das Kraftgefühl wird gehoben, Müdigkeit und Unmut werden verscheuht.

Die schmeckenden und wohlriechenden Substanzen be-

<sup>1</sup>) Arch. f. Pharm. 1888. 26, 830.

<sup>2</sup>) Ztschr. f. anal. Chem. 3, 233; vgl. Filsinger, Ztschr. f. anal. Chem. 19, 247.

<sup>3</sup>) Ztschr. f. anal. Chem. 19, 246.

reiten zunächst angenehme Empfindungen für unsere Geschmacks- und Geruchsorgane; sie wirken auf die Schleimhäute ein und befördern die Absonderung des Speichels und Magensaftes. Andere Genussmittel (besonders die alkoholischen und alkaloidhaltigen) bringen erst nach der Aufnahme in das Blut Wirkungen auf das Nervensystem hervor, infolgedessen die Stimmung, das Kraftgefühl, die Leistungsfähigkeit gehoben werden. Die Alkaloide wirken auf die Herzthätigkeit und beschleunigen die Blutzirkulation: auch das Hunger- und Durstgefühl wird durch Zufuhr einiger Genussstoffe mit Erfolg, wenn auch nur auf kurze Zeit, ertragen. Die Genussmittel erscheinen daher nicht als Luxusstoffe, sondern sie sind in der menschlichen Kost ebenso unentbehrlich, wie die Nährstoffe. Auffallend ist die Erscheinung, dass die Genussmittel in einer gewissen Abwechslung geboten werden müssen, sonst treten statt der angenehmen Empfindungen unangenehme auf. Wie endlich die Genussmittel in mässigen Gaben einen wohlthätigen Einfluss ausüben, so können dieselben in grossen und häufig wiederholten Gaben die Verdauungsthätigkeit hemmen, das Nervensystem — das gilt besonders von dem übermässigen Genuss der Alkoholika — zerrütten und den Körper in höchstem Grade schädigen.

In Nachstehendem sind die Genussmittel in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Würzen: Gewürze, Kochsalz, Essig<sup>1)</sup>.
2. Alkoholische Getränke: Bier, Wein, Spiritus (Liköre).
3. Alkaloidhaltige Genussmittel: Kaffee, Thee, Kakao.

### 1. Gewürze.

Als solche bezeichnet man Pflanzenstoffe, welche Bestandteile enthalten, die geeignet sind, den Speisen einen angenehmen Geschmack zu verleihen oder einen günstigen Einfluss auf die Verdauungsthätigkeit auszuüben.

In den meisten Gewürzen sind spezifische Stoffe enthalten, welche diese Wirkung hervorbringen: so im Pfeffer

<sup>1)</sup> Über die Würzen als Konservierungsmittel siehe a. a. O.

das Piperin, in den Nelken das Nelkenöl, in der Vanille das Vanillin, im Senf das Senföl u. s. w.

Der Rahmen des Buches gestattet es nicht, die einzelnen Gewürze hier vollständig zu besprechen: speziell muss bezüglich der mikroskopischen Untersuchung auf andere vorzügliche Spezialwerke verwiesen werden. Siehe die Literatur p. 189.

Nachstehend sind in erster Linie die chemischen Methoden der Untersuchung behandelt, einige Winke für die mikroskopische Prüfung gegeben, und dann die Anforderungen, welche wir an die Gewürze als Handelsware zu stellen haben, aufgeführt, letztere nach den Beschlüssen der Vereinigungen der bayerischen, österreichischen und schweizerischen Chemiker.

Die Untersuchung der Gewürze zerfällt in eine mikroskopische und eine chemische; die erstere ist die wichtigere und stets auszuführen.

Die mikroskopische Prüfung erstreckt sich sowohl auf die ganzen wie die gemahlene Gewürze; im Handel kommen auch künstliche ganze Gewürze (Pfeffer, Nelken etc.) vor.

Bei der mikroskopischen Untersuchung müssen die staubfeinen Teile zunächst von den gröberen mittels eines entsprechenden Siebes getrennt worden. Von den gröberen Teilen sind, soweit möglich, mikroskopische Schnitte anzufertigen und zu prüfen. Mindestens sechs einzelne Proben sind dem Materiale zu entnehmen und der Untersuchung zu unterstellen.

Die Anfertigung von Dauerpräparaten (womöglich Mikrophotographien) bei verfälschten oder nicht als marktfähig befundenen Waren ist zum Zwecke der Verwendung als *corpus delicti* dringend notwendig.

Beimengungen, die sich aus der Gewinnungsweise ergeben, sind nicht zu beanstanden, so lange ihre Mengen ein gewisses Maass (siehe bei den einzelnen Gewürzen) nicht überschreiten.

Geringe Beimengungen vereinzelter Stärkekörner des verschiedenartigsten Ursprungs bei den gemahlene Gewürzen beeinträchtigen noch nicht die Marktfähigkeit der be-

treffenden Ware. Safran, dem vereinzelte Gewebselemente vom Griffel, den Blättern der Blüte oder anderen Teilen der Safranblüte beigemischt sind, ist noch als marktfähig zu bezeichnen, nicht zu beanstanden.

Die beobachtete Beimengung kleiner Mengen Gewebsteile von Nelkenstielen bei Nelken lässt die Ware ebenfalls noch als marktfähig erscheinen.

Als „rein“ kann nur das Gewürz bezeichnet werden, dessen mikroskopische Untersuchung die völlige Abwesenheit fremder Beimengungen, und dessen chemische Prüfung keine abnormen Verhältnisse (zu hohen Aschegehalt, Extraktion der wirksamen Bestandteile etc.) ergeben hat.

T. F. Hanausek<sup>1)</sup> bringt die verschiedenen Arten der Verfälschungen in folgende drei Gruppen:

1. Verwendung giftiger (verdorbener) Stoffe, die einen direkten Einfluss auf das menschliche Leben ausüben;

2. teilweiser oder vollständiger Ersatz durch für den betreffenden Zweck wertlose Körper;

3. teilweiser oder vollständiger Ersatz durch Stoffe desselben Charakters (derselben Abstammung), aber von quantitativ und qualitativ geringerem Werte.

Zum Zwecke der mikroskopischen Prüfung werden die Gewürzpulver in Wasser, am besten bei 300—400facher Vergrößerung, betrachtet; bei Benutzung von Aufhellungsmitteln (Chloralhydrat etc.) kann auch schwächere Vergrößerung benutzt werden. Bei grober Mahlung kann man das Material selbst feiner pulvern oder durch chemische Reagentien, Kochen mit verd. Natronlauge, Auswaschen und Aufkochen in Glycerinessigsäure (2 Vol. Glycerin + 1 Vol. 60procentiger Essigsäure), für die Beobachtung zugänglicher machen.

#### Allgemeine chemische Methoden der Untersuchung.

1. Wassergehalt. Derselbe ist meistens mit der Verflüchtigung ätherischer Öle und sonstiger flüchtiger Stoffe verbunden, die genaue Bestimmung desselben daher nicht möglich.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Nahr. Unters., Hyg. u. Warenk. 1891, 233.

2. Asche und in Salzsäure (10%) Unlösliches (Sand) in bekannter Weise.<sup>1)</sup> Manchmal thut ein Schlämmprozess gute Dienste. Einzelne Bestandteile der Asche werden nach bekannter Methode bestimmt. Berechnung auf lufttrockne Substanz (Vgl. 1).

3. Ätherisches Öl. Ca. 10 gr Gewürz werden in einen Kolben (von ca. 250 ccm Inhalt) gewogen, dessen Stopfen doppelt durchbohrt ist; durch die eine Öffnung des Stopfens geht ein mit einem Wasserdestillationskolben in Verbindung stehendes, bis auf den Boden des die Substanz enthaltenden Kölbchens gehendes, gebogenes Glasrohr; die andre Öffnung enthält ein im Winkel von etwa 130° gebogenes Glasrohr, das mit einem kleinen, fast senkrecht stehenden Liebig'schen Kühler verbunden ist. Zu der Substanz in dem Kölbchen giebt man etwa 10 ccm Wasser, lässt (vielleicht über Nacht) aufquellen und leitet nun so lange Wasserdampf durch, als noch ätherisches Öl übergeht. Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz, giebt in einen Schütteltrichter, und schüttelt viermal mit Äther aus; den Äther lässt man an der Luft verdunsten und trocknet das Öl im evacuierten Exsickator über Schwefelsäure.

4. Alkohol- bezw. Ätherextrakt. Die Extraktbestimmung nach der sog. direkten Methode (Wägung des Extraktes) ist nicht anwendbar, da beim Trocknen desselben Verluste an ätherischem Öl etc. entstehen. Daher wird der Extraktgehalt aus dem Gewichtsverluste des angewendeten Gewürzpulvers berechnet.

5. Bestimmung der Holzfaser (nach Henneberg und Stohmann, sog. Weender-Verfahren; Modifikation von Fr. Holdefleiss.<sup>2)</sup> In den engen, konisch auslaufenden Hals eines birnenförmigen Gefässes von etwa 250 bis 280 ccm Inhalt bringt man ein Bündel ausgeglühten, langfaserigen Asbest, den man mit dem Munde fest in die Spitze ansaugt; in dieses Gefäss werden 3 gr der lufttrocknen Substanz eingefüllt und 200 ccm einer kochenden Flüssig-

<sup>1)</sup> Die Bestimmung der Asche und des in HCl unlöslichen Antheils der Asche sind in jedem Gewürze vorzunehmen, die übrigen Bestimmungen je nach dem Ausfall der mikroskopischen Prüfung etc.

<sup>2)</sup> Landw. Jahrbücher 1877. Suppl. Heft 103.

keit darauf gegossen, die 50 ccm einer 5prozentigen Schwefelsäure enthält; das Gefäss wird mit einem Tuche dicht umwickelt, um Wärmeausstrahlung zu verhindern und hierauf durch ein Glasrohr, das bis auf den Boden geht, Dampf eingeleitet, der in einem Wasserdestillationskolben entwickelt wird. Nach genau  $\frac{1}{2}$  Stunde wird das Kochen (Einleiten von Dampf) unterbrochen und die kochendheisse Flüssigkeit unter Zuhilfenahme einer gut wirkenden Luftpumpe in das unter der Birne befindliche Gefäss abgesaugt. Diese Operation wird zweimal mit heissem Wasser wiederholt; darauf wird mit 1.25prozentiger Kalilauge gekocht und dann wieder mit heissem Wasser zweimal nachgewaschen. Schliesslich wird der Birnenrückstand 2—3mal mit Alkohol und Äther gewaschen und in der Birne getrocknet. Die trockne Masse bringt man in eine Platinschale, trocknet nochmals bei 100—105°, lässt erkalten und wägt. Hierauf wird geglüht, erkalten gelassen und wieder gewogen. Die Differenz (1. Wägung — 2. Wägung) ergibt das Gewicht der Holzfasern in 3 gr.

So erhält man die aschefreie Holzfaser; will man die proteinfreie Holzfaser kennen, so stellt man in gleicher Weise eine zweite Holzfaser her, ermittelt in derselben den N-gehalt nach Kjeldahl, multipliziert diesen mit 6.25 und bringt diese Menge in Abzug.

Fettreiche Substanzen müssen vorher grösstenteils entfettet werden (Extrahieren mit heissem Alkohol in der Birne); stärkereiche Substanzen behandelt man vor Anwendung der Säure mit Alkalien und Malzaufguss (100 gr Malz werden mit 1 l Wasser ausgezogen; vom Filtrat 300 ccm mit 30 gr Substanz, die mit 400 ccm Wasser vorher zu Kleister verkokt war, bei 60° C. bis zum Verschwinden der Stärke digeriert und vom Rückstand ein aliquoter Teil weiter mit Schwefelsäure und Kalilauge wie oben behandelt).

6. Bestimmung der Stärke. Um die Bestandteile der Gewürze, welche nicht Stärke sind, aber durch Inversion Stärke liefern, möglichst unschädlich zu machen, verfährt E. v. Raumer<sup>1)</sup> wie folgt: 5 gr Gewürz werden mit

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 455.

200 ccm destillirten Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler gekocht (Verkleisterung der Stärke); die Masse wird auf  $65^{\circ}$  abgekühlt, mit einer entsprechenden Menge reiner, zuckerfreier Diastaselösung nach Lintner versetzt und 4 bis 5 Stunden auf  $65^{\circ}$  erwärmt; der so behandelten Masse werden 25 ccm Bleiessig zugesetzt und das Ganze auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt. Unter öfterem Schütteln lässt man 1 Stunde stehen und filtriert dann 200 ccm ab. In diesem Filtrat wird durch Zusatz von konz. Lösung von doppelt-kohlensaurem Kali das Blei gefällt, auf 250 ccm wieder aufgefüllt und 200 ccm abfiltriert; das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, 20 ccm einer 25prozentigen Salzsäure zugegeben, und  $2\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Auf diese Weise ist alle vorhandene Stärke invertiert, alle färbenden und sonstwie hinderlichen Substanzen sind beseitigt. Zuckerbestimmung in bekannter Weise.<sup>1)</sup>

7. Bestimmung des Stickstoffs. Nach Kjeldahl.

#### Spezielle Untersuchung einiger Gewürze.

1. **Pfeffer.** Unter schwarzem Pfeffer verstehen wir die getrocknete reife, unter weissem Pfeffer die getrocknete, unreife, von dem äusseren Teile ihrer Fruchtschale befreite Frucht von *Piper nigrum* L. Je schwerer, härter und dunkler die Körner, desto wertvoller sind sie; schlechte, leichte Ware schwimmt auf Wasser, gute sinkt unter; der geringeren, leichten Sorte sind ausserdem oft die Abfälle von der Herstellung des weissen Pfeffers (Pfefferschalen, Sand etc.) beigemischt. Solche Sorten müssen vor dem Mahlen gesiebt werden.

Verfälschung des gemahlene Pfeffers: Zusatz von Pfefferabfällen, Mehl von Cerealien und Leguminosen, gepulvertem Brot, Sägemehl, Nusschalen, gepulverten Olivenkernen, Ölkuchen von Palmkernen, Erdnuss, Leinsamen und Raps, Wachholderbeeren, Paradieskörner etc.

<sup>1)</sup> Andere Methoden siehe König, d. Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 231.

Mikroskopische Prüfung: Dem Pfeffer beigemengte Mehle werden an den Stärkekörnern erkannt; Sägemehl verräth seine Anwesenheit durch die charakteristischen Tracheiden und Gefässe; auf Nusschalen deuten farblose Steinzellen; Olivenkerne haben gleichfalls farblose Steinzellen, das Fruchtfleisch der Olive färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelorange; Palmkernmehl ist durch die grossen, derbwandigen Endospermzellen der Palmkerne ausgezeichnet; Erdnussmehl wird leicht an den charakteristischen Oberhautzellen erkannt; Leinölkuchen an den braunen Pigmenttafeln, den Faserzellen mit den sie kreuzenden zarten Querzellen, dem dickwandigen Endosperm, den glasigen Kutikularplättchen; Rapskuchen an der charakteristischen Pallisadenschicht der Samenschale; Wachholderbeeren an den tafelförmigen Zellen der Oberhaut, dem dünnwandigen, grosslückigen Parenchym der Fruchthaut wie an den langgestreckten, dickwandigen Zellen der Samenhaut; auch der mikroskopische Nachweis von Paradieskörnern ist unschwer zu führen.

Chemische Untersuchung: Ausser der Bestimmung der Asche und des in Salzsäure Unlöslichen sind event. zu bestimmen: die Menge der Holzfaser, die Menge der reduzierenden Zucker liefernden Substanz (bei Anwesenheit von Palmkernmehl), die Menge der N-substanz (bei Anwesenheit von Olivenkernen, welche nur 1.2% N-substanz enthalten, wogegen Pfeffer 10—13.7% N-substanz enthält). Event. ist die Bestimmung des Alkohol- oder Ätherextraktes, vielleicht auch eine Piperinbestimmung vorzunehmen.

Die Piperinbestimmung wird wie folgt ausgeführt: ca. 5 gr des Gewürzpulvers werden mit dem doppelten Gewicht an gelöschtem Kalk und mit einer genügenden Menge Wasser zu einem Brei angerührt, eine Viertelstunde gekocht und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die trockne Masse wird im Soxhlet'schen Apparat mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug verdunstet.

Beurteilung. Der Maximalgehalt an Asche beträgt für schwarzen Pfeffer 6.5%, für weissen Pfeffer 3.5%; der Maximalgehalt an in HCl Unlöslichem für schwarzen Pfeffer 2.0%, für weissen Pfeffer 1.0%. Siehe auch H. Röttger,

Kritische Studien über d. chem. Beurteilungsmethoden der Pfefferfrucht etc. Diss. Erlangen (Arch. Hyg.); E. v. Raumer, üb. d. Gehalt der Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose u. Stärke etc. Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 453. Th. Weigle, Unters. üb. d. Zusammensetzung des Pfeffers. Ber. d. Pharm. Gesellschaft 1893. III, 210.

**2. Nelken, Gewürznelken.** Unter Gewürznelken versteht man die vollkommen entwickelten, getrockneten und von ihrem ätherischen Öl noch nicht befreiten Blütenknospen von *Caryophyllus aromaticus* L.

Verfälschung: Zusatz von entölten Nelken, Nelkenstielen, Mehl, Brodrinde, Eichenrinde, Sandelholz, Piment etc.

Mikroskopische Untersuchung: Beigemengte Nelkenstiele verraten sich sofort durch ihre Steinzellen und Treppengefäße, Piment durch seine Steinzellen und charakteristischen Stärkekörner; Nelken enthalten kein Stärkemehl; Sandelholz fällt sofort durch seine Farbe auf.

Bei der chemischen Prüfung ist event. eine Bestimmung des ätherischen Öles auszuführen.

Beurteilung. Ganze Nelken sollen unversehrt sein, aus Kelch und Köpfchen bestehen, tiefbraune Farbe besitzen und beim Drücken mit dem Fingernagel soll sich Öl ausscheiden. Nelkenpulver darf im Maxim. 7% Asche enthalten, wovon höchstens 1% in Salzsäure unlöslich sein darf; der Gehalt an ätherischem Öl soll im Min. 12% betragen; der Gehalt an Nelkenstielen darf 5% nicht übersteigen.

H. Röttger, üb. Gewürznelken etc. Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chem. Regensburg 1892.

**3. Piment, Nelkenpfeffer** ist die getrocknete, nicht völlig reife Frucht von *Pimenta offic.* Lindl (auch von *Pimenta acris* Wright, kleiner mexikanischer Piment).

Höchster Aschengehalt 6.0%; höchster Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem 0.5%.

Mikroskopische Prüfung: Bei derselben ist Rücksicht zu nehmen auf Sandelholz, Nelkenstiele, Wallnusschalen etc. Die Steinzellen des Piment sind fast immer farblos und gleichmässig verdickt, die der Nelkenstiele sind einseitig verdickt und (in Wasser untersucht) gelb gefärbt.

4. **Zimmt.** Die getrocknete, von der Oberhaut, bezw. dem Periderm, mehr oder weniger entblösste, ihres ätherischen Öles noch nicht beraubte Rinde verschiedener Cinnamomumarten (*C. Ceylanicum* Breyne und *C. Cassia* Blume).

Aschengehalt im Max. 5.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; in Salzsäure unlöslich höchstens 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; der Gehalt an ätherischem Öl soll nicht unter 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen.

Die mikroskopische Prüfung lässt eine Verfälschung mit Holz leicht erkennen (Gefässe). Beimischung von Mehlen ist an den Stärkekörnern zu ersehen; Mandelkleie ist durch die grossen braunen Schilferzellen gekennzeichnet.

5. **Paprika.** Die reifen Früchte mehrerer *Capsicum*-arten, bes. *Capsicum annuum* L. Das Paprikapulver besteht aus den von dem Samen mehr oder weniger befreiten Früchten.

Aschengehalt im Max. 5.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; in HCl unlöslich im Max. 0.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Alkoholextrakt im Min. 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Die mikroskopische Prüfung hat Rücksicht zu nehmen auf Mehl, Mandelkleie, Raps- und Leinkuchen, Curcuma, Sägemehl etc. Paprika enthält nur sehr wenig feinkörnige Stärke; sämtliche Elemente der Fruchtschalen enthalten rotgefärbte Öltröpfchen.

Als Fälschung wurden auch Ziegelmehl und Minium beobachtet; Paprika soll zuweilen mit Theerfarben aufgefarbt werden.

6. **Safran.** Die getrockneten, ihres Farbstoffes und ätherischen Öles noch nicht beraubten Narben von *Crocus sativus* Smith. Asche im Max. 8.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; in HCl unlösliche Asche im Max. 0.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Fälschungen des Safrans: Beimischung von (meist gefärbten) Griffeln; Wiederauffärben von extrahiertem Safran mit fremdartigen Farbstoffen (Theerfarben: *Aurantia*, *Martiusgelb*, *Corallin*, *Dinitrokresolkali*, *Fuchsin* etc., mit den Farbstoffen der *Calendula*, des *Carthamus* und des *Campêcheholzes*); Anfeuchten des Safrans mit Honig, Sirup, Öl, Glycerin, Gelatine, und Beschwerden durch Aufstreuen von Mineralstoffen (*Gips*, *Schwerspath*, *Kreide*, *Kochsalz*, *Ammonitrat* etc.); Zusatz von dem Safran ähnlichen oder ähnlich

gemachten Pflanzenteilen (zerschnittenen Blüten des Granatbaumes, der Pfingstrose, Blüten von Calendula und Saflor, Wickenkeimlinge, Maisnarben. Schnittlauchwürzelchen, Grasblätter etc.). Im gepulverten Safran finden sich ausserdem gefärbtes Mehl, Curcuma, Sandel etc.

**Mikroskopische Prüfung:** Man betrachtet Proben in Paraffinöl (gleichmässige Färbung der Fragmente), in konz. Schwefelsäure (blaue Strömchen des Safrans) und in Chloralhydrat; Betrachtung der mit Wasser ausgezogenen Probe; Saflor, Curcuma, Mehl, Calendula, Sandelholz werden nicht unschwer erkannt.

Für die Erkennung fremder Farbstoffe ist die Kapillaranalyse nach Goppelsröder wertvoll.

M. Kronfeld, Geschichte des Safrans u. seiner Kultur in Europa, nebst Ulr. Petrark's Anleitung zum Safranbau, und einem Anhang: Die Safranfälschungen von T. F. Hanausek. Wien, 1893. —

E. Vinassa. Untersuchungen von Safran und sog. Safransurrogaten. Arch. f. Pharm. 1892. 231, 353. —

G. Kuntze. Chem. pharmakognostische Studien über die Safransorten des Handels. Inaug. Diss. Erlangen 1886.

**7. Muskatnüsse.** Samenkerne von *Myristica fragrans* Houthuyn. Verdorbene Nüsse, Nüsse aus Thon, Mehl etc. Asche im Max. 5.0 %; in HCl unlöslich im Max. 0.5 %.

Muskatnüsse kommen meist nur ungemahlen im Handel vor.

**8. Macis (Muskatblüte);** der Samenmantel (arillus) der Muskatnuss; Fälschung mit *Bombaymacis*, Mehl, gemahlenem Zwieback, Curcuma etc.; Aschengehalt in Max. 2.5 % (bayr. Vereinb.), 1.0 % (schweizer. Vereinb.) in Salzsäure unlöslich im Max. 0.5 %.

Setzt man zu dem alkoholischen Auszuge der zu prüfenden Macis wenig Kaliumchromat, so färbt sich die Flüssigkeit bei Gegenwart von *Bombaymacis* blutrot, während der Auszug der echten (Banda-) Macis, auch der dunklen, sich bezügl. der Farbe kaum ändert und erst nach einiger Zeit etwas dunkler wird. Der Niederschlag in letzterem bleibt aber gelb, während der anfangs gelbe Niederschlag

bei Gegenwart von *Bombaymaceis* rot wird. — Vergl. Waage, Pharm. Ctrlh. 1892. 33, 372. —

F. Held. Zur chemischen Charakteristik des Samenanfels der *Myristica*arten, speziell der sog. *Bombaymaceis*. Inaug. Diss. Erlangen 1893.

9. **Ingwer**; das getrocknete, geschälte oder ungeschälte Rhizom von *Zingiber off. Roscoe* (*Zingiberaceae*). Asche im Max. 8.0 %; in Salzs. unlöslich im Max. 3.0 %.

Beimengungen von Stärke oder Mehl werden auf den ersten Blick erkannt. Der sog. „gelbe Ingwer“ ist *Curcuma*, Gilbwurzel, das Rhizom von *Curcuma longa* L. (*Zingiberaceae*).

10. **Senf**, Mehl des Senfsamens (*Sinapis nigra* und *S. alba* L.). Eingemachter Tafelsenf ist aus dem Senfmehl mit Essig (Gewürz, Zucker und Salz) hergestellt; der charakteristische Bestandteil des Senfes ist das aus dem Kaliummyronat entstehende Senföl, welches aus dem durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ermittelten Gesamtschwefelgehalt (von welchem der auf Sulfate treffende S abgezogen wird) durch Multiplikation mit 2.72 berechnet wird. Asche des Senfmehls in max. 5.0 %; Gehalt an Senföl = 1—2 %.

Die mikroskopische Prüfung des Senfmehls hat Rücksicht zu nehmen auf Beimengung von *Curcuma*, (Stärke), Leinkuchen (charakteristische Faserschicht und Pigmentzellen), Rapskuchen (kaum zu erkennen). Senf ist stärkefrei.

11. **Anis**, Früchte von *Pimpinella Anisum*; derselbe soll manchmal die giftigen Früchte von *Conium maculatum* enthalten. (Zerreiben mit Natronlauge, Geruch nach Mäuseharn). Asche in max. 10.0 %; in HCl unlöslich in max. 2.0 %.

12. **Kümmel**, Früchte von *Carum Carvi*. Asche in max. 8.5 %; in HCl unlöslich bis 2.0 %.

13. **Fenchel**, Früchte von *Foeniculum offic.* Asche in max. 10.0 %; in HCl unlöslich bis 2.0 %.

**Matta** ist eine von Österreich aus in den Handel kommende pulverige Masse, die aus verschiedenen minderwertigen und wertlosen Substanzen (getrocknete Birnen, Kleien, Hirse, brandige Gerste, Schwerspat, Bleichromat etc.) besteht und in verschiedenen Farben hergestellt wird. Die

Matta dient zur Fälschung gepulverter Gewürze; es werden Pfeffer-, Piment-, Cassia- etc. Matta unterschieden. Siehe Hilger's Vierteljschr. 1886. I, 53; 1887. II, 55 u. 57.

Über die Beurteilung der Gewürzfälschungen vom hygienischen Standpunkte aus sagt K. B. Lehmann<sup>1)</sup>: „Ist auch bisher selten eine Gesundheitsgefährdung von solchen Manipulationen nachgewiesen, so wird doch einmal die physiologische Wirkung der Gewürze — die eine wichtige Rolle in unserem Ernährungshaushalte spielen — wesentlich herabgeschwächt, eventuell sogar verändert (z. B. bei Ersatz von Pfeffer durch paprikahaltiges Mehl). Zweitens ist jeden Augenblick die Möglichkeit vorhanden, dass auch schädliche Surrogate von der wenig wählerischen Industrie verwendet werden, wofür Dinitrokresolkalium, Bleichromat, brandige Getreidekörner jetzt schon als Beispiele angeführt werden können. Endlich ist es ekelhaft, statt reiner Gewürze Schmutz aller Art zu geniessen.“

Hilger's Vierteljahrsschrift enthält zahlreiche Referate über Gewürze und Gewürzfälschungen, auf welche wir hier nur verweisen können.

Auf den Ankauf gemahlener Gewürze sollte man soviel wie möglich verzichten.

## 2. Kochsalz, Chlornatrium.

Das Kochsalz des Handels enthält neben hygroskopischem und chemisch gebundenem Wasser eine geringe Menge Salze, die nicht Chlornatrium sind. J. König<sup>2)</sup> fand in Kochsalz verschiedener Herkunft bis zu 2.5 % anderweitige Salze (Chlormagnesium, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsulfat), bis zu 3.06 % hygroskopisches und bis 3.1 % gebundenes Wasser.

Die chemische Untersuchung von Kochsalz beschränkt sich — Verunreinigungen und Fälschungen kommen kaum vor — auf a) die Bestimmung des Wassers (langsames Erwärmen, Erhitzen bis zur schwachen Rotglut);

<sup>1)</sup> Lehmann, die Methoden der praktischen Hygiene. Wiesbaden 1890.

<sup>2)</sup> J. König, d. menschl. Nahr.- u. Gen. Mittel II, 1137.

b) die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes. 20—25 gr Salz werden in heissem Wasser gelöst, der unlösliche Rückstand durch ein getrocknetes, gewogenes Filter abfiltriert, getrocknet und gewogen. In dem Rückstand kann man nach Behandeln mit Salzsäure Kalk, Eisenoxyd etc. bestimmen;

c) die Bestimmung des Chlors durch Titration mit Silberlösung.

Schwefelsäure, Kalk, Magnesia werden nach bekannten Regeln quantitativ bestimmt.

Natron kann man so bestimmen, dass man 50 ccm des Filtrats (von b) mit  $\frac{1}{2}$  ccm reiner konz.  $H_2SO_4$  verdampft, die erhaltenen Sulfate glüht und wiegt, von dem Gewichte die gefundenen schwefelsauren Salze des Kalks und der Magnesia abzieht und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0.437 den Gehalt an Natron ( $Na_2O$ ) berechnet. Das Kochsalz ist in der Nahrung des Menschen unentbehrlich, es ist ein Nährsalz<sup>1)</sup>; andererseits ist es das all-gemeinste Würzmittel und übt auf die Verdauungsthätigkeit einen wesentlich günstigen Einfluss aus.

### 3. Essig.

**Litteratur:** Bersch, d. Essigfabrikation. Wien b. Hartleben. — Bronner, Lehrb. d. Essigfabrikation. Braunschweig, 1876. — Pasteur, d. Essig, seine Fabrikation u. Krankheiten. Übersetzt von Borgmann. 1878. — Leuchs, d. Essigfabrikation.

Der Essig ist eine 3—4  $\frac{0}{10}$ ige Essigsäure, welche durch Oxydation von Äthylalkohol gewonnen wird. Diese Oxydation wird in der Technik durch die sog. Essiggärung bewirkt, bei welcher die Essigbakterien (die Essigmutter, *Mycoderma aceti*) die Übertragung des Sauerstoffs bewerkstelligen. Verdünnte alkoholische Flüssigkeiten (Branntwein, Wein, Obstwein, Bier etc.) — der Alkoholgehalt darf nicht unter 2 Vol.  $\frac{0}{10}$  und nicht über 12 Vol.  $\frac{0}{10}$  betragen — werden mit etwas Essig und dem Ferment versetzt und bei günstiger Temperatur (18—35° C.) an der Luft stehen

<sup>1)</sup> Vgl. Voit, *Physiol. des allgem. Stoffwechsels* 363.

gelassen. Direktes Sonnenlicht verhindert die Bildung und das Wachstum von *Mycoderma aceti* (M. Ginedi<sup>1)</sup>.

Seit 1823 wird in Deutschland vielfach das von Schützenbach erfundene Verfahren der „Schnellessigfabrikation“ angewendet.

Die sog. „Essigbilder“ sind Holzfässer von 1–2 m Weite und 2–5 m Höhe mit zwei Siebböden und lose aufgesetztem, mit einer Öffnung versehenem Deckel. Der eine Siebboden befindet sich im oberen Teile des Fasses; durch die Löcher desselben hängen kurze Bindfäden (die durch einen Knoten festgehalten sind) herab, an welchen die oben aufgegonnene alkoholische Flüssigkeit langsam in den mittleren Raum des Fasses hinabtropft. Dieser Raum ist mit Buchenholzohelspännen gefüllt, welche dazu dienen, die Flüssigkeit mit Luft in Berührung zu bringen, zugleich auch Nährmaterial für den Essigpilz liefern. In diesem mittleren Teile des Fasses tritt die Luft durch in die Fasswand angebrachte, nach innen abwärts verlaufende Löcher; in dem oberen Siebboden befinden sich noch Glasröhren, welche der Luft Austritt nach oben gestatten. Der fertige Essig fließt durch den 2., im unteren Teile des Fasses befindlichen Siebboden ab. Gewöhnlich muss der Essig einige Male zurückgegossen werden; eine vollständige Oxydation des Alkohols ist jedoch nicht ratsam, da sonst der Essigpilz die Essigsäure weiter in Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Den Betrieb stören können die Essigale und die sog. Essigfliege.

Der Weinessig wird gewöhnlich in der Weise hergestellt, dass man ein Fass etwa zu  $\frac{1}{3}$  mit heissem starkem Essig füllt, nach etwa 8 Tagen Wein zugiebt und dies alle 8 Tage wiederholt. Das Fass hat in seinem oberen Teile zwei Öffnungen, welche für die Luftzirkulation dienen. Der an der Oberfläche gebildete Essig sinkt vermöge seines grösseren spezifischen Gewichtes zu Boden und bewirkt dadurch eine fortwährende Zirkulation. Nach etwa 4 Wochen

<sup>1)</sup> Le staz. speriment. agric. Ital. XVIII, 172.

kann man den ersten fertigen Essig ablassen und wieder Wein nachfüllen.

Holzessig wird durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen. Das Destillat, welches viele Verunreinigungen (Holzgeist, Aceton, brenzliche Öle) enthält, wird mit Soda neutralisiert, zur Trockene verdampft, der Rückstand auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Dadurch werden die organischen Beimengungen zerstört und essigsäures Natrium bleibt zurück, aus dem dann durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure abgeschieden wird. Diese wird durch nochmalige Destillation über chromsaures Kali gereinigt.

Essig steigert die Peristaltik und erzeugt leicht Diarrhöen; die Amylumverdauung und die Peptonisierung werden durch ihn verlangsamt, daher im Gebrauch desselben Mass zu halten ist<sup>1)</sup>.

Verunreinigt kann der Essig sein durch Metalle, die derselbe aus den Aufbewahrungsgefäßen oder den Abzapfhähnen aufgenommen hat, gefälscht durch Zusatz von Mineralsäuren oder organische Säuren, scharfe Pflanzenextrakte, schädliche Anilinfarbstoffe, durch Zumischen von minderwertigen Sorten (Essigsprit) zu besseren Sorten (Weinessig).

**Untersuchung des Essigs.** 1. Spezifisches Gewicht, Extrakt, und Asche wie bei Wein.

2. Säuregehalt. Derselbe wird bestimmt durch Titration von 10–20 ccm Essig mit Normalalkali unter Zusatz von Lakmus als Indikator oder bei stark gefärbten Essigproben unter Anwendung der sog. Tüpfelmethode. 1 ccm Normalalkali = 0.06 Essigsäurehydrat ( $C_2H_4O_2$ ) oder = 0.051 Essigsäureanhydrid.

Zur Umwandlung der so gefundenen Volumprocente in Gewichtsprocente dividiert man die für 100 ccm Essig gefundene Menge Essigsäurehydrat durch das spezifische Gewicht.

3. Freie Mineralsäuren. Behufs qualitativen Nachweises löst man 0.01 gr Methylviolett (B 2, No. 56 der Farben-

<sup>1)</sup> Uffelmann, Handb. d. Hyg. 237.

fabrik Bayer u. Co. in Elberfeld) in 100 ccm Wasser und setzt zu 20—25 ccm Essig, der auf 2 % Essigsäuregehalt verdünnt ist, 4—5 Tropfen dieser Lösung. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt Grünfärbung ein.

Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von Tropäolin 00 soll das Auftreten roter Wolken nach sich ziehen.

Dampft man 10 ccm Essig unter Zusatz einiger Körnchen Zucker in einer Porzellanschale ein, so tritt bei Anwesenheit von freier Schwefelsäure eine Schwärzung des Zuckers ein.

Freie Salzsäure weist man nach, indem man den Essig destilliert und im Destillat mit Silbernitratlösung prüft (auch quantitativ).

Auf Salpetersäure wird ebenfalls im Destillate mit Brucin oder Diphenylamin geprüft.

A. Hilger<sup>1)</sup> neutralisiert 20 ccm des fraglichen Essigs vollkommen mit Normalalkali (Tüpfelmethode); die neutralisierte Flüssigkeit wird bis auf den 10. Teil eingedampft, mit einigen Tropfen obiger Methylviolettlösung versetzt, bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser verdünnt und heiss mit Norm.  $H_2SO_4$  bis zum Farbenuntergange, der sehr scharf eintritt, versetzt. Die verbrauchten ccm Normal-schwefelsäure werden vom verbrauchten Normalalkali abgezogen, der Rest an Normalalkali auf die vorhandene Mineralsäure (Salz- oder Schwefelsäure berechnet).

1 ccm Normalalkali = 0.049  $H_2SO_4$  und 0.0365 HCl.

4. Fremde, freie organische Säuren.

Oxalsäure wird an dem auf Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak entstehenden Niederschlag erkannt. Der Niederschlag kann abfiltriert und gewogen werden. 1 CaO = 1.286 Oxalsäure. (Bei Gegenwart von Schwefelsäure fällt auch Gips aus). Zur Prüfung auf Weinsäure dampft man den Essig ein, extrahiert mit Alkohol und filtriert; ein durch Chlorcalcium entstehender Niederschlag wird auf Weinsäure weiter geprüft. Siehe bei „Wein“.

5. Nachweis von Metallen. Derselbe geschieht nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse.

<sup>1)</sup> Arch. f. Hyg. 1888, VIII, 448.

6. Scharfe Pflanzenstoffe. 100 ccm Essig werden mit Alkali genau neutralisiert und eingedampft; der mit Wasser (oder in Äther) aufgenommene Rückstand darf keinen bitteren Geschmack haben. Eventuell ist nach Dragendorff zu prüfen.

7. Prüfung auf Theerfarben. Siehe bei Wein.

8. Prüfung auf die Herstammung des Essigs. Ob ein Essig ein Holz-, Obst-, Wein- oder Spritessig ist, lässt sich nur in einigen Fällen entscheiden. Eventuellen Aufschluss können geben die Bestimmung von Alkohol, Aldehyd, Extrakt, Asche, Glycerin, Weinstein, Äpfelsäure. (Vergl. unter Wein).

Alkohol wird qualitativ nachgewiesen, indem man das Destillat des Essigs mit einigen Tropfen Jod in Jodkalium (1 T. J. auf 5—6 T.  $H_2O$ ) versetzt, verdünnte Kalilauge zufügt, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, dann in heisses Wasser stellt und erkalten lässt; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich Jodoform.

Bei der quantitativen Bestimmung des Alkohols muss der Essig (500 ccm) vor der Destillation genau neutralisiert werden; das Destillat wird noch einer 2. Destillation unterworfen und auf 100 ccm aufgefüllt. Bestimmung des spezifischen Gewichts, Alkoholtab. von Hehner, Division durch 5.

Prüfung auf Aldehyd siehe bei Spiritus.

Spritessig hat nur einen geringen Extrakt; Bier-, Wein- und Obstessige liefern mehr Extrakt, eine alkalisch reagierende Asche mit Kali und Phosphorsäure. Weinessige enthalten öfter Weinstein und Glycerin; Obstessige enthalten noch freie Äpfelsäure, Bieressige meistens Dextrin; Holzessige können an der eventuellen Gegenwart von Phenolen erkannt werden. Siehe H. Eckenroth, Zusammensetzung des echten Weinessigs. Pharm. Ztg. 34, 14; Hilger's Viertelj. 1889. IV, 88; ferner Weigmann, Unterscheidung des Weinessigs vom Spritessig. Rep. anal. Chem. 1886, 402; Hilger l. c. 1886. I, 265.

**Beurteilung des Essigs.** 1. Speiseessig soll mindestens 4% Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) enthalten.

2. Mineralsäuren und fremde organische Säuren enthaltende Essige sind als gefälscht zu beanstanden; Zusätze von scharfen Pflanzenextrakten sind zu beanstanden, ebenso die Anwesenheit von Schwermetallen.

3. Schwache Essige enthalten oft die sog. Essigälchen (*Anguillula ophila*), solche Essige sind als unappetitlich zu beanstanden.

4. Die Frage, ob Bier-, Wein-, Sprit- etc. Essig vorliegt, kann nicht immer mit Sicherheit beantwortet werden.

5. Zu beachten ist, dass die Speiseessige durchweg durch Verdünnen mit Brunnenwasser hergestellt werden, daher mehr oder weniger Salz- und Schwefelsäure in Form von Salzen enthalten.

### Die alkoholischen Genussmittel.

#### 1. Bier.

**Litteratur.** Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei 1877. — Leisser-Heiss, Die Bierbrauerei etc. Stuttgart 1892. — Moritz und Morris, Handb. d. Brauwissenschaft, bearbeitet von W. Windisch. Berlin 1893. — J. Bersch, Gärungschemie für Praktiker. (In 5 Abt.) — E. Bauer, Gärungstechnische Untersuchungsmethoden. — A. Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. — König, Chem. d. menschl. Nahrungsmittel. Artikel „Bier.“

Unter „Bier“ sind nur durch weinige Gärung ohne Destillation erzeugte und noch in einem gewissen Stadium der Nachgärung befindliche Getränke schlechthin aus Malz (Gerste), Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke dürfen nur unter anderen, sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. „Reisbier“ verkauft werden<sup>1)</sup>.

Von allen alkoholischen Getränken wird das Bier in den grössten Quantitäten genossen. Der Bierkonsum belief sich 1887—1889 pro Kopf der Bevölkerung in Deutschland auf 98.0 Lit., wogegen der Verzehr von Wein sich auf 6.44, der von Brantwein auf 4.64 Lit. pro Kopf und Jahr stellt.

<sup>1)</sup> Reichsgesetz, betr. d. Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. Mit Einleitung, Erläuterungen etc. v. A. Zinn. (2. Aufl. v. R. Haas) p. 121.

## A. Rohmaterialien.

### 1. Das Brauwasser.

Jedes gute Trinkwasser hat auch als tauglich zum Brauen und Mälzen zu gelten (Lintner).

Gutes Brauwasser soll nach Lintner<sup>1)</sup> in 100 000 T. nicht mehr enthalten als

50 Gew. T. Gesamtrückstand,

5 Gew. T. Chlor,

2—4 Gew. T. Salpetersäure (wenn das Wasser nur Spuren von Chlor und organischen Substanzen enthält),

8 Gew. T. Schwefelsäure (bei Abwesenheit von tierischen Stoffen und deren Umwandlungsprodukten).

Zur Oxydation der organischen Stoffe in 100 000 T. sollen nicht mehr als 0.2 T. Sauerstoff = 1.0 Kaliumpermanganat erforderlich sein. Der Härtegrad des Wassers soll 16—18 nicht übersteigen; bei vorwiegendem Gehalt von doppelkohlensaurem Kalk wird man noch 20—25<sup>o</sup> zugeben können; Magnesia soll nicht mehr als 4 Gew. T. in 100 000 T. enthalten sein.

Wässer, welche viel Kalk- und Magnesiakarbonate enthalten, verlangsamen und beeinträchtigen das Quellen und Keimen der Gerste; besonders nachteilig auf den Keimungsprozess wirken Calcium- und Magnesiumchlorid<sup>2)</sup>. Sehr weiches Wasser entzieht der Gerste zu viel Salze, deren Gegenwart in derselben auf den späteren Keimungsprozess und in der gärenden Würze von Bedeutung ist.

Das im Brauereibetrieb zu verwendende Wasser — besonders bei den Operationen, wo das Wasser nicht gekocht wird — muss möglichst frei sein von Mikroorganismen und organischen Stoffen, welche leicht Anlass zu Schimmel- und Fäulnisbildungen auf der Weichtenne geben.

Über den Einfluss des Gipsgehaltes eines Brauwassers sagt Lintner<sup>3)</sup>:

1. Die Extraktausbeute wird dadurch wesentlich ver-

<sup>1)</sup> Lintner, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1879, 62; 1880, 2.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. d. gesamte Brauwesen 1878, 33 u. 373; 1880, 7; 1881, 130.

<sup>3)</sup> Der Bierbrauer 1876, 241.

mindert; 2. der Gehalt der Würze an Proteoïden wird nicht beeinflusst; 3. der Phosphorsäuregehalt der Würze wird durch den Gipsgehalt des Wassers wesentlich vermindert; 4. der Aschengehalt wird nicht dem Gipsgehalt entsprechend vermehrt; 5. auch beim kalten Einmischen (Satzverfahren) wird bereits der Gips des Wassers zerlegt und phosphorsaurer Kalk ausgeschieden.

Andererseits befördert ein mässiger Gipsgehalt die Klärung der Würze und ist bei englischen Brauern beliebt.

## 2. Die Gerste.

Von den verschiedenen Gerstensorten hat für die Bierbereitung die zweizeilige Gerste (*hordeum distichum*) die grösste Bedeutung.

Eine gute Braugerste soll ein glänzendes Aussehen und weisse Farbe besitzen, gleichmässig reif, gleichwüchsig und völlig trocken sein; sie soll dünnhülsig sein und aus kurzen bauchigen Körnern bestehen; sie soll frei sein von beschädigten und missfarbigen Körnern, soll keinen dumpfen Geruch und keine Pilzbildungen zeigen; das Endosperm soll eine mehlig Beschaffenheit haben; vor allem aber muss ihr eine möglichst grosse Keimfähigkeit innewohnen. Die Gerste soll reich sein an Stärke, der Proteingehalt derselben soll aber nicht zu hoch sein.

Die Zusammensetzung der Gersten verschiedener Länder, selbst diejenige eines und desselben Landes ist eine wesentlich verschiedene. Deutsche Gerstensorten ergaben nach König<sup>1)</sup>: Wasser = 8.70—21.59 %; N-substanz = 16.70 bis 15.81 %; Fett = 0.80—3.08 %; N-freie Extraktstoffe = 59.35—72.14 %; Holzfaser = 3.31—9.63 %; Asche = 1.56—6.50 %.

Der Gehalt der Gerste an N-Substanz ist bei glasigen Körnern grösser als bei mehligem. Stickstoff- (Chilisalpeter-) und Phosphorsäuredüngung erhöhen den N-gehalt der Gerste; bei Braugersten ist aber ein niedriger N-gehalt erwünscht. Fr. Farsky<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass durch Beregnen der

<sup>1)</sup> König l. c. II, 467.

<sup>2)</sup> Woch. f. Brauerei III, 610.

Gerste sowohl die Eiweissstoffe als auch die Kohlehydrate Zersetzungen unterliegen, und die Löslichkeit der organischen Stoffe zunimmt.

König<sup>1)</sup> teilt folgende von M. Märker ausgeführten Analysen von normaler und beregneter Gerste mit:

Gerste	Amide	Eiweiss		Maltose	Dextrin	Stärke	
		lös.	unlös.			lös.	unlös.
normal	1.5 %	4.6	91.5	3.12	2.14	1.76	62.02
ausgew.	22.2	1.8	72.8	14.70	2.44	1.17	52.34

In der ausgewachsenen Gerste fand also eine Zunahme an Amidem und Maltose, eine Abnahme von unlöslichem Eiweiss und Stärke statt.

Die Proteïnsubstanzen der Gerste bestehen aus: Glutenkasein, Glutenfibrin, Mucedin und Albumin; die beiden letzteren sind in Wasser löslich (Mucedin schwerer), die beiden ersten in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Der Gehalt der Gerste an löslichen Eiweisskörpern liegt zwischen 3 und 8 %.

Die N-freien organischen Stoffe des Gerstenkornes bestehen der Hauptsache nach (60—67 %) aus Stärke, dann aus Dextrin und Zucker (Maltose). Nach König bestehen die im Mittel von 716 Proben gefundenen N-freien Extraktstoffe aus

In der lufttrockenen Substanz:	In der Trockensubstanz:		
Maltose	Dextrin	Stärke etc.	Maltose Dextrin Stärke etc.
1.51 %	6.39 %	59.09 %	1.76 % 7.43 % 67.75 %

Im Fett der Gerstenkörner hat Stellwaag<sup>2)</sup> 13.62 % freie Fettsäuren, 77.78 % Neutralfett, 4.24 % Lecithin und 6.08 % Cholesterin bzw. Phytosterin gefunden.

Die prozentische Zusammensetzung der Gerstenasche siehe pag. 191.

**Prüfung der Gerste.** a) Keimfähigkeit. Man feuchtet eine Anzahl Körner (100) an, lässt sie zwischen feuchtem

<sup>1)</sup> König l. c. II, 469.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. d. ges. Brauwesen. 1886.

Fließpapier oder auf feuchtem Sand einige Tage bei 15 bis 20 ° C. unter einer Glasglocke liegen und zählt dann die nicht gekeimten Körner ab. Es sind 300—400 Körner zu erproben. Von guter Gerste keimen 95 %; je gleichmässiger und rascher die Keimung erfolgt, desto besseres Malz steht zu erwarten. Unter Keimungsenergie versteht man die Anzahl Körner (auf 100 berechnet) welche in drei Tagen keimen, unter Keimfähigkeit die Anzahl der in fünf oder mehr Tagen gekeimten Körner.

b) Das Hektolitergewicht wird mittels eigener Wagen bestimmt. Ein Hektoliter mittelschwerer Gerste wiegt 65—67 kgr, schwere Gerste wiegt 68, 70, selten 75 kgr.

c) Wassergehalt. Trocknen bei 100 ° C.

d) Asche. Verbrennen der zur Trockensubstanz (Wassergehalt) verwendeten Portion.

e) Bestimmung des Stärkemehls<sup>1)</sup>. 3 gr der fein gemahlene Substanz werden in einem mindestens 150 ccm fassenden Fläschchen mit 100 ccm Wasser durch Einstellen in ein kochendes Wasserbad möglichst verkleistert, sodann wird das Fläschchen in den sog. Soxhlet'schen Dampftopf verbracht, in welchem durch 3—4 stündiges Erhitzen bei 3-Atmosphären die Stärke gelöst wird. Nachdem der Überdruck beseitigt ist, wird die Flasche herausgenommen und der Inhalt sofort (noch heiss) durch einen mit Asbest gefüllten Trichter abfiltriert und mit heissem Wasser gewaschen. (Prüfung des Rückstandes mit Jod). Das Filtrat wird auf 200 ccm aufgefüllt und mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. = 1.125) 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt (Überführung der Stärke in Dextrose). Man lässt dann erkalten, neutralisiert mit Natronlauge — die Flüssigkeit muss noch schwach sauer reagieren — und füllt auf 500 ccm auf. Zur Bestimmung des Zuckers verfährt man nun wie bei der Dextrosebestimmung nach Allihn: 60 ccm Fehling'sche Lösung, 60 ccm Wasser, 25 ccm Zuckerlösung werden 2 Minuten lang gekocht etc. Dextrose  $\times$  0.9 = Stärkemehl.

<sup>1)</sup> Wein, Tabellen z. quantitativen Bestim. der Zuckerarten. Stuttgart, 39.

Folgende Methode von Märker soll genauer sein:

3 gr fein gepulverter Substanz werden in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäß mit 50 ccm Wasser durch 20 Minuten andauerndes Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 gr Malzextrakt (100 gr Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbad bei 70° C. gehalten. Alsdann fügt man 5 ccm 1%iger Weinsäure hinzu, bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäß in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäß wieder in das 70° warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzextrakt; nach 20 Minuten ist alles Stärkemehl sicher gelöst; man spült den Inhalt in einen 250 ccm-Kolben, filtriert nach  $\frac{1}{4}$  Stunde ab und invertiert 200 ccm davon mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.125) wie oben. Bei der Zuckerbestimmung ist die in den zugesetzten 10 ccm Malzextrakt enthaltene Menge Kohlehydrate zu berücksichtigen.

Anstatt des Malzextraktes nimmt man, um sich eine Zuckerbestimmung zu ersparen, besser 0.05—0.1 gr der nach Lintner jun. bereiteten Diastase: Man extrahiert Grünmalz mit 20%igem Alkohol, versetzt das Filtrat mit dem zweifachen Volum absoluten Alkohols, filtriert die ausgeschiedene Diastase ab, wäscht sie mit Alkohol und Äther und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure.

f) Stickstoff. Nach Kjeldahl.

g) Bestimmung des Eiweissstickstoffes. Nach Stutzer<sup>1)</sup>. 1—2 gr Substanz übergießt man im Becherglase mit 100 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Essigsäure, lässt absetzen, filtriert mit der Vorsicht, dass von dem Ungelösten möglichst wenig auf das Filter kommt und wäscht das Filter mit Alkohol aus. Den im Becherglase befindlichen Rückstand erhitzt man mit 100 ccm Wasser zum Sieden, (stärkemehlreiche Substanzen 10 Minuten lang im

<sup>1)</sup> Journ. f. Landw. 1881, 473; Repert. anal. Ch. 1885, 162.  
Röttger, Nahrungsmittelchemie.

Wasserbad), setzt 10 ccm des unten näher beschriebenen Kupferoxydhydrates, das 0.3—0.4 gr Kupferoxyd enthält, hinzu, bringt nach dem Erkalten und Absetzen auf das bereits benutzte Filter, wäscht mit wenig Wasser aus, übergießt dann zweimal mit Alkohol, um schnelleres Trocknen bei 100° zu ermöglichen. Den getrockneten Niederschlag verbrennt man nach Kjeldahl. Gefundener N  $\times$  6.25 = Eiweiss.

Kupferoxydhydrat zur Eiweissbestimmung nach Stutzer:

100 gr  $\text{CuSO}_4$  werden mit 5 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 2.5 ccm Glycerin zugesetzt; dann fällt man das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit so viel verdünnter  $\text{NaOH}$ , dass die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, in einer Schale mit Wasser, das pro 1.5 gr Glycerin enthält, zerrieben und die letzten Spuren von Alkali durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren entfernt. Der zuletzt auf das Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit Wasser, dem 10% Glycerin zugemischt ist, verrieben, so dass er eine gleichmässige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet; in 10 ccm wird der Gehalt an  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  quantitativ bestimmt und das Ganze in gut verschliessbare Flaschen gebracht. Die Masse soll in 10 ccm 0.3—0.4 gr  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  enthalten.

h) Bestimmung der löslichen Eiweissverbindungen. Man bringt 20 gr gepulverte Substanz in eine Kochflasche, digeriert mit 200 ccm Wasser bei 50° C. im Wasserbad, giesst ab, digeriert noch zweimal in derselben Weise und kocht dann fünfmal unter Erneuerung des verdunstenden Wassers mit 200 ccm Wasser aus. Die sämtlichen Filtrate werden vereinigt und auf 2000 ccm gebracht. 1000 ccm werden anfangs in einer Platinschale, später in Zersetzungskölbchen konzentriert und nach Kjeldahl verbrannt.

Die Gesamtmenge der wasserlöslichen Stoffe erfährt man durch Abdampfen eines aliquoten Teiles obiger Lösung und Trocknen bei 100°, durch Glühen dieses Trockenrückstandes die löslichen Mineralbestandteile.

Delbrück maischt zur Bestimmung der löslichen Pro-

teinsub  
Wasser  
wärmt  
dem E  
der N  
i)  
soll di  
werden  
 $\text{CO}_2$ str  
in Jod  
k  
giebt

U  
fruchte  
einer  
I  
Hopfe  
enthal  
(Drüse  
I  
I

nach F  
Che  
nach J

W  
zu erw

a  
Wasse  
in de  
aus V  
Aufbe  
über,

teinsubstanzen 50 gr des feingemahlten Kornes mit wenig Wasser zu einem dicken Brei, verdünnt auf 500 ccm, erwärmt 4 Stunden bei 50° C. im Wasserbad und füllt nach dem Erkalten zu 1 l auf. In 50 ccm des Filtrates wird der N nach Kjeldahl bestimmt.

i) Geschwefelte Gerste. Das Schwefeln der Gerste soll die Keimfähigkeit um 10 % vermindern. 10 gr Gerste werden mit 250 ccm Wasser unter Phosphorsäurezusatz im CO<sub>2</sub>strom destilliert und die übergehende schweflige Säure in Jodlösung aufgefangen etc.

k) Über die Beschaffenheit des Mehlkörpers giebt das Farinatom Aufschluss.

### 3. Der Hopfen.

Unter „Hopfen“ versteht man die weiblichen, unfruchteten Blütendolden, Kätzchen, von *Humulus Lupulus* L., einer Urticacea.

Die für die Bierbereitung wirksamen Bestandteile des Hopfens sind hauptsächlich in dem Hopfenmehl (Lupulin) enthalten, welches sich in Form von gelblichen Kügelchen (Drüsen) an der Unterseite der Doldenblätter befindet.

Die Menge desselben schwankt zwischen 6 und 17 %.

Die Zusammensetzung desselben ist (König l. c. II, 831):

	Flücht. Öl	Hopfen- harz	Hopfen- bitter	Wachs	Gerb- säure	Sonstige Stoffe
nach Payer u. Chevalier	2.0	55.0	10.3	—	5.0	32.7
nach Joes	—	30.0	9.2	10.0	4.2	46.6

Von den spezifischen Bestandteilen des Hopfens sind zu erwähnen:

a) Das Hopfenöl, ein bei der Destillation mit dem Wasserdampf übergehendes aromatisches Öl, das vorwiegend in dem Hopfenmehl seinen Sitz hat und nach Personne aus Valerol und einem Kohlenwasserstoff besteht. Beim Aufbewahren des Hopfens geht das erstere in Valeriansäure über, das dem alten Hopfen den eigenartigen käsigen Ge-

ruch verleiht. Der Gehalt des Hopfens an Hopfenöl wird zu 0.15—0.5  $\frac{0}{100}$  angegeben.

b) Die Hopfenbittersäure, Lupulinsäure, ebenfalls vorwiegend im Hopfenmehl enthalten; sie geht wahrscheinlich durch Oxydation in ein Harz über. (Bungener.<sup>1)</sup>)

c) Hopfenharz, welches aus verschiedenen, starkbitter schmeckenden Harzen zusammengesetzt erscheint. Hayduck<sup>2)</sup> unterscheidet zwei in Petroläther leicht lösliche Weichharze, von denen das eine durch Bleiessig fällbar ist, und ein Hartharz, nicht fällbar durch Bleiessig, unlöslich in Petroläther.

d) Alkaloide mit narkotischen Eigenschaften (Lupulin, Cholin).

e) Das Asparagin. Nach H. Bungener<sup>3)</sup> besteht ca. 30  $\frac{0}{100}$  der löslichen N-Verbindungen aus dieser Substanz.

f) Die Hopfengerbsäure, welche aus der Bierwürze einen Teil der Eiweissstoffe fällt und auf das Bier konservierend einwirkt. Der Gerbstoffgehalt des Hopfens schwankt zwischen 1.38 und 5.13  $\frac{0}{100}$ .

Die Hopfen-Asche ist besonders reich an Kali (16.30 bis 51.60  $\frac{0}{100}$ ) und Phosphorsäure (9.20—22.60  $\frac{0}{100}$ ).

Die Menge der in heissem Wasser löslichen Bestandteile des Hopfens auf Trockensubstanz berechnet, beträgt nach C. Krauch 31.62  $\frac{0}{100}$ .

Der Zusatz von Hopfen zum Bier geschieht aus folgenden Gründen<sup>4)</sup>:

1. Der Hopfen verleiht dem Bier einen ausgesprochenen bitteren Geschmack und ein bestimmtes Aroma.

2. Der Hopfen klärt die Würze nicht nur durch Ausscheidung gewisser Eiweisskörper, sondern auch auf mechanischem Wege beim lebhaften Kochen der Hopfendolden in der Pfanne und durch Filtrieren der Würze über den Hopfen.

3. Das Bier wird infolge der antiseptischen Eigenschaften einiger Hopfenbestandteile konserviert.

4. Der Hopfen unterstützt die Sterilisation der Würze.

<sup>1)</sup> Bull. de la Soc. Chim. de Paris. 1886, Nr. 9.

<sup>2)</sup> Wochenschr. f. Br. 1888. V, 937; Hilgers's Vierteljahrschr. 1888. III, 421.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1885, 267.

<sup>4)</sup> Moritz u. Morris, Handb. d. Brauwissenschaft, 174.

**Beurteilung des Hopfens.** Der Hopfen muss vor allem mehlreich sein, frei von Schimmel und Mehlthau und muss einen aromatisch lieblichen Geruch besitzen. Der Gehalt an Hopfenmehl wie auch der Geruch werden am besten durch Zerreiben des Hopfens zwischen den Händen festgestellt. Die Farbe des Hopfens soll eine grünlichgelbe sein; hellgrüne Hopfen sind „unreif“ (im brautechnischen Sinne) und enthalten wenig Mehl; überreifer Hopfen ist leicht rot bis rotbraun gefärbt, er hat sein Mehl zum grossen Teil schon verloren (Insekten, Wind). Der Geschmack des Hopfens sei angenehm bitter, nicht rauh und kratzig, nicht sauer und fremdartig. Die Blätter des Hopfens sollen eng und fest aneinanderliegen; offene Zapfen sind unreif; beim Pressen in der Hand sollen sich die Zapfen zusammenballen (Harzreichtum).

Alten Hopfen erkennt man wie folgt: Die Farbe dunkelt nach und ist nach mehreren Jahren braun, das aromatische Öl verschwindet, daher alter Hopfen wenig und unangenehmen Geruch (Baldriansäure) besitzt. Die Blätter lösen sich leicht vom Stengel, das Lupulin wird dunkelrot bis rotbraun, die Zapfen haften nicht mehr aneinander, beim Zerreiben giebt er kein Harz an die Hand ab.

Die Lupulindrüsen vom frischen Hopfen sind (unter dem Mikroskop gesehen) glänzend und glatt und geben beim Drücken eine grünlichgelbe Substanz ab, die Drüsen von altem Hopfen sind zusammengeschrumpft und runzlich, ihr Inhalt dicker und dunkler.

Die **chemische Untersuchung des Hopfens** kann im allgemeinen wenig Auskunft über die Qualität desselben geben; sie erstreckt sich auf:

1. Wasserbestimmung; Trocknen im Vacuum über frischer konz. Schwefelsäure. Anwendung von Trockengläschen. Wassergehalt = 10—17<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

2. Asche; sie wird in der getrockneten Substanz bestimmt (6—10<sup>0</sup>/<sub>100</sub>).

3. Alkoholextrakt; ca. 10 gr ganze Dolden werden im Soxhlet'schen Apparat mit 90 prozentigem Alkohol

extrahiert, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen und aus der Differenz die in Alkohol gelösten Teile ermittelt. Nach König werden 10 gr Hopfen zweimal am Rückflusskühler 12 Stunden mit 150 ccm 85 prozentigem Alkohol gekocht und abfiltriert. Die beiden Filtrate werden vereinigt, eingedampft und bei 100° getrocknet und gewogen. Der Alkoholextrakt guten Hopfens schwankt zwischen 30—45 %.

4. Harzgehalt. Differenz zwischen Alkohol- und Wassereextrakt.

5. Schweflige Säure. 10 gr Hopfen werden mittels einer Scheere zerschnitten, im Kolben mit etwa 200 ccm Wasser übergossen und nach Zusatz von etwas Phosphorsäure im CO<sub>2</sub>strom destilliert. Auffangen des Destillates in Jodlösung; Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Fällung mit Chlorbarium.

6. Gerbsäuregehalt; derselbe wird nach der Methode von Neubauer-Löwenthal<sup>1)</sup> oder nach Kokosinski<sup>2)</sup> bestimmt.

7. Hopfenmehl. Eine gute Durchschnittsprobe, 10—20 gr, wird nach dem Trocknen über einem Haarsieb mit 0.5 mm weiten Löchern mittels Pinzetten zerpfückt; die Fruchtspindeln und Stiele werden in Glasschälchen einzeln gesammelt, die Deckblätter lässt man einzeln auf das Sieb fallen, das auf schwarzem Glanzpapier steht. Die abgezapften Deckblätter werden im Siebe mit einem weichen Haarpinsel 5—10 Minuten abgebürstet, wobei das Lupulin durch das Sieb fällt. Nun werden die einzelnen Teile gewogen. Nach Fr. Haberlandt schwankt der Gehalt an

Hopfenmehl	zwischen 7.92 und 15.70 %
Dolden- (Deck-)blättern	„ 69.79 „ 78.36 „
Spindeln und Stengeln	„ 8.50 „ 17.54 „
Reifen Früchten	„ 0.02 „ 7.80 „

<sup>1)</sup> Siehe König, d. Unters. landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 521. Vergl. unter „Wein.“

<sup>2)</sup> Moritz u. Morris, Handb. d. Brauwissenschaft, 453.

## 4. Die Hefe.

Die in der Brauerei in Betracht kommende Hefe ist die Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, von welcher es zwei Arten giebt, die Oberhefe und die Unterhefe.

Die Unterhefe bewirkt Gärung bei Temperaturen von 4–10° C., die Gärung dauert 8–10 Tage, die Temperatur steigt in dieser Zeit um 1.5–2.5°; die alte wie die neugebildete Hefe setzt sich auf dem Boden des Gärgefässes als dichter Bodensatz ab.

Die Oberhefe bewirkt Gärung bei 12–25° C. und die Gärung nimmt einen raschen stürmischen Verlauf; sie ist in 2–3 Tagen zu Ende; die neugebildeten Hefenzellen steigen an die Oberfläche und bilden dort eine schaumartige Decke. Die Oberhefe sprosst in grösseren Verbänden, während die Unterhefe meist einzeln oder gepaart vorkommt.

Die Ansicht älterer Forscher (Cagnard de Latour, Turpin, Mitscherlich), dass die Oberhefe sich morphologisch von der Unterhefe unterscheidet, wurde eine zeitlang von Pasteur bekämpft; die Untersuchungen von Kees und die neueren Forschungen von Pasteur (*Etudes sur la bière*) haben jedoch die Richtigkeit jener Anschauung dargethan: die beiden Hefen sind zwei morphologisch verschiedene Varietäten, können nicht in einander übergeführt werden und besitzen ganz verschiedene Eigenschaften. In neuerer Zeit wird in vielen Brauereien mit nach Hansens Methode gezüchteter Reinhefe gearbeitet. (Reinheit der Hefe von wilden Hefen; gleichmässige Beschaffenheit des Bieres.)

Die mittlere chemische Zusammensetzung der Hefe auf aschefreie Trockensubstanz bezogen, wurde wie folgt gefunden<sup>1)</sup>:

	C.	H.	N.	O+S
1. Oberhefe (Mittel von 5 Anal. von Schlossberger, Mitscherlich, Mulder, Dumas u. R. v. Wagner)	48.64	6.76	11.46	33.14
2. Unterhefe (3 Anal. v. Schlossberger, R. v. Wagner u. v. Liebig)	44.99	6.72	8.73	39.56

<sup>1)</sup> Nach König l. c. II, 837.

Der Wassergehalt der Hefe beträgt 75—83 %.

C. Nägeli und O. Loew<sup>1)</sup> fanden folgende Zusammensetzung für die Trockensubstanz einer untergärigen Hefe mit 8 % N:

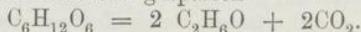
Stickstoffsubstanz:			Fett	Extraktivstoffe	Zellenmembr.u. Pflanzen schleim	Asche
gewöhnl. Albumin	Glutenkaseinbalt. Körper	Peptone, durch Bleiessig fällb.				
36.0 %	9.0 %	2.0 %	5.0 %	4.0 %	37.0 %	7.0 %

In den Extraktivstoffen fanden sich Leucin, Traubenzucker, Bernsteinsäure, Cholesterin, Guanin, Xanthin, Sarkin, Spuren von Alkohol.

Nach Hoppe-Seyler und A. Stutzer enthält die Hefe phosphorhaltiges Nuclein<sup>2)</sup>.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche beider Hefen scheint dieselbe zu sein; der Gehalt an Reinasche beträgt 7.5—8.2 %, der Kaligehalt der Asche 28.3—39.8 %, der Phosphorsäuregehalt 50.9—59.4 % (nach König).

Durch das Wachstum der Hefe (Gärung), welches auf Kosten der in den Zuckerlösungen vorhandenen Hefennährstoffe (N-substanzen, Zucker, Mineralstoffe, bes. Phosphate) stattfindet, wird der Zucker (Dextrose und Invertzucker) in Alkohol und Kohlensäure gespalten



Bei Sauerstoffabschluss und bei Gegenwart kräftiger Hefe sind Alkohol und Kohlensäure die einzigen Produkte der Gärung; beim Absterben der Hefe aber entstehen die Nebenprodukte Glycerin, Bernsteinsäure etc. (Brefeld<sup>3)</sup>, L. v. Udránszky<sup>4)</sup>; in der Praxis sehen wir unter den

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 1878. 193, 322.

<sup>2)</sup> Siehe L. Liebermann, üb. d. Nuclein der Hefe. Ztschr. Spiritind. 1889. XII, 239. Hilger's Viertelj. 1890. V, 79.

<sup>3)</sup> Landw. Jahrb. 1874. III, 95; 1875. IV, 151; vergl. Moritz u. Morris l. c. 265.

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 1889. XIII, 539; Hilger's Viertelj. 1889. IV, 330.

Gärungsprodukten stets auch die Nebenprodukte in grösserer oder geringerer Menge auftreten.

Nach obiger Gleichung müssten aus 100 Gewichtsteilen Zucker 51.11 Gewichtsteile Alkohol und 48.89 Gewichtsteile  $\text{CO}_2$  gebildet werden; C. J. N. Balling erhielt aber aus 100 Malzextrakt: 48.391 Alkohol, 46.285  $\text{CO}_2$ , 5.324 Hefe. Auf 1 Gewichtsteil Alkohol berechnet, erhält man also folgende Verhältnisse:

$$1 \text{ Alkohol} = 2.0665 \text{ Malz} = 0.9565 \text{ CO}_2 = 0,1100 \text{ Hefe.}$$

Die Menge der Nebenprodukte beträgt nach Pasteur rund 5% des vergorenen Zuckers.

Neben der durch die Sacharomycesarten bewirkten Hauptgärung treten in gärenden Flüssigkeiten nach Umständen noch mehr oder weniger starke Nebengärungen auf, welche einerseits durch die sog. wilden Hefen, andererseits durch die die Hefe verunreinigenden Spaltpilze, besonders den Milchsäure-, Buttersäure- und Essigsäurepilz verursacht werden. Weil diese Nebengärungen im Brauereibetriebe grosse Unannehmlichkeiten und Störungen veranlassen können, so ist peinlichste Reinlichkeit im Gärgewerbe, bezüglich der zur Verwendung kommenden Rohmaterialien sowohl, als bezüglich der Braugeräte etc. erstes Gesetz. Dass zur Verhinderung bzw. zur Unterdrückung von schädlichen Nebengärungen gelegentlich auch Antiseptika (Flusssäure, Schwefelsäure etc.) Verwendung finden, können wir hier nur erwähnen<sup>1)</sup>. Auch eine Besprechung der Gärungstheorien würde zu weit führen; ich verweise auf König l. c. II, 844, ferner auf Moritz und Morris l. c. 254.

**Prüfung der Hefe.** 1. Über die mikroskopische Prüfung der Hefe (Hefereienzucht) siehe Jörgensen, die Mikroorganismen der Gärungsindustrie; Moritz und Morris l. c. 290; König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel p. 597; König, die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblicher wichtiger Stoffe p. 325.

<sup>1)</sup> Vergl. Märker, d. Flusssäureverfahren in d. Spiritusfabrikation. Berlin 1891.

## 2. Prüfung der Hefe auf Gärkraft.

Nach Meissl<sup>1)</sup> wägt man zunächst 400 gr Rohrzucker-  
raffinade, 25 gr saures phosphorsaures Ammon und 25 gr  
saures phosphorsaures Kali ab und mischt sorgfältig. So-  
dann richtet man sich ein kleines Erlenmayer'sches Kölb-  
chen von 70—80 ccm Inhalt, das mit einem doppelt durch-  
bohrten Gummistopfen versehen ist; durch die eine Öffnung  
des Stopfens geht ein rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen  
längerer Schenkel bis nahe an den Boden des Kölbchens  
reicht, und dessen kürzerer Schenkel durch eine Kautschuk-  
kappe verschliessbar ist; die zweite Bohrung dient zur Auf-  
nahme eines kleinen Chlorcalciumrohres oder eines sogen.  
Gärventils, das mit Schwefelsäure gefüllt ist. In dem  
Kölbchen werden 4.5 gr der obigen Mischung in 50 ccm  
gipshaltigem Wasser (70 T. destilliertes Wasser und 30 T.  
gesättigte Gipslösung) gelöst, in die Lösung bringt man 1 gr  
der zu prüfenden Hefe und schüttelt zur Verteilung der  
Klumpchen. Das Kölbchen mit Inhalt wird nun gewogen,  
dann in Wasser oder einen Thermostaten von 30° gestellt  
und 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nun wird  
das Kölbchen rasch abgekühlt, die Kautschukcappe weg-  
genommen, die CO<sub>2</sub> ausgesogen, und der Apparat gewogen.  
Der Gewichtsverlust ist die durch die Gärung entwickelte  
Kohlensäure. Diese mit 100 multipliziert und durch 1.75  
dividiert, ergibt die Prozente Gärkraft, bezogen auf eine  
Normalhefe, d. h. eine solche, die unter gleichen Umständen  
1 l CO<sub>2</sub> = 1.75 gr liefert.

## B. Der Brauprozess.

Die Bierbereitung zerfällt in 1. die Malzbereitung (Ein-  
weichen, Keimenlassen, Darren der Gerste), 2. die Herstellung  
der Würze (Maischen, Kochen und Hopfen, Kühlen), 3. Ver-  
gärenlassen und Lagern des Bieres.

### 1. Die Malzbereitung.

Die geputzte, sortierte Gerste wird im sog. Quell-  
stock, einem Bottich aus Holz, Eisen oder Zement 2—4 Tage

<sup>1)</sup> Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1884, 312; cf. Will, die Prü-  
fung der Hefe auf Gärkraft. Ber. üb. d. 8. Vers. d. fr. Vereinig-  
bayer. Chem. in Würzburg, 72.

lang in Wasser von 10—12° gelegt, bis die Körner sich mit den Fingern leicht zerdrücken lassen. Das Wasser, das möglichst frei von organischen Stoffen und Organismen sein soll, muss öfters abgelassen werden. Die Gerste nimmt beim Quellen ca. 50% ihres Gewichtes oder 25% ihres Volumens an Wasser auf; der Verlust an Zucker, Dextrin, N-haltigen Stoffen und Mineralbestandteilen beträgt ca. 1% (Einfluss des Quellwassers; weiches Wasser löst mehr Stoffe auf als hartes). Die „quellreife“ Gerste kommt nun auf die Malztenne, einen luftigen, sauberen, meist betonierten Raum, dessen Temperatur 8—12° C. sein soll. Hier wird sie in dichten Haufen zum Keimen aufgeworfen, um die für die Verzuckerung nötige Diastase zu bilden. Die Haufen werden täglich umgeschaufelt und in immer niedrigere Schichten geworfen. Es bildet sich zunächst der Wurzelkeim (radicula), dann das Federchen (plumula), die erste Anlage des Blattkeims. Der Keimprozess ist beendet, wenn der Blattkeim  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  der Länge des Kornes erreicht hat (nach 7—9 Tagen). Je kürzer der Wurzelkeim geblieben ist (er hat meist die 1—1 $\frac{1}{2}$  fache Länge des Kornes), um so reichlicher ist der Diastasegehalt. Das so erzeugte Grünmalz enthält 40—50% Wasser. Wird dasselbe nun auf dem Schwelkboden, einem mässig warmen, luftigen Raume, in dünnen Schichten getrocknet, so erhält man das Luftmalz, dessen Wassergehalt ca. 12% beträgt; wird zum Trocknen eine höhere künstlich erzeugte Temperatur (in Darren mit 40—50° C.) angewendet, so erhält man das Darrmalz. Durch Trocknen bei höherer Temperatur erleidet das Malz einen nicht unbeträchtlichen Verlust an Diastase. Farbmalz ist bei noch höherer Temperatur (bis 80° C.) abgedarrtes Malz.

Beim Darren nehmen das Dextrin und die in Alkohol löslichen Stoffe zu.

Für die Güte des Malzes ist in erster Linie die Menge der durch die Diastase in lösliche Form überführbaren Substanzen, die Extraktausbeute massgebend.

**Malz-Untersuchung.**<sup>1)</sup> a) Wasserbestimmung. Für

<sup>1)</sup> Nach d. Wiener Vereinbarungen. Siehe Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Augsburg 1891, p. 107.

diese sind 4—5 gr Malz in ganzen Körnern abzuwiegen, sodann auf einer geeigneten Mühle quantitativ zu schroten. Die Trocknung ist im Trommelwasserbade in einer Atmosphäre von trockenem H<sub>2</sub>-gas oder in einem gut ventilierten Trockenschranke bei 98 bis 104° C. vorzunehmen. Im letzteren Falle darf die Trockendauer 4 Stunden nicht überschreiten, wobei nach der 3. und 4. Stunde zu wägen ist.

Feuchtes Malz ist bei 40—50° C. vorzutrocknen; Differenzen bis zu  $\frac{1}{4}\%$  des H<sub>2</sub>O-gehaltes sind zulässig.

a) Extraktausbeute. Dieselbe ist nach der Proportionalitätsmethode mit Benützung der Balling'schen Tabelle zu bestimmen. 50 gr Malz sind in ganzen Körnern abzuwiegen und quantitativ zu schroten, mit 200 ccm Wasser von 45° C. zu maischen und im Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dieser Temperatur zu erhalten. Sodann wird die Temperatur der Maische successive, und zwar von Minute zu Minute um je 1° gesteigert, so dass sie nach Verlauf von 25 Min. auf 70° angelangt ist.

Bei dieser Temperatur wird eine Stunde gemaischt. Die Verzuckerungszeit wird von dem Beginn des Erreichens der Maischtemperatur von 70° C. an gerechnet. Die erste Jodprobe zur Konstatierung der Verzuckerung wird nach 10 Min. (vom Zeitpunkt an gerechnet, in welchem die Maische die Temperatur von 70° erreicht hat) vorgenommen. Nach dem Ausfall der Reaktion werden die weiteren Proben von 5 zu 5 oder von 10 zu 10 Min. vorgenommen.

Die Verzuckerung ist erst dann als vollendet zu betrachten, wenn die Jodreaktion nur mehr schwach rötlich (bei dunklen Malzen) oder rein gelb (bei lichten Malzen) erscheint.

Die einzelnen Tüpfelproben dürfen nicht in die Maische zurückgespült werden. Die aus dem Wasserbade herausgenommene Maische wird rasch auf ca. 17° C. abgekühlt und mit annähernd 200 ccm kaltem Wasser versetzt. Die Gesamtmaische wird sodann auf der Wage durch Wasserzusatz auf 450 gr ergänzt, gut gemischt und durch ein Faltenfilter in eine trockne Flasche filtriert. Das Filter muss so gross sein, dass das ganze Maischquantum (Flüssigkeit samt den Trebern) auf einmal aufgegossen werden

kann  
halten  
Filter  
Filtrat  
Dabei  
Pykno  
zu ve  
meters

D  
man i  
M  
trate  
folgt:  
Die  
Trock  
Mais  
46 gr

8°/o;  
von 5  
92:40  
70.26  
70.26 x

75  
C  
Trock  
l  
genan  
charak  
hierfü

l  
sonde  
klar  
l  
maljo  
Wass

analy  
Lösun

kann. Der Trichter ist während der Filtration bedeckt zu halten. Der erste Ablauf von ca. 100 ccm wird auf das Filter zurückgebracht und erst in dem neuerlich erhaltenen Filtrate die Dichte bei 17.5° C. pyknometrisch bestimmt. Dabei ist zu bemerken, dass das mit der Würze gefüllte Pyknometer ungefähr 1 Stunde im Temperierbade bei 17.5° zu verbleiben hat, und dass der Wasserwert des Pyknometers von Zeit zu Zeit kontrolliert werden soll.

Den dem spez. Gew. entsprechenden Extraktgehalt findet man in der Balling'schen Tabelle. Tab. VII a. Schlüss.

Man erfährt so den Trockensubstanzgehalt des Filtrates; den Extraktgehalt des Malz'es berechnet man wie folgt: Der Wassergehalt des Malzes habe z. B. 8<sup>0</sup>/<sub>100</sub> betragen. Die angewandten 50 gr Malz bestehen also aus 46 gr Trockensubstanz und 4 gr H<sub>2</sub>O. Das Gesamtgewicht der Maische beträgt 450 gr, bestehend aus 404 gr H<sub>2</sub>O und 46 gr Malztrockensubstanz.

Der Extraktgehalt der Würze wurde gefunden zu 8<sup>0</sup>/<sub>100</sub>; ihr Wassergehalt ist also 92<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Die Extraktmenge von 50 gr Malz erfährt man nun aus folgender Gleichung  $92:404 = 8:x$ ;  $x = 35.13$ ; in Prozenten  $35.13 \times 2 = 70.26$  <sup>0</sup>/<sub>100</sub> Extraktausbeute; in der Trockensubstanz  $\frac{70.26 \times 100}{72} = 76.37$  <sup>0</sup>/<sub>100</sub> Extraktausbeute.

Gutes Malz giebt 74—82<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Extraktausbeute in der Trockensubstanz.

Die Beschaffenheit der Maische in Bezug auf den sogenannten Bruch bleibt unberücksichtigt, der Geruch wird charakterisiert, jedoch werden bestimmte Bezeichnungen hierfür nicht vorgeschrieben.

Die Filtrationsdauer wird nicht nach Minuten bestimmt, sondern nur angegeben, ob die Würze rasch oder langsam, klar oder trüb abläuft.

Die Farbe der Würze wird kolorimetrisch mit  $\frac{1}{100}$  Normaljodlösung bestimmt (5 ccm  $\frac{1}{100}$  N-Jodlösung pro 100 ccm Wasser = Farbe 1).

c) Die Bestimmung der Maltose wird auf gewichtsanalytischem Wege vorgenommen und die Fehling'sche Lösung nach Soxhlet hergestellt. 25 ccm Kupfersulfat und

25 ccm alkalische Seignettesalzlösung werden in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, 25 ccm der im Verhältnis von 30:200 verdünnten Würze zufließen gelassen, die Mischung durch 4 Min. im Kochen erhalten und sofort durch ein Asbestfilter filtriert. Den Niederschlag von Kupferoxydul wäscht man mit heissem Wasser vollständig aus, spült, zur Verdrängung des Wassers, mit wenig Alkohol und Äther nach, reduziert in einem Strome von gereinigtem Wasserstoffgas zu metallischem Kupfer, lässt im Gasstrom erkalten und wägt.

Zur Ermittlung der Maltose aus der gefundenen Menge des metallischen Kupfers dient die Tabelle VI von Dr. E. Wein am Schlusse des Buches.

Letztere bezieht sich auf 100 ccm der Würze; dividiert man noch mit dem spez. Gew. der Würze, so erhält man die Menge Maltose in 100 gr der Würze. Aus der Balling'schen Tabelle ersieht man wie viel Gramm Extrakt in 100 gr Würze von bestimmtem spez. Gew. enthalten sind, und daraus wird nun berechnet, wie viel Maltose im Extrakt der Würze ist. Man giebt an: In 100 gr Würzeextrakt sind  $n$  gr Maltose.

Ferner stellt man das Verhältnis von Zucker (Maltose) zu Nichtzucker (Nichtmaltose) fest. Nichtzucker ist gleich Extrakt — Zucker.  $Z:NZ = 1:x$ .

Dies Verhältnis ist für Münchener Malz 1:0.6, für lichtes Malz 1:0.45—0.50.

#### d) Bestimmung des Säuregehaltes.

100 gr fein geschrotenes Malz werden mit 500 ccm säurefreiem Alkohol von 20% übergossen und unter öfterem Umrühren 4 Stunden lang stehen gelassen; dann wird filtriert und 100 ccm des Filtrates mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali (Tüpfelmethode auf Lakmuspapier) titriert. 1 ccm der  $\frac{1}{10}$  Lauge = 0.009 Milchsäure. Gute Malze geben 0.2—0.5% Säure.

#### e) Bestimmung der diastatischen Kraft (Fermentativvermögen) des Malzes. Nach Lintner.

Hierzu benötigt man einer Normalstärkelösung: Man mischt eine bestimmte Menge Prima-Kartoffelstärke mit 7.5

proze  
steht.  
(oder  
Kleiste  
Dekant  
muspa  
Wasser  
Das Pr  
M  
(Norm  
(Darm  
6 Stun  
und fi  
grösser  
sehr d  
D  
10 R  
Reihe  
fliessen  
1 Stun  
jedes  
der g  
Wasser  
eben  
I  
100 g  
mit 5  
Fehli  
tativ-  
Dasser  
Gutes  
Bayris  
Lichte  
f  
bei G  
C  
eine g  
sein u  
pilze

prozentiger Salzsäure, so dass die Säure über der Stärke steht. Nach 7tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (oder 3 Tage bei 40° C.) hat die Stärke die Fähigkeit Kleister zu bilden verloren. Man wäscht dieselbe durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lakmuspapier keine saure Reaktion mehr zeigt, saugt das Wasser möglichst ab und trocknet die Stärke an der Luft. Das Präparat ist in heissem Wasser leicht und klar löslich.

Man löst nun 2 gr dieser Stärke in 100 ccm Wasser (Normalstärke Lösung); ferner extrahiert man 25 gr Malz (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 500 ccm Wasser und filtriert. Bei Grünmalz verdünnt man (zur Erreichung grösserer Genauigkeit) zweckmässig auf das doppelte, bei sehr diastasereichen Malzen auf das 3fache Volum.

Dann giebt man je 10 ccm der Normalstärke Lösung in 10 Reagierröhrchen (Reischauer'scher Stern), lässt der Reihe nach 0.1, 0.2, 0.3 . . bis zu 1.0 ccm Malzlösung zufließen, schüttelt gut durch und lässt bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang die Diastase einwirken. Darauf werden in jedes Röhrchen 5 ccm Fehling'sche Lösung gegeben, wieder gut geschüttelt und der Stern 10 Min. in kochendes Wasser gestellt. Man sieht leicht, in welchem Röhrchen eben alles Kupferoxyd reduziert ist.

Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges wird = 100 gesetzt, wenn 0.1 ccm eines Extraktes aus 25 gr Malz mit 500 ccm H<sub>2</sub>O unter den obigen Bedingungen 5 ccm Fehling'scher Lösung reduzieren; bei 0.2 ist das Fermentativ-Vermögen dann = 50, bei 0.4 = 25, bei 0.6 = 16.6 etc. Dasselbe wird auf Malztrockensubstanz berechnet.

Gutes Grünmalz hat ein Fermentativvermögen = bis zu 80  
 Bayrisches Darrmalz „ „ „ = 15—20  
 Lichtes Malz „ „ „ = 25—30.

f) Stickstoff und Eiweissstickstoffe werden wie bei Gerste bestimmt.

Gutes Malz soll nur aus ganzen Körnern bestehen und eine gleichmässige Farbe besitzen; es soll leicht zerreiblich sein und keine glasigen Körner enthalten; dass Schimmelpilze nicht vorhanden sein dürfen, ist wohl selbstverständlich.

## 2. Herstellung der Würze.

Durch Behandeln des geschroteten Malzes mit warmem Wasser (Maischen) wird die Würze hergestellt. Man unterscheidet hierbei das in Bayern, Böhmen, Wien, meist auch in Norddeutschland gebräuchliche Koch- oder Dekoktionsverfahren und das in England gebräuchliche Aufguss- oder Infusionsverfahren. Bei ersterem wird das Malz in dem Maischbottich mit wenig kaltem — um Zusammenballen und Zerstörung der Diastase durch heisses Wasser zu verhüten — Wasser eingeteigt, nach dem Münchener Verfahren 100 kgr Malzschrot mit etwa 280 Liter Wasser. Dann wird soviel kochendes Wasser zugegeben, dass die Temperatur von ca.  $35^{\circ}$  erreicht ist und 2—4 Stunden stehen gelassen. Nun zieht man  $\frac{1}{3}$  des Sudes, die erste Dickmaische, in die Pfanne ab, erhitzt hier zum Sieden und giebt sie nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wieder in den Maischbottich, wodurch der Inhalt desselben auf  $50\text{--}54^{\circ}$  C. steigt. Nach innigem Mischen wird sogleich wieder  $\frac{1}{3}$  der Maische, die zweite Dickmaische, in die Pfanne abgezogen, gekocht wie bei der ersten Dickmaische und zurückgeführt, wodurch die Temperatur der Maische auf  $65^{\circ}$  steigt; nach einigem Absitzen wird ein dünnflüssiger Teil der Maische, die Lautermaische, nochmals gekocht und zurückgeführt, wodie Abmischtemperatur von  $75^{\circ}$  erreicht wird, bei welcher die Maische  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde ruhig stehen bleibt. Nun wird die ganze Würze, vielfach durch einen Seiher von den Trebern befreit, nach der Pfanne abgezogen und nach Zusatz von Hopfen gekocht. Der Hopfenzusatz beträgt pro 100 kgr Malz bei Winterbier 1.2—1.4 kgr, bei Sommer- und stärkerem Bier 1.5—2.25 kgr. Das Kochen mit Hopfen dauert bei Winterbier 1— $1\frac{1}{2}$  Stunde, bei Sommerbier 2 Stunden, bei stärkeren Bieren 3—4 Stunden.

Nach dem Kochen kommt die Würze sofort auf Kühlapparate (Kühlschiffe, Flächenberieselungskühler), um möglichst schnell (zur Vermeidung zu starker Milchsäurebildung) auf  $5\text{--}6^{\circ}$  für Untergärung, auf  $12\text{--}20^{\circ}$  für Obergärung abgekühlt zu werden. Zugleich wird die Würze möglichst viel mit Luft in Berührung gebracht; der Sauerstoff der Luft scheidet noch Bestandteile der Würze aus, welche die

Halb-  
stigt

gleich-  
sam  
Portio-  
das  
Wasser

Stärke-  
Malze-  
trin,  
aus d-  
der M-  
Wasser  
ausbe-  
(Mo r

zusa-  
und  
triert  
scheid-  
säure-  
das F-  
teile,  
dern,  
belie-

unge-  
Best-  
Subs-  
mehr

in d

R

Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen; ausserdem begünstigt das Lüften der Würze das Hefenwachstum.

Bei der Infusionsmethode erhält das Malzschrot sogleich eine genügende Menge Wasser, mit welcher es langsam bis auf  $75^{\circ}$  erwärmt wird, ohne dass irgend eine Portion davon zum Sieden erhitzt wird. Auch trägt man das Malz unter Rühren direkt in  $75\text{--}85^{\circ}$  warmes Wasser ein.

Der Zweck des Maischens ist die Überführung der Stärke in Maltose durch Vermittelung der Diastase des Malzes. Die Würze enthält neben der Maltose noch Dextrin, Eiweissstoffe und Mineralbestandteile; die Menge der aus dem Malz gewonnenen löslichen Stoffe kann  $65\text{--}82\%$  der Malztrockensubstanz betragen. Ein Kochsalzgehalt des Wassers ( $20\text{--}35$  gr pro 100 000 T.) erhöht die Extraktausbeute um etwa  $9\%$ , Sodazusatz vermindert die Ausbeute (Moritz<sup>1</sup>).

Durch das Kochen der Würze unter Hopfenzusatz wird vor allem die Fermentwirkung der Diastase und der übrigen Fermente vernichtet, die Würze konzentriert und zugleich die gerinnbaren Eiweissstoffe zur Abscheidung gebracht, zum Teil in Verbindung mit der Gerbsäure des Hopfens; gleichzeitig aber werden dem Hopfen das Hopfenbitter, das Hopfenöl und Harz entzogen, Bestandteile, welche die Konservierung des Bieres wesentlich fördern, indem sie Spaltpilzgärungen zurückhalten und ihm den beliebten aromatischen, bitteren Geschmack verleihen.

Nach J. Hanamann<sup>2</sup>) besteht in der ungekochten, ungehopften Würze fast die Hälfte der stickstoffhaltigen Bestandteile aus Proteinstoffen und Peptonen, während diese Substanzen in der gekochten und gehopften Würze kaum mehr ein Drittel ausmachen.

### 3. Die Gärung der Würze.

Die auf die Gärtemperatur abgekühlte Würze kommt in den Gärkeller, wird in Bottiche gefüllt und auf je 1000

<sup>1</sup>) Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1886, 496.

<sup>2</sup>) Allg. Br. u. Hopfenztg. 1889, 4.

Liter Würze mit 2—6 l dickbreiiger Hefe, Zeug, versetzt. Die Temperatur des Gärkellers soll eine möglichst konstante sein. Durch die Gärung wird der Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerlegt, welche sich durch Auftreten von Gasblasen in der Flüssigkeit bemerkbar macht; der Alkohol, die weiteren Nebenprodukte der Gärung (Glycerin, Bernsteinsäure, Milchsäure etc.) und ein Teil der Kohlensäure bleiben in der Flüssigkeit gelöst, wogegen ein Teil des Hopfenharzes ausgeschieden wird; auch ein Teil der Stickstoffsubstanzen wird noch ausgeschieden, ein anderer Teil als Hefenährstoff verwendet.

Etwa 12—20 Stunden nach dem Hefenzusatz kommen Bläschen von Kohlensäure, nach 24 Stunden ein schwacher Schaum; das Bier ist angekommen. In den nächsten 24 Stunden bildet sich ein Schaumkranz, nach weiteren 12 Stunden ein konsistenterer Schaum, der ein gekräuseltes Aussehen hat; das Bier steht in den Kräusen. Die Kräusen bleiben 2—4 Tage, dann färben sie sich braun, fallen zusammen und bilden eine bräunliche Decke, welche aus harzigen Hopfenbestandteilen besteht. Nach 10—12 Tagen ist die Hauptgärung beendet.

Den Verlauf der Gärung prüft man mit dem Balling'schen Saccharometer; die Verminderung der Saccharometeranzeige heisst die Attenuation, und zwar erhält man die scheinbare Attenuation durch Subtraktion der Saccharometeranzeige der vergorenen Flüssigkeit von derjenigen der ursprünglichen Würze; die wirkliche Attenuation ergibt die Saccharometeranzeige der vom Alkohol befreiten und wieder aufgefüllten Flüssigkeit. Das Verhältnis des verschwundenen Extraktes (scheinbare Attenuation) zum ursprünglichen giebt den Vergärungsgrad an.

Wenn die Hauptgärung vorüber ist, wird das Jungbier in Lagerfässer gegeben, in Kellern mit 0—2° C. Die Fässer werden nach und nach mit vergorener Würze angefüllt; in ihnen vollzieht sich noch eine Nachgärung, bei welcher die Extraktstoffe mehr und mehr ab-, der Alkoholgehalt zunimmt.

**Biersorten.** Schank- oder Winter-, Lager- oder Sommer-, Bock-, Exportbiere unterscheiden sich

nur  
reiche  
schied  
Weize  
in de  
werde  
zen g  
Zusat  
Zusat

N  
Nahr  
als e  
lichen  
salzer  
seines  
bitter

lich  
woni  
Kohl  
wird.  
wirke

15°  
besti  
Schü

genat  
und

und  
entsp  
ner  
dem

nur durch Verwendung einer mehr oder weniger gehaltreichen Würze. Die verschiedene Färbung ist durch verschieden gedarrtes Malz bedingt. Weissbiere sind aus Weizen- und Gerstenmalz und durch Obergärung direkt in den Lagerfässern hergestellt. Die belgischen Biere werden aus 60% Gerstenmalz und 40% ungemälztem Weizen gebraut. Porter wird aus stark gedarrtem Malz unter Zusatz von Kolonialzucker, Ale aus blassem Malz unter Zusatz von Stärkezucker hergestellt.

**Nährwert des Bieres.** Das Bier ist sowohl als ein Nahrungs- wie als ein Genussmittel zu betrachten, als ein Nahrungsmittel wegen seines nicht unbedeutlichen Gehaltes an Eiweiss, Zucker, Dextrin und an Nährsalzen (phosphorsaures Kali), als Genussmittel wegen seines Gehaltes an Alkohol, Kohlensäure und aromatisch bitteren Substanzen des Hopfens.

In zwei Litern guten Bieres werden dem Körper täglich ca. 10 gr Eiweiss und 100 gr Kohlehydrate zugeführt, womit  $\frac{1}{10}$  des Bedarfs an Eiweiss und  $\frac{1}{5}$  des Bedarfs an Kohlehydraten — allerdings um theuren Preis — gedeckt wird. Auf die Verdauung soll das Bier verlangsamernd einwirken (Uffelmann<sup>1</sup>).

#### Untersuchung des Bieres.

1. Spezifisches Gewicht. Das spez. Gew. wird bei 15° C. mittels Pyknometers oder der Westfal'schen Wage bestimmt. Zu allen Bestimmungen ist das Bier zuvor durch Schütteln von Kohlensäure zu befreien.

2. Alkohol. 75 ccm entkohlensäueretes Bier werden genau gewogen, noch etwas (10—20 ccm) Wasser zugesetzt und in ein Pyknometer von 50 ccm Inhalt abdestilliert.

Das Destillat im Pyknometer wird bei 15° aufgefällt und dessen spezifische Gewicht bestimmt; die demselben entsprechende Alkoholmenge giebt die Baumhauer-Holzner'sche Tabelle VIII am Schluss. Die gefundene Zahl mit dem Gewichte des Destillates multipliziert und durch das

<sup>1</sup>) Handb. d. Hygiene, 247.

Gewicht des destillierten Bieres dividiert, giebt die Gewichtsprozent Alkohol.

3. Extrakt. 100 gr Bier werden genau abgewogen und durch Erwärmen (nicht bis zum Kochen) vom Alkohol befreit. Die erkaltete Flüssigkeit wird wieder auf 100 gr aufgefüllt und in derselben bei 17.5° das spezifische Gewicht bestimmt. Die Extrakttablelle von Balling (Tab. VII am Schluss) giebt die zugehörigen Extraktprozent an.

4. Säure, Acidität. 20 ccm Bier werden im Erlenmayer'schen Kolben zur Entfernung der Kohlensäure unter Wasserzusatz bis zum Kochen erhitzt und mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Alkali titriert (Lakmus als Indikator).

Die Säure wird angegeben in ccm Norm-Alkaliverbrauch für 100 ccm Bier.

5. Flüchtige Säuren, Essigsäure. Destillation von 100 ccm Bier unter Zusatz von Phosphorsäure etc. wie bei Wein, 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm-Alkali = 0.006 gr Essigsäure.

6) Ursprüngliche Würzekonzentration und Vergärungsgrad. Diese werden aus dem Alkohol- und Extraktgehalt nach folgenden Formeln berechnet:

$$\text{Extraktgehalt der Stammwürze} = \frac{100(E + 2.0665.A)}{100 + 1.0665.A}$$

$$\text{Vergärungsgrad} = 100 - \left(1 - \frac{E}{e}\right)$$

E = Extraktgehalt des Bieres

A = Alkoholgehalt des Bieres

e = Extraktgehalt der Stammwürze.

7. Asche. Eindampfen von 50 ccm Bier und langsames Verbrennen. Der Aschegehalt normaler Biere geht nicht über 0.3% (sonst liegt Verdacht der Neutralisation vor).

8. Phosphorsäure. 50 ccm Bier werden unter Zusatz von etwas Barytwasser eingedampft und verascht; Lösen der Asche in Salpetersäure; in der filtrierten Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Bier enthält 0.06—0.1%  $P_2O_5$ . Geringer  $P_2O_5$ -gehalt lässt auf Verwendung von Surrogaten schliessen.

9. Schwefelsäure. 100 ccm Bier werden mit Soda und Salpeter eingedampft und verascht; Lösen der Asche

in Salzsäure, Fällung mit Chlorbaryum. Bier enthält 0.009 bis  $0.018 \frac{0}{0} \text{SO}_3$ .

10. Glycerin. Wie bei Süssweinen.

11. Stickstoff. Verbrennen von 20 ccm Bier nach Kjeldahl. Beträgt der N-gehalt des Bierextraktes weniger als  $0.65 \frac{0}{0}$ , so liegt der Verdacht der Verwendung N-armer Surrogate vor (Stärkesirup).

12. Zucker, Maltose.<sup>1)</sup> Entkohlensäueretes Bier wird vierfach verdünnt und davon 25 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Lösung 4 Min. lang erhitzt etc. Tab. VI am Schluss. Die pro 100 ccm Bier erhaltene Maltose wird durch Division mit dem spez. Gew. auf Gewichtsprocente umgerechnet.

13. Dextrin. 50 ccm Bier werden vierfach verdünnt, mit 15 ccm HCl (spez. Gew. 1.125) versetzt und 2 Stunden im siedenden Wasserbad am Rückflusskühler invertiert; Neutralisieren mit Natronlauge, Auffüllen auf 250 oder 300 ccm und Bestimmung der gebildeten Dextrose. Umrechnung auf Gewichtsprocente. Von der gefundenen Dextrosemenge ist noch die der gefundenen Maltose entsprechende Menge Dextrose ( $\text{Maltose} \times \frac{20}{19} = \text{Dextrose}$ ) in Abzug zu bringen. Der Rest mit 0.9 multipliziert giebt die Menge des Dextrins an.

14. Schweflige Säure. Destillation von 200 bis 500 ccm Bier mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom unter Vorlage von Jodlösung. Siehe bei Wein.

15. Salicylsäure. Wie bei Wein.

16. Saccharin. Vorprobe: Ausschüttelung mit Ather und Prüfung des Ätherrückstandes auf seinen Geschmack.

C. Schmitt<sup>2)</sup> schüttelt 100 ccm des stark angesäuerten Bieres (oder Weines) dreimal mit je 50 ccm einer Mischung von Ather und Petroläther, versetzt die vereinigten Auszüge mit etwas Natronlauge, dampft in einer Silberschale fast zur Trockne, setzt  $\frac{1}{2}$ —1 gr festes Natronhydrat zu und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $250^{\circ} \text{C}$ . (Überführung in Salicylsäure). Die Schmelze löst man in Wasser, säuert mit Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Üb. d. Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose, siehe Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Regensburg 1892, 61.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1888, 396.

an und schüttelt mit 50 ccm Äther aus. Den filtrierten Auszug verdampft man zur Trockne, nimmt mit wenig Wasser auf und prüft mit Eisenchlorid auf Salicylsäure. — Selbstverständlich ist, dass eine Prüfung auf etwa schon vorhandene Salicylsäure voranzugehen hat.

Nach A. Hilger und E. Späth<sup>1)</sup> wird die zu prüfende Flüssigkeit unter Zusatz von 1—2 ccm Phosphorsäure (ca. 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und etwas Sand bis zum dicken Extrakt abgedampft und mit gleichen Teilen Äther-Petroläther bei 30—40<sup>0</sup> C. nach und nach ausgezogen. Der Auszug (200 bis 250 ccm) wird durch gereinigten Asbest filtriert, verdampft und der Rückstand mit verdünnter Natriumkarbonatlösung aufgenommen. Diese Lösung wird zur Trockne gebracht, mit der 4—5fachen Menge festem kohlen sauren Natrium gemischt und langsam in schmelzenden Kalisalpeter eingetragen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und in der Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum nachgewiesen bzw. bestimmt.

17. Trübes Bier. Hefe- und Bakterientrübungen werden mikroskopisch nachgewiesen; eiweisstrübe Biere werden beim Erwärmen klar; die flockigen Ausscheidungen zeigen sich unter dem Mikroskop als häutige, gelblich gefärbte Massen, welche die Eiweisreaktionen geben. Zur Prüfung auf Stärke und Erythrodextrin setzt man zu 5—10 ccm des zu prüfenden Bieres das 4—5fache Vol. Alkohol und schüttelt die Mischung stark durch. Die flockig ausgeschiedenen Dextrine werden nach Abgiessen des Alkohols in sehr wenig Wasser gelöst und mit Jodlösung geprüft. Siehe Will: Über Untersuchung von Bierabsätzen. Ber. üb. d. 5. Vers. bayr. Chem. in Würzburg 1886. p. 12.

#### Beurteilung des Bieres.

Saures Bier<sup>2)</sup> 1. Die Acidität eines Bieres soll 3 ccm Normalalkali zur Neutralisation von 100 gr Bier nicht überschreiten. 2. Jedes Bier, welches einen auffallend sauren

<sup>1)</sup> Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. in Erlangen. Berlin 1890.

<sup>2)</sup> Beschlüsse der fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. Versammlungsber. 1887, 47; 1891, p. 10.

Geschmack besitzt, und in dessen Absatz und suspendiert sich gegenüber der Hefe vortretend Säurebakterien nachweisen lassen, ist als säuernd oder auch als sauer zu bezeichnen, wenn dessen Acidität noch 3 ccm Normalalkali überschreitet. Als Grenzzahl für flüchtige Säuren kann man 1 ccm Normalalkali annehmen.

Hefetrübe Biere<sup>1)</sup>. 1. Biere, welche wenig vergoren sind, müssen für den Genuss vollkommen klar sein d. h. es darf Hefe nicht in staubiger Suspension darin enthalten sein.

2. Biere, deren Vergärungsgrad unter 48° heruntergeht, sind nicht zu beanstanden, wenn sie sonst gut, normal und rein sind; gut vergorene Biere sind mit einem leichten Hefeschleier noch für den Genuss zulässig, doch darf letzterer nicht so stark sein, dass sich bei 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur merklich Hefe absetzt.

3. Als verdorben sind hefetrübe Biere dann zu betrachten, wenn neben den Hefearten noch Bakterien in reichlicher Menge sich vorfinden und wenn die chemische Untersuchung Anhaltspunkte für fortgeschrittene Zersetzung giebt, wenn zugleich auch der Geschmack ein schlechter ist.

Konservierungsmittel.<sup>2)</sup> Zum Konservieren des Flaschenbieres ist das Pasteurisieren zu empfehlen und ausreichend. Salicylsäure ist als Zusatz zum Biere nicht zu gestatten; auch die Verwendung von doppeltchwefligsaurem Kalk ist unstatthaft; bei der Untersuchung des Bieres zum Zweck der Kontrolle über eine unerlaubte Verwendung von doppeltchwefligsaurem Kalk dürfen aus dem Destillat von 200 ccm Bier nicht mehr als 10 mgr BaSO<sub>4</sub> erhalten werden.

Klärmittel.<sup>2)</sup> Zum Klären der Würze und des Bieres dürfen in Anwendung kommen: 1. Filtrierapparate, 2. gut ausgesottene Haselnuss- und Buchenspähne, 3. Hau-

<sup>1)</sup> Beschlüsse d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. Versammlungsber. 1887, 47; 1891, p. 10.

<sup>2)</sup> Siehe Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg, 1885, p. 36 u. f.

senblase, *Raja clavata* und gute Gelatine, 4. Aufkräusen sowohl zur Klärung als zur Wiederbelebung alter aber unverdorbener Biere. Es empfiehlt sich die Klärmittel selbst zu lösen. Salicylierte Klärmittel sind unzulässig.

Surrogate. Siehe Definition von Bier.

Wo das Weissbier in Flaschen in lebhaft moussierendem Zustande und klar verlangt wird, ist ein Zusatz eines Auffrischungsmittels in Form von Rohrzucker notwendig.<sup>1)</sup>

## 2. Wein.

**Litteratur:** v. Babo, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft 1892. — Dahlen, d. Weinbereitung. Braunschweig, 1878. — Bersch, Die Praxis der Weinbereitung 1889. — J. Nessler, Die Bereitung, Pflege u. Untersuchung des Weines. — E. Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Wiesbaden, 1884. — M. Barth, Die Weinanalyse. Kommentar der im kaiserl. Gesundheitsamte 1884 zusammengestellten Beschlüsse der Kommission zur Beratung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines. Hamburg u. Leipzig 1884. — J. König, Die menschl. Nahrungs- u. Genussmittel II., 899.

Als Wein bezeichnet man das Getränk, welches durch alkoholische Gärung des Traubensaftes entsteht. Die Bereitung des Weines war schon im Altertum bekannt und ist in derselben heute kaum ein Fortschritt zu verzeichnen. Nach Nessler ist die Beschaffenheit eines Weines von der Lage, der Bodenart, von der Witterung und auch von der Traubensorte, aus welcher er gewonnen wird, abhängig. Der Weinstock bedarf eines an Phosphorsäure und Kaliumsalzen reichen Bodens, welche Körper dem Boden von Zeit zu Zeit in Form von Dünger zugeführt werden müssen. Was die Witterung anbetrifft, so ist für den Weinstock ein kurzer und kalter Sommer nachteiliger, als ein strenger Winter; aus ersterem Grunde kann auch z. B. in England der Weinstock nicht mehr gedeihen. Das Reifen der Trauben haben E. Mach und C. Portele<sup>1)</sup> näher verfolgt und gefunden, dass die Weintraube in ihrer ersten Entwicklung, in welcher sie grosse Mengen Gerbsäure enthält, in der Zusammensetzung nur wenig von den Blättern verschieden ist; allmäh-

<sup>1)</sup> Weinlaube 1879. 207.

lich nimmt die Beere stark an Volumen zu, der Zuckergehalt wächst indessen nur langsam, während der Gerbstoff abnimmt und schliesslich ganz verschwindet. An dessen Stelle treten freie Weinsäure (resp. deren Salze) und freie Apfelsäure. Beim Weichwerden der Beeren beobachtet man eine Zunahme des Zuckers, welcher wahrscheinlich in den grünen Pflanzenteilen gebildet und den Beeren zugeführt wird. Die Körner selbst enthalten keinen Zucker, dagegen viel Stärke. Zur Zeit der vollständigen Reife ist die Stärke in den Fruchstielen verschwunden und findet auch keine Zunahme an Zucker in den Beeren mehr statt. Im Most finden sich Dextrose und Lävulose zu annähernd gleichen Teilen; die freie Weinsäure ist völlig in Weinstein umgewandelt. Lässt man Trauben nach der vollständigen Reife noch am Stocke, so kann „Edelfäule“ eintreten. Dieselbe wird durch einen Pilz, *Botrytis cinerea* hervorgerufen, der die besten, edelsten Trauben (Edelfäule) befällt, zugleich aber auch eine Veredelung der Trauben veranlasst, die darin besteht, dass einerseits durch vermehrte Wasserverdunstung eine Konzentrierung des Saftes stattfindet, andererseits der Säuregehalt abnimmt, indem der Pilz verhältnismässig mehr Säure als Zucker verzehrt. Die absolute Menge an Zucker und Säure nimmt ab. Die Edelfäule zerstört aber auch die Bouquetstoffe, zersetzt den Farbstoff, und bedingt eine Abnahme der Stickstoffsubstanz, infolgedessen der Hefe die zu einer kräftigen Entwicklung nötigen Nahrungsstoffe verkürzt werden. Bei kalter und nasser Witterung wird auch die „Sauerfäule“ beobachtet: die Trauben platzen und schon am Stocke tritt alkoholische und Essiggärung ein; der Zucker verschwindet und die Trauben sind sauer. Mit der Weinlese soll erst nach vollständiger Reife der Trauben begonnen werden. Reife Trauben sind nach Nessler<sup>1)</sup> weich, die Haut ist dünn und durchscheinend; die Stielchen erscheinen braun. Die Beeren sowie die Trauben lassen sich leicht ablösen. Der Saft der Beeren ist dick, süß und klebend, die Samen sind frei von schleimiger Masse.

<sup>1)</sup> Die Bereitung, Pflege etc. des Weins 1885 S. 4.

Die Zusammensetzung der Weintrauben ist grossen Schwankungen unterworfen; Boden, Lage, Traubensorte, Witterung etc. spielen hier eine grosse Rolle. Die Durchschnittszahlen von 12 Analysen sind nach König<sup>1)</sup> folgende:

Wasser	Stickstoff-	Trauben-	Freie	Stickstoff	Kerne u.	Asche
$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	zucker	Säure	fr. Subst.	Schalen	
$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$						
78.17	0.59	14.36	0.79	1.96	3.60	0.50

Der Wassergehalt schwankt zwischen 71.9—84.9  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ ; der Zucker von 9.3—18.7  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ ; die freie Säure zwischen 0.5 und 1.4  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ .

Die kohlenstofffreie Asche ist nach Blankenhorn, Rössler und Hilger wie folgt zusammengesetzt:

	Reinasche in d.						
	Trockensubst.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
1. Silvaner Trauben	3.59	63.14	0.40	9.05	3.97	0.06	10.42

SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
5.61	4.11	1.01

	Reinasche in d.						
	Trockensubst.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
2. Riesling Trauben	6.95	44.03	1.97	12.72	2.63	0.97	26.54

SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
5.63	0.94	2.60

Die Kohlensäure der Asche betrug 22.5—24.5  $\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$ .

In den Traubenschalen und Kernen ist hauptsächlich Gerbsäure enthalten; ausserdem finden sich Glyceride der Stearin-Palmitin-Öl- und Erucasäure, welche das Traubenkernöl bilden.

Unter den **Krankheiten**, von denen der Weinstock befallen wird, sind zu erwähnen:

1. Der Mehlthau, welcher durch den Pilz *Oidium Tucherii* hervorgerufen wird.
2. Die Blattfallkrankheit (falscher Mehlthau); auch sie

<sup>1)</sup> Die menschl. Nahrungs- u. Genussm. II, 902.

ist durch einen Pilz, *Peronospora viticola*, bedingt, welcher die untere Blattseite mit (aus Pilzfäden und zahlreichen Sporen bestehenden) weissen Flecken überzieht.

3. Die Reblauskrankheit, verursacht durch eine Wurzel-*Phylloxera vastatrix*, deren Larven die jungen Wurzeln des Weinstockes befallen, der Pflanze alle Nahrung entziehen und dieselbe zum langsamen Absterben bringen.

4. Der Sauerwurm, die Raupe eines Schmetterlings, *tortrix uvana*. Aus der ersten Brut dieses Schmetterlings entstehen die Heuwürmer, Raupen, welche die Gescheine verzehren. Die Raupe verpuppt sich am Fusse des Stockes, nach 14 Tagen erscheint der Schmetterling, und legt seine Eier an die jungen Trauben; aus diesen Eiern entsteht die 2. Brut, der Sauerwurm, welcher sich vom Inhalt der Trauben nährt.

Zur Mostbereitung werden die Trauben entweder mit den Kämmen, oder nachdem diese entfernt sind (Abbeeren), zerdrückt und die zerquetschte Masse abgepresst, gekeltert. Das Keltern geschieht theils sofort, theils lässt man die Maische einige Tage stehen, um den Hülsen mehr Bouquetstoffe zu entziehen. Bei der Rotweibereitung müssen die Hülsen bis nach beendeter Hauptgärung mit dem Saft in Berührung bleiben, damit der rote Farbstoff, welcher nur in säurehaltigem Alkohol — der erst bei der Gärung entsteht — löslich ist, aus denselben aufgenommen wird. Der Saft der blauen Trauben, ausgenommen die Färbertraube, welche roten Saft enthält, ist farblos. Dem Umstande, dass mit den Hülsen zugleich auch die Kerne extrahiert werden, verdankt der Rotwein seinen höheren Gehalt an Gerbstoff.

Die Bestandteile des Mostes sind, wie diejenigen der Trauben, sehr schwankend und sehr von der Witterung abhängig; dies zeigen einige Analysen von C. Neubauer welche an Mösten verschiedener Jahrgänge von denselben oder ähnlichen Lagen ausgeführt wurden:

	Jahr- gang	Wasser %	Stickstoff- substanz %	Zucker %
Besseres Weinjahr	1868	69.92	0.19	23.56
Schlechtes „	1869	76.80	0.33	16.67

Säure	Sonstige stickstofffreie Substanz	Asche
%	%	%
0.46	5.43	0.44
0.79	5.17	0.24

Die Reinasche des Mostes ergibt nach E. Wolff im Mittel aus 16 Analysen folgende Zahlen:

Reinasche Trockensubst.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2.95	64.93	1.34	5.73	4.07	1.49	13.18	5.07	2.84	1.10

**Gärung.** In dem gekelterten Moste, sowie in der Rotweinmaische tritt nach einigen Tagen Gärung ein, welche durch Hefen (*Sacch. ellipsoideus*, *apiculatus*, *exiguus* etc.), die aus der Luft auf die Trauben oder in den Most gelangt sind, eingeleitet wird. Der Most wird in Fässern, die Rotweinmaische in Bottichen der Gärung überlassen. Bei derselben unterscheiden wir eine Hauptgärung und eine Nachgärung; die erstere verläuft wieder je nach der Gärtemperatur als Obergärung (bei 15—20° C.) oder als Untergärung (bei 5—15° C.); erstere ist in 3—8 Tagen, letztere in 10—30 Tagen beendet.

Nach Nessler<sup>1)</sup> ist es in den meisten Fällen vorteilhafter, den Most bei höherer Temperatur (bei 15—20°) vergären zu lassen, da der Wein rascher hell und haltbarer wird. Durch Untergärung sollen aber, was indessen nicht erwiesen ist, bonquetreichere Weine entstehen. Bei der Rotweingärung werden die Hülsen durch die entwickelte Kohlensäure in die Höhe gehoben, es entsteht der sogen. Hut, welcher leicht schon während der Gärung Anlass zur Bildung des sog. Essigstiches giebt; um dies zu verhindern, muss die Maische öfters durchgearbeitet oder der Hut abgenommen werden. Grössere Mengen Essigsäure (0.1% und mehr) verzögern die Gärung und drücken für den Rest der Gärung die sich bildenden Glycerinmengen unter die bei

<sup>1)</sup> Nessler, d. Bereitung, Pflege u. Untersuchung des Weines 1885. 53.

normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7  $\frac{0}{0}$  des entstehenden Alkohols.

Ein Zusatz von schwefliger Säure (schon 0.002  $\frac{0}{0}$ ), was in der Praxis dem Einfüllen von Most in stark ein-gebrannte Fässer entspricht, verzögert die Gärung, bei starker Schwefelung kann sogar die Gärung ausbleiben.

Der Alkohol tötet in einer gewissen Stärke die Essig-pflänzchen und die Hefe; bei einem Alkoholgehalt von 17 bis 18 Volumenprozent oder 14—15 Gewichtsprozent hört daher die Gärung auf, einen höheren Gehalt an Alkohol kann der Wein durch Gärung nicht erreichen. Bei Anwesenheit von wenig Hefennährstoffen, irgend erheblicher Menge von Essig-säure oder schwefliger Säure oder grösseren Zuckermengen wird die Gärung schon durch weniger Alkohol unterbrochen.

Die Produkte der Gärung sind ausser Alkohol und Kohlensäure, Glycerin, Bernsteinsäure, geringe Mengen Essig-säure und das Weinfuselöl.

Nach Beendigung der Hauptgärung wird der Wein in Fässer abgezogen (abgestochen); es tritt die Nachgärung ein, wobei Hefe und andere Verunreinigungen, sowie Wein-stein niedergeschlagen werden. Ist der Jungwein hell ge-worden, so wird er zum zweiten Mal abgelassen, um in die Periode der Lagergärung überzugehen; der junge Wein reift aus, es bildet sich die Blume. Da während des Lagerns eine stete Verdunstung von Flüssigkeit durch die Poren des Fassholzes stattfindet, so müssen die Fässer von Zeit zu Zeit wieder nachgefüllt werden.

Um den Wein vollständig klar zu erhalten, wird er geschönt: bei Weisswein wendet man zu diesem Zwecke Hausenblase, Gelatine, Eiweiss, Stoffe an, welche in Lösung gebracht, mit dem Gerbstoff des Weines unlösliche Verbindungen eingehen, die beim Niederfallen Hefe und andere suspendierte Körper mit sich reissen; beim Schönen des Weines spielt nach Nessler's<sup>1)</sup> Versuchen die Anwesenheit von Weinstein eine wesentliche Rolle. Beim Rotwein be-

<sup>1)</sup> Nessler, l. c.

dient man sich auch der spanischen Erde oder des Kaolins. In Frankreich benutzt man zum Klären des Rotweines und zur Erhöhung der Farbe gebrannten Gips, welcher schon dem Most beigemischt wird. Durch diese Behandlung wird der Gehalt des Weines an Sulfaten ( $\text{KHSO}_4$ ) wesentlich erhöht. Das Schönen kann bei Anwendung von besonderen Filtrierapparaten umgangen werden.

Zum Zwecke der Konservierung von Wein werden verschiedene Mittel angewendet. Durch Pasteurisieren d. h. Erwärmen des Weines auf  $60-70^\circ$ , werden die Erreger von Weinkrankheiten, die niederen Organismen, getötet und unschädlich gemacht. Ein anderes, das gebräuchlichste Mittel, den Wein gesund zu erhalten, ist die Verwendung geschwefelter Fässer; durch die entstandene schweflige Säure werden die in den Fässern vorhandenen Keime, die auf den Wein schädlich wirken könnten, beseitigt; bei Rotweinen ist das Schwefeln nicht möglich, da die schweflige Säure den roten Farbstoff zerstört; Rotweinfässer werden daher mit Sprit geschwenkt.

Alle anderen Konservierungsmittel (Salicylsäure, Borsäure etc.) sind bedenklich.

Von den **Krankheiten des Weines**, welche fast alle durch mangelhafte Reinlichkeit im Kellereibetriebe und durch nachlässige Behandlung des Weines bedingt sind, seien hier erwähnt:

1. Der **Kahm**, die Kuhmen des Weins (*Mycoderma vini*, *Saccharomyces Mycoderma*) findet sich auf jungen, eiweissreichen, alkoholarmen Weinen anfangs in Gestalt einer zarten weissen Haut, die bald an Dicke zunimmt und ähnlich einem Tiergekröse sich faltet.

2. Der **Essigstich**; derselbe ist bedingt durch die Lebensthätigkeit des Pilzes der Essigsäuregärung, *Mycoderma aceti*; inolge ihrer Bereitungsweise sind vor allem die Rotweine dem Essigstiche ausgesetzt.

3. Das **Zäh- oder Langwerden** der Weine ist auf schleimige Gärung des Zuckers zurückzuführen; nach

C. K. e  
lange S  
14 m l  
bei no  
gärung  
weiter  
Zähler  
(Journ

4.  
gleichf  
wie R  
einen  
heit w  
zum T  
zeitig

5.  
Rotwei  
bekann

6.  
des W  
Bereit  
die vo  
Berühr

7.  
dung

8.  
durch  
(Aufna  
länger  
mit g  
schmel  
deten  
gleichz  
faulige  
lichen

1890.

C. Krämer<sup>1)</sup> durch ziemlich dünne und verhältnismässig lange Stäbchen (*Bacillus viscosus vini*) verursacht, die oft 14  $\mu$  lange Schleimketten bilden; die Krankheit tritt meist bei noch zuckerhaltigen Weinen auf. Da bei der Schleimgärung aus dem Zucker zunächst Mannit entsteht, der dann weiter in Schleim übergeht, so ist im Anfangstadium des Zäherwerdens im Weine Mannit nachzuweisen. Cf. Ségou (Journ. de Pharm. et Chim. 1893, 103; Viertelj. 1893, 259).

4. Das Umschlagen, Brechen des Weines wird gleichfalls durch Bakterien verursacht. Der Wein (Weiss- wie Rotwein) ändert seine Farbe, wird braun und bekommt einen unangenehmen Geruch und Geschmack. Die Krankheit wird oft bei alkoholarmen Rotweinen beobachtet, welche zum Teil aus faulen Trauben hergestellt und nicht rechtzeitig abgelassen sind.

5. Das Bitterwerden der Weine tritt besonders bei Rotweinen auf und ist die Wirkung eines noch nicht genau bekannten Fermentes (Zersetzung des Gerbstoffes).

6. Das Braunwerden (Rot-, Rostig-, Fuchsigwerden) des Weines kommt besonders bei Weinen vor, zu deren Bereitung getrocknete Beeren verwendet wurden, oder solche, die vom Sauerwurm befallen waren; es tritt erst bei der Berührung des Weines mit der Luft ein.

7. Das Schwarzwerden des Weines ist auf die Bildung von gerbsaurem Eisenoxyd zurückzuführen.

8. Das Böcksern (Schwefelgeruch) des Weines ist durch im Weine gebildeten Schwefelwasserstoff bedingt. (Aufnahme von Schwefelverbindungen aus dem Boden, längeres Verbleiben von Schwefel im gärenden Wein, der mit geschwefelten Traubentrestern, oder durch Abtropfen schmelzenden Schwefels von den zum Einbrennen verwendeten Schwefelschnitten in den Wein gelangt, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen) oder endlich durch faulige Zersetzung der am Boden des Fasses noch befindlichen Weinhefe.

<sup>1)</sup> Weinbau u. Weinhandel 1890. 15, 121; Hilger's Viertelj. 1890. 5, 196.

Bestandteile des Weines<sup>1)</sup>.

Most.	Wein.
Wasser	Wasser
Traubenzucker	Alkohole, Glycol (wahrscheinlich Butylglycol)
Inosit	Traubenzucker (0— mehrere Prz.)
Eiweissartige Körper	Inosit
Weinstein	Essigsäure
Weinsteinsaurer Kalk	Bernsteinsäure
Weinsäure	Äpfelsäure
Äpfelsäure	Weinsäure
Fett	Weinsteinsaurer Kalk
Salze des Ammons od. ähnlicher Basen	Salze des Ammons und ähnlicher Basen
Pflanzenschleim u. Gummi	Gummi
Geringe Mengen Farbstoff	Glycerin
Gebundene organ. Säuren und gänzlich unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge	Fett
Mineralstoffe: Kali, Kalk, Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.	Kaprinsäureäther   sog. Kaprylsäureäther   Önanthäther
	Unbekannte flüchtige Bouquetäther
	Farbstoff   bes. im Rotwein
	Gerbstoff
	Gebundene organ. Säuren und unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge
	Pepton, Xanthin, Sarkin
	Reste von eiweissart. Stoffen
	Mineralbestandteile: Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Borsäure etc.
	Vereinzelte Hefezellen u. ähnliche Gebilde.

Über das Vorkommen von Fett im Wein siehe P. Kulisch: Weinbau und Weinhandel 1886; Landwirtschaftliche Jahrb. 1886. XV, 421; ref. in Hilger's Vierteljahrsschrift 1886. I. 83, 248.

**Wein-Verbesserung, -Vermehrung, -Fälschung.**

Da auch bei der sorgfältigsten Kultur des Weinstockes infolge ungünstiger Witterungsverhältnisse in manchen Jahren Moste gewonnen werden, die wegen eines allzuhohen Säure-

<sup>1)</sup> C. Neubauer, üb. d. Chem. d. Weines, Wiesbaden 1870.

oder  
nicht  
Gebrau  
bezw.  
eine n  
G  
1  
der üb  
Marmo  
Zucker  
wird.  
hergel  
des M  
reiner  
Manip  
2  
Vermi  
Zucke  
Wein  
mehru  
stamm  
eines  
Säure  
dass  
most  
der M  
sich s  
weiter  
Norm  
tum Z  
ausge  
stimm  
werde  
Verfa  
schaff  
sie v  
Hefe  
Rä

oder eines zu niederen Zuckergehaltes trinkbare Weine nicht zu liefern vermögen, so sind mehrere Verfahren im Gebrauch, die dazu dienen, einerseits einen schlechten Most bezw. Wein zu verbessern, die andererseits aber zugleich eine nicht unerhebliche Vermehrung des Weines bezwecken.

Gesetzlich erlaubte Verfahren sind:

1. Das Chaptalisieren, welches darin besteht, dass der übermässige Säuregehalt des Mostes durch Zusatz von Marmorstaub (kohlenaurer Kalk) abgestumpft, und der Zuckergehalt durch Zusatz von reinem Rohrzucker erhöht wird. Eine Vermehrung des Weines und eine damit einhergehende Schwächung der charakteristischen Bestandteile des Mostes findet bei diesem Verfahren nicht statt. Wird reiner gefällter kohlenaurer Kalk verwendet, so ist diese Manipulation unbedenklich.

2. Das Gallisieren. Dies Verfahren bezweckt eine Verminderung der freien Säure und eine Steigerung des Zuckergehaltes des Mostes (bezw. des Alkoholgehaltes des Weines), bedingt zugleich aber auch eine bedeutende Vermehrung des Weines selbst. Gall, von dem dies Verfahren stammt, ging von der Annahme aus, dass der Most zur Erzielung eines guten Weines einen bestimmten Gehalt an Wasser, Säure und Zucker haben müsse, allein er liess ausser Acht, dass diese Bestandteile noch längst nicht einen Traubenmost ausmachen. Zur Herabsetzung des Säuregehaltes wird der Most mit Wasser verdünnt; dadurch wird aber der an sich schon nicht genügende Zuckergehalt des Mostes noch weiter erniedrigt, so dass also zur Herstellung eines sog. Normalmostes mit etwa 20% Zucker ein beträchtliches Quantum Zucker in Form von Rohrzucker zugegeben werden muss.

Dies Verfahren ist vielfach zu einer grossen Schmiererei ausgeartet und hat Anlass zur Erlassung gesetzlicher Bestimmungen gegeben. Siehe unter „Beurteilung“.

Als „Weine“ dürfen jedoch nicht bezeichnet werden solche Produkte, welche nach einem der folgenden Verfahren behandelt sind; diese müssen unter einer ihre Beschaffenheit erkennbar machenden oder einer anderweiten, sie von Wein unterscheidenden Bezeichnung (Tresterwein, Hefenwein, Rosinenwein etc. feilgehalten oder verkauft werden.

1. Das Petiotisieren besteht darin, dass man die ausgepressten Trester mit einem Aufguss von Zuckerwasser noch ein oder mehrere Male vergären lässt und die gewonnene Flüssigkeit für sich als Wein bezeichnet oder mit dem aus dem Moste erhaltenen Weine mischt. Bei diesem Verfahren erleidet der Wein eine so weitgehende Veränderung seines Wesens, dass er nicht mehr als unverfälschtes Produkt der Traube gelten kann; auch wird die Menge des Getränkes erheblich vermehrt.

2. Vermehrung des Weines durch einen Aufguss von Zuckerwasser auf Weinhefe.

3. Herstellung weinähnlicher Getränke durch Vergärenlassen von Rosinen (Cibeben), Korinthen und ähnlichen zuckerhaltigen Stoffen mit Wasser oder Vermischen solcher Erzeugnisse mit Wein.

4. Herstellung von Wein auf kaltem Wege unter Verwendung von Säuren, säurehaltigen Körpern oder Bouquetstoffen.

5. Zusatz von Gummi oder anderen Körpern, durch welche der Extraktgehalt des Weines erhöht wird.

Der Zusatz von Rosinen zu Most oder Wein gilt jedoch nicht als Verfälschung bei der Herstellung von solchen Weinen, die als Dessertweine (Süd-, Süssweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen.

Von anderen unerlaubten Manipulationen bei der Weinbereitung sind zu nennen: Übermässiger Spritzusatz (die Menge des zugesetzten Alkohols darf bei Weinen, welche als deutsche in den Verkehr kommen, nicht mehr als ein Raumteil auf 100 Raumteile Wein betragen), Zusatz von Glycerin, Salicylsäure, Borsäure, unreinem Spirit und unreinem Stärkezucker, Theerfarbstoffen, Kermesbeeren, löslichen Thonerdesalzen, Baryumverbindungen, Magnesiumverbindungen, Strontiumverbindungen.

#### Süssweine und süsse Weine<sup>1)</sup>.

Unter „Süssweinen“ versteht man im Handel südländische Weine, welche bei ziemlich hohem Alkoholgehalt

<sup>1)</sup> Vergl. Nessler, d. Bereitung, Pflege u. Untersuchung des Weines.

(15—20 Vol.  $\%$ ) noch eine erhebliche Menge Zucker (meist über 5  $\%$ ) enthalten.

Zuweilen erreichen die Trauben auch in Deutschland einen so hohen Zuckergehalt, dass bei der Gärung noch grössere Mengen Zucker zurückbleiben; meistens wird dies nur durch die Edelfäule, durch sorgfältige Auslese oder durch Austrocknenlassen der Trauben (Strohweine im Elsass) erzielt. Solche Weine kann man auch zum Unterschiede von den eigentlichen Süssweinen als „süsse Weine“ bezeichnen. Verhältnisse, die dazu beitragen, dass unvergorener Zucker im Wein zurückbleibt, sind:

1. Entfernung eines Teiles der Hefenährstoffe durch Filtrieren des Mostes, Aufkochen eines Teiles des Mostes etc.;
2. Vergärenlassen des Mostes bei höheren Wärme-graden;

3. die Gegenwart von geringen Mengen schwefliger Säure;

4. Zusatz von Zucker oder getrockneten Trauben, nachdem ein Teil des ursprünglichen Zuckers durch Gärung in Alkohol übergegangen ist.

Die „Süssweine“ kann man einteilen in

1. konzentrierte Süssweine,
2. mit Alkohol nach kaum begonnener Gärung stumm gemachte (alkoholisierte Moste),

3. mit Zucker versetzte Süssweine.

- I. Zu den konzentrierten Süssweinen sind zu zählen:

- a) Die ohne jeglichen Zusatz aus Halbcibeben, edelfaulen Trauben, dargestellten Rheinischen Ausbruchweine (vergleiche oben).

- b) Die aus stocksüssen Cibeben unter Zusatz von gewöhnlichem Wein hergestellten süssen Oberungarweine (Tokayer, Ruster, Menescher). Je nachdem zu einem Fass Most von 175—180 l Inhalt 1—5 Butten Cibeben (1 Butte = 20 kg) gegeben werden, erhält man extraktreiche, alkoholärmere oder extraktärmere, alkoholreichere Weine. Ausbrüche heissen jene Weine, zu denen 4—5 Butten Cibeben verwendet sind.

- c) Die Weine aus künstlich getrockneten Trauben, Strohweine (siehe oben).

d) Die Weine aus künstlich konzentriertem Most, die griechischen Malvasiaweine, der spanische Malaga.

Diese konzentrierten Süssweine enthalten keinen Spritzzusatz; ihr Alkohol ist durch Gärung entstanden; sie besitzen die Bestandteile der Trauben: Traubenzucker, Phosphorsäure etc. in konzentrierter Menge und sind besonders als Medizinalweine geeignet.

II. Zu den alkoholisierten Mosten, den Süssweinen, welche durch einfachen Spritzzusatz zu konzentriertem Moste erzeugt wurden, sind zu rechnen der Marsala (Sizilien), der spanische Sherry, der Portwein. Diese Weine haben bei hohem Alkoholgehalt einen relativ niedrigen Extraktgehalt; sie enthalten daher auch Phosphorsäure in geringerer Menge wie die Weine der I. Klasse.

III. Die Weine der 3. Klasse, die gezuckerten Süssweine, werden durch einfachen Zusatz von Rohrzucker (Zuckersyrup, Stärkezucker) zum Moste oder gar zum gewöhnlichen Weine hergestellt. Gesah der Zusatz des Rohrzuckers vor der Gärung, so lässt sich derselbe nach vollendeter Gärung leider nicht nachweisen, ein Zusatz von Stärkezucker verrät sich bei der Polarisation; auch unvergorener Rohrzucker ist leicht nachweisbar.

Diese Weine besitzen nur einen geringen Gehalt an zuckerfreien Extraktstoffen, ebenso an Mineralbestandteilen, bes. Phosphorsäure. Vielfach haben sie noch einen gleichzeitigen Zusatz von Sprit und Konservierungsmitteln (Salicylsäure) erfahren.

Die sog. Façonweine sind Kunstprodukte, welche durch Vermischen von Wein, Wasser, Zucker, Sprit, Glycerin, Essenzen etc. hergestellt werden.

Bedauerlich ist es, dass viele sog. süsse Medizinalweine weiter gar nichts sind als Weine der 3. Klasse oder sog. Façonweine.

Die Zusammensetzung der Süssweine betr. sei hier folgendes angeführt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe auch König, I u. II.

	Alkohol %	Extrakt %
Rheinische Ausbruchweine	7.6—10.3	3.3—14.3
Tokayer Ausbruchweine	6.3—14.3	8.4—27.2
Sizilian. Muskatw. im Mittel	12.0	20.0—39.0
Malagaweine	10.5—15.5	14.0—21.0
Griechische Malvasiaw.	5.0—12.0	12.0—41.0
Marsalaweine	16.0—20.0	ca. 5.4
Sherryweine	14.5—20.5	3.0—5.0
Portweine	12.0—20.0	3.0—8.0
Madeira	14.5—16.5	4.0—6.0

Die Untersuchung der Süssweine ist dieselbe wie die der gewöhnlichen Weine; einige abweichende Methoden (Extrakt, Glycerin, Phosphorsäure) sind dort behandelt.

Bezüglich der Beurteilung der Süssweine hat die freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in ihrer 5. Jahresversammlung in Würzburg 1886 (siehe den Bericht) folgende Beschlüsse gefasst:

1. Bei allen südlichen Süssweinen sind als wesentliche Bestimmungen auszuführen jene der Phosphorsäure, des Zuckers und des Extraktes; der Extraktgehalt wird berechnet aus dem spezifischen Gewichte der entgeisteten Flüssigkeit unter Zugrundelegung der Schulze'schen Tabelle.

2. Alle konzentrierten Süssweine und Ausbruchweine, die nach Abzug des Zuckers noch 4% Extraktrest und 40 mgr Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) enthalten, sind als reine Weine zu erachten.

3. Alle Süssweine sind auf Rohrzucker zu prüfen und ist die Inversion mittels Salzsäure vorzunehmen. Die Invertinmethode bietet ein geeignetes Mittel zur Kontrolle der Inversionsmethode mittels Chlorwasserstoffsäure.

#### Die Untersuchung des Weines.

A. Instruktion über das Erheben, Aufbewahren und Einsenden von Wein behufs Untersuchung durch den Sachverständigen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Beschlüsse der i. J. 1884 im Kaiserl. Ges. Amte zusammengetretenen Kommission zur Vereinbarung einheitlicher Wein-Untersuchungsmethoden.

1. Von jeder Probe ist mindestens 1 Flasche ( $\frac{3}{4}$  l), möglichst gefüllt, zu erheben.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen durchaus rein sein; am geeignetsten sind neue Flaschen und Korke. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen das Vorhandensein von Unreinigkeiten nicht erkannt werden kann, sind nicht zu verwenden.

3. Jede Flasche ist mit einem anzuklebenden (nicht anzubindenden) Zettel zu versehen, auf welchem der Betreff und die Ordnungszahl des beizulegenden Verzeichnisses der Proben anzugeben sind.

4. Diese Proben sind, um jeder Veränderung derselben, welche unter Umständen in kurzer Zeit eintreten kann, vorzubeugen, sobald als möglich in das chemische Laboratorium zu schicken. Werden sie aus besonderen Gründen einige Zeit an einem anderen Orte aufbewahrt, so sind die Flaschen in einen Keller zu bringen und stets liegend aufzubewahren.

5. Werden Weine in einem Geschäfte entnommen, in welchem eine Verfälschung stattgefunden haben soll, so ist auch eine Flasche von demjenigen Wasser zu erheben, welches mutmasslich zum Verfälschen der Weine verwendet worden ist.

6. Es ist in vielen Fällen notwendig, dass zugleich mit dem Wein auch die Akten der Voruntersuchung dem Chemiker eingesandt werden.

#### B. Untersuchungsmethoden<sup>1)</sup>.

1. Vorprüfung. Bei allen Untersuchungen, besonders bei gerichtlichen, ist auf die Art der Verpackung, die Flaschen, Bezeichnung und vorhandenen Siegel Rücksicht zu nehmen.

Ferner ist zu berücksichtigen:

a) Die Farbe.

b) Die Klarheit. Ist der Wein klar, so bringt man etwa 20 ccm desselben in ein ca. 100 ccm fassendes Kölbchen, schüttelt den Wein öfters mit Luft, lässt 12—24 Stdn. unbedeckt stehen und beobachtet, ob sich die Farbe des

<sup>1)</sup> Die Beschlüsse der erwähnten Kommission sind durch Anführungszeichen hervorgehoben.

Weines nicht ändert (Braunwerden, Schwarzwerden des Weines). Ist der Wein trübe, so giebt man eine Portion des Weines in ein Spitzglas, lässt ruhig absitzen und unterwirft den Bodensatz der mikroskopischen Prüfung; auch kann man den Wein filtrieren.

c) Geschmack. (Prüfung auf abnormen bitteren Geschmack, auf erhebliche Mengen unvergorenen Zuckers, Hefeschmack, Fassgeschmack).

d) Geruch. (Böcksern, Mäuseln).

2. Spezifisches Gewicht. „Bei der Bestimmung desselben ist das Pyknometer oder eine mittels Pyknometers kontrollierte Westphal'sche Wage anzuwenden. Temp. 15° C.“

Vor dieser Bestimmung ist die Kohlensäure aus dem Wein durch Schütteln zu entfernen; die Bestimmung ist nur im klaren (eventuell filtrierten) Wein vorzunehmen.

3. Weingeist. „Der Weingeistgehalt wird in 50 bis 100 ccm Wein durch die Destillationsmethode bestimmt. Die Weingeistmengen sind in der Weise anzugeben, dass gesagt wird: in 100 ccm Wein bei 15° C. sind n Gramm Weingeist enthalten. Zur Berechnung dienen die Tabellen von Baumhauer oder von Hehner.<sup>1)</sup>

(Auch die Mengen aller sonstigen Weinbestandteile werden in der Weise angegeben, dass gesagt wird:

In 100 ccm bei 15° C. sind n Gramm enthalten).“

Weine, welche leicht schäumen, enthalten vor der Destillation einen geringen Zusatz von Tannin; ein Zusatz von Alkali vor dem Destillieren zur Bindung von flüchtigen Säuren ist in der Regel nicht nötig, da die im normalen Wein enthaltenen geringen Mengen keinen merklichen Einfluss auf das spezifische Gewicht des Destillates ausüben.

4. Extrakt. „Zur Bestimmung des Extraktes werden 50 ccm Wein, bei 15° C. gemessen, in Platinschalen (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, Ge-

<sup>1)</sup> Bei der Untersuchung von Wein für die deutsche Weinstatistik werden der Berechnung des Alkohols aus dem spez. Gew. des Destillates die Tabellen von Windisch (Berlin, J. Springer 1893) zu Grunde gelegt.

wicht ca. 20 gr) im Wasserbade eingedampft und der Rückstand  $2\frac{1}{2}$  Stde. im Wassertrockenschrank erhitzt. — Von zuckerreichen Weinen, d. h. Weinen, welche über 0.5 gr Zucker in 100 ccm enthalten, ist eine geringere Menge nach entsprechender Verdünnung zu nehmen, so dass 1.0 bis höchstens 1.5 gr Extrakt zur Wägung gelangen.“

Bei Süssweinen ermittelt man den Extraktgehalt besser nach der indirekten Methode: 50 oder 100 ccm Wein werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Alkohol verschwunden ist; nach dem Erkalten füllt man bei  $15^{\circ}$  C. wieder auf das ursprüngliche Volum auf und bestimmt das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit (des entgeisteten Weines). Den Gehalt an Extrakt nimmt man dann aus der Schultze'schen oder Balling'schen Tabelle (siehe hinten, Tab. X und VII).

Im Gutachten ist die Methode anzugeben, nach welcher gearbeitet wurde.

#### 5. Glycerin. a) in herben Weinen.

„100 ccm Wein werden durch Verdampfen auf dem Wasserbade in einer geräumigen, nicht flachen Porzellanschale bis auf ca. 10 ccm gebracht, etwa 2 gr Quarzsand und 3 ccm Kalkmilch ( $200 \text{ gr Ca(OH)}_2$  in 500 ccm) bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt und bis fast zur Trockne verdampft. Den Rückstand behandelt man unter stetem Zerreiben mit 50 ccm Alkohol von 96 Volum  $\frac{0}{100}$ , kocht ihn damit unter Umrühren auf dem Wasserbade auf, giesst die Lösung (nachdem sie etwas abgekühlt ist) durch ein Filter ab und erschöpft das unlösliche durch Behandeln desselben mit kleinen Mengen (je 50 ccm) erhitzten Weingeistes, wozu in der Regel 50—150 ccm ausreichen, so dass das Gesamtfiltrat 100—200 ccm beträgt. Den weingeistigen Auszug verdunstet man im Wasserbade bis zur zähflüssigen Konsistenz. (Das Abdestillieren der Hauptmenge des Weingeistes ist nicht ausgeschlossen). Der Rückstand wird mit 10 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, in einem verschliessbaren Gefässe mit 15 ccm Äther, den man allmählich zusetzt, vermischt, zur Klärung stehen gelassen und die klare abgegossene, eventuell filtrierte Flüssigkeit in einem leichten, mit Glasstopfen verschliessbaren Wäge-

gläschen vorsichtig eingedampft, bis der Rückstand nicht mehr leicht fließt, worauf man noch eine Stunde im Wassertrockenschrank trocknet. Nach dem Erkalten wird gewogen.“

b) „Bei Süßweinen (über 5 gr Zucker in 100 ccm Wein) setzt man zu 50 ccm in einem geräumigen Kolben etwas Sand und eine hinreichende Menge pulverig gelöschten Kalkes und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten werden 100 ccm Weingeist von 96 Volum  $\%$  zugefügt, der sich bildende Niederschlag absitzen gelassen, letzterer von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und mit Weingeist von derselben Stärke nachgewaschen. Den Weingeist des Filtrates verdampft man und behandelt den Rückstand nach dem oben (sub a) beschriebenen Verfahren.“

Zeigen sich in dem erkalteten Glycerin spiessige Krystalle, so deutet dies auf Vorhandensein von Mannit.

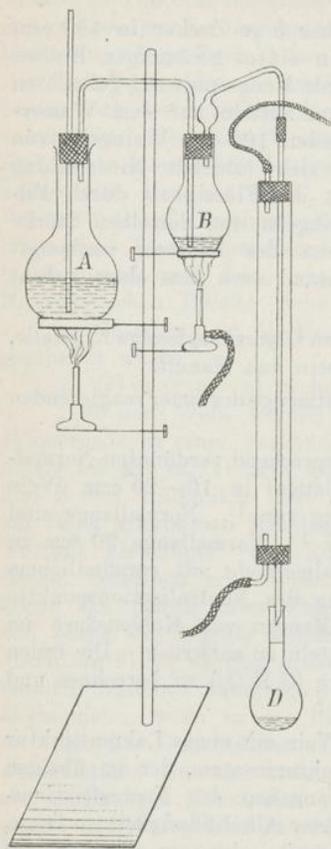
6. Freie Säuren (Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandteile des Weines).

„Diese sind mit einer entsprechend verdünnten Normalauge (mindestens  $\frac{1}{3}$  Normallauge) in 10—20 ccm Wein zu bestimmen. Bei Anwendung von  $\frac{1}{10}$  Normallauge sind mindestens 10 ccm Wein, bei  $\frac{1}{3}$  Normallauge 20 ccm zu verwenden. Es ist die Tüpfelmethode mit empfindlichem Reagenspapier zur Feststellung des Neutralisationspunktes zu empfehlen. Erheblichere Mengen von Kohlensäure im Wein sind vorher durch Schütteln zu entfernen. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure ( $C_4H_6O_6$ ) zu berechnen und anzugeben.“

Barth versetzt 20 ccm Wein mit etwas Lakmuskinktur (Rotweine bedürfen keines Tinkturzusatzes, der im übrigen nur den Zweck hat, das Herannahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen) und titrierter Alkaliflüssigkeit so lange, zuletzt zehntelkubikzentimeterweise, bis ein Tropfen auf empfindlichem rotem Lakmuspapier eine deutliche, beim Verlaufen des Tropfens im Papier verbleibende blaue Zone hervorruft.

1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalalkali = 0.0075 gr Weinsäure.

7. Flüchtige Säuren. „Dieselben sind durch Destillation im Wasserdampfstrom, und nicht indirekt zu bestimmen, und als Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) angegeben. Die



brenzliche Produkte auftreten.

Das Destillat wird mit  $\frac{1}{10}$  Normalalkali titriert und die gefundene Zahl auf Essigsäure berechnet.

Menge der „nichtflüchtigen Säuren“ findet man, indem man die der Essigsäure äquivalente Menge Weinsäure von dem für die freien Säuren gefundenen, als Weinsäure berechneten Wert abzieht.“

Die Bestimmung geschieht in nebenstehendem Apparat von B. Landmann.

50 ccm Wein werden unter Zusatz einer Messerspitze von Tanninpulver in einem Kochkolben (B), der mit einem Dampfentwicklungskolben (A) verbunden ist, zum Kochen erhitzt; während des Kochens wird Dampf durchgeleitet. Die Essigsäure, der Hauptbestandteil der flüchtigen Säuren, destilliert mit den Wasserdämpfen über. Man darf die Destillation als beendet ansehen, wenn man ca. 200 ccm Destillat im Kolben D erhalten hat. Zu beachten ist ferner, dass der Wein im Kochkolben nicht weiter als bis auf  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  seines ursprünglichen Volums konzentriert wird, damit nicht

dampf  
Rücks  
Erhitz  
zersetz  
8  
a  
„Man  
fein  
nach  
einer  
sauren  
stehen  
mögl  
Bildet  
Niede  
ständ  
steins  
1  
wenn  
(ca. 3  
Durch  
nicht  
Erhö  
stein  
dem  
acetat  
sauer  
1  
und  
Gefäs  
(gleich  
Tropf  
sprech  
Misch  
bei n  
Niede  
titrier

1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalalkali = 0.006 gr Essigsäure.

Die „nichtflüchtige“ oder „fixe“ Säure durch Eindampfen des Weines, längeres Erhitzen und Titrieren des Rückstandes zu bestimmen, geht nicht an, da während des Erhitzens ein nicht unerheblicher Teil der fixen Säuren zersetzt wird.

#### 8. Weinstein und freie Weinsäure.

a) Qualitative Prüfung auf freie Weinsäure. „Man versetzt 20—30 ccm Wein mit gefälltem und dann fein geriebenem Weinstein, schüttelt wiederholt, filtriert nach einer Stunde ab, setzt zur klaren Lösung 2—3 Tropfen einer 20prozentigen Lösung von neutralem oder schwach-saurem Kaliumacetat zu und lässt die Flüssigkeit 12 Stdn. stehen. Das Schütteln und Stehenlassen muss bei möglichst gleichbleibender Temperatur stattfinden. Bildet sich während dieser Zeit ein irgend erheblicher Niederschlag, so ist freie Weinsäure zugegen und unter Umständen die quantitative Bestimmung dieser und des Weinsteins nötig.“

Die Sättigung des Weins mit Weinstein gelingt nur, wenn der Weinstein in grossem Überschuss geboten wird (ca. 3 gr auf 30 ccm) und äusserst feinpulverig ist. Durch Zusatz des Kaliumacetats darf die Acidität des Weines nicht verringert werden, weil dadurch ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur sein Lösungsvermögen für Weinstein erhöht wird, sich daher ein Teil der freien Weinsäure dem Nachweis entziehen würde. Die Lösung von Kaliumacetat muss daher mit Essigsäure neutralisiert oder schwach sauer gemacht werden.

b) Quantitative Bestimmung des Weinsteins und der freien Weinsäure. „In zwei verschliessbaren Gefässen werden je 20 ccm Wein mit 200 ccm Ätheralkohol (gleiche Volumina) gemischt, nachdem der einen Probe 2(—3) Tropfen einer 20prozentigen Lösung von Kaliumacetat (entsprechend etwa 0.2% Weinsäure) zugesetzt wurden. Die Mischungen werden stark geschüttelt und dann 16—18 Stdn. bei niedriger Temperatur (0—10° C.) stehen gelassen, die Niederschläge abfiltriert, mit Ätheralkohol ausgewaschen und titriert. Es ist zweckmässig, die Ausscheidung durch Zu-

satz von Quarzsand zu fördern. (Die Lösung von Kaliumacetat muss neutral oder schwach sauer sein. Der Zusatz einer zu grossen Menge Kaliumacetat kann verursachen, dass sich weniger Weinstein abscheidet).

Der Sicherheit wegen ist zu prüfen, ob nicht in dem Filtrat von der Gesamtweinsäurebestimmung durch Zusatz weiterer 2 Tropfen Kaliumacetat von neuem ein Niederschlag entsteht.“

Den Ätheralkohol setzt man nicht in fertiger Mischung zu, sondern zuerst den Alkohol, dann den Äther unter Umschütteln. — Die Filter mit den Niederschlägen giebt man in die betreffenden Kolben zurück, in denen die Ausfällung geschah, löst die Weinsteinmengen in 20—30 ccm Wasser und titriert mit  $\frac{1}{10}$  Normalalkali.

Der Kolben, in welchem der Kalizusatz erfolgte (b), enthält den im Weine vorhandenen Weinstein und die freie Weinsäure zusammen in Form von Weinstein, der andere Kolben (a) den Weinstein des Weines ohne die freie Weinsäure. Die zur Titration des letzteren verbrauchte Alkalimenge wird auf Weinstein, die Differenz zwischen dem Verbrauch für b und a auf Weinsäure berechnet. 1 ccm  $\frac{1}{20}$  Normalalkali entspricht 0.047 % Weinstein und 0.0375 % freier Weinsäure im Weine.

„In besonderen Fällen empfiehlt es sich, zur Kontrolle folgende Methode anzuwenden:

50 ccm Wein werden zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft (zweckmässig unter Zusatz von Quarzsand), der Rückstand in einen Kolben gebracht, mit jeweils geringen Mengen Weingeist von 96 Volum-% und nötigenfalls mit Hilfe eines Platinspatels sorgfältig alles aus der Schale in den Kolben nachgespült und unter energischem Umschütteln allmählich weiter Weingeist hinzugefügt, bis die gesamte zugesetzte Alkoholmenge 100 ccm beträgt. Man lässt verkorkt etwa 4 Stdn. an einem kalten Orte stehen, filtriert dann ab, spült den Niederschlag und wäscht das Filter mit Weingeist von 96 Volum-% aus; das Filter giebt man in den Kolben mit dem übrigen zum Teil flockigklebrigen, zum Teil krystallinischen Niederschlag zurück, versetzt mit etwa 30 ccm warmem Wasser, titriert nach dem Erkalten

die wässrige Lösung des Alkoholniederschlags und berechnet die Acidität als Weinstein. Das Resultat fällt etwas zu hoch aus, wenn zählklumpige, sich ausscheidende Pektinkörper mechanisch geringe Mengen gelöster freier Säure einschliessen.“ (Dieser Fehler kann aber durch genügenden Sandzusatz und kräftiges Durchschütteln fast völlig vermieden werden).

„Im weingeistigen Filtrat wird der Alkohol verdampft, 0.5 ccm der 20 procentigen mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion angesäuerten Lösung von Kaliumacetat zugesetzt und dadurch in wässriger Flüssigkeit die Weinsteinbildung aus der im Weine vorhandenen freien Weinsteinsäure erleichtert. Das Ganze wird nun wie der erste Eindampfrückstand unter Verwendung von (Quarzsand und) Weingeist von 95 Volum- $\frac{0}{100}$  zum Nachspülen sorgfältig in einen Kolben gebracht, die Weingeistmenge zu 100 ccm ergänzt, gut umgeschüttelt, verkorkt, etwa 4 Stdn. kalt stehen gelassen, abfiltriert, ausgewaschen, der Niederschlag in warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten titriert und für 1 Äquivalent Alkali 2 Äquivalente Weinsteinsäure in Rechnung gebracht.

Diese Methode zur Bestimmung der freien Weinsteinsäure hat vor der ersteren den Vorzug, dass sie frei von allen Mängeln einer Differenzbestimmung ist.

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

Siehe auch: B. Haas, Zur Bestimmung des Weinstein- und der freien Weinsäure im Weine. *Z. Nahrungsm. Unt. u. Hyg.* 1888, II, 97; ref. Hilger's Vierteljahrsschr. 1888. III, 170. Ferner: Gans, Weinstein, Weinsäure, Äpfelsäure. *Z. f. angew. Chem.* 1889, 609; Hilger's Vierteljahrsschr. 1890. V, 57.

9. Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure. „Methoden zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure können zur Zeit nicht empfohlen werden.“

a) Die Äpfelsäure bestimmt Kayser<sup>1)</sup> wie folgt:

<sup>1)</sup> Rep. anal. Ch I, 210.

100 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedunstet, mit kohlen saurem Natron übersättigt, in einem graduierten Schüttelcylinder von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Chlorbaryumlösung versetzt, mit Wasser zu 100 ccm aufgefüllt, tüchtig umgeschüttelt und 12—24 Stdn. stehen gelassen. Von den Säuren des Weines bleiben nur Äpfelsäure und Essigsäure in Lösung. Die Lösung wird abfiltriert, ein Teil derselben (10—20 ccm) mit Salzsäure im Überschuss versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet; der Rückstand enthält nur neutrale Chloride und freie Äpfelsäure, die durch Titration bestimmt wird. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalalkali = 0.0134 gr Äpfelsäure. Bei dem Abdampfen mit Salzsäure und dem Erhitzen zur Trockne zersetzen sich aber nicht unerhebliche Mengen von Äpfelsäure.

b) Bestimmung der Bernsteinsäure (nach Kayser<sup>1)</sup>):

200 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedampft, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt und filtriert; dadurch wird Weinstein säure und Phosphorsäure entfernt. In das Filtrat wird Kohlensäure eingeleitet, darauf zum Sieden erhitzt und aus dem neutralen Filtrat die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid als basisch bernsteinsaures Eisenoxyd abgeschieden, letzteres mit 70 prozentigem Alkohol gewaschen, getrocknet, geglüht und das restierende Eisenoxyd gewogen.

1 Eisenoxyd entspricht 1.10625 Bernsteinsäure.

c) Bestimmung der Citronensäure nach Nessler und Barth<sup>2)</sup>:

100 ccm Wein werden auf etwa 7 ccm eingedampft; nach dem Erkalten wird mit 80 prozentigem Weingeist alles darin Unlösliche abgeschieden, nach einstündigem Stehen abfiltriert, der Weingeist verdampft, der Rückstand mit Wasser auf etwa 20 ccm gebracht, durch Zusatz von etwas dünner Kalkmilch ein Teil der Säure abgestumpft (Rotweinen setzt man etwas ausgelaugte Tierkohle zu) und filtriert; das Filtrat, welches noch deutlich sauer sein muss,

<sup>1)</sup> Rep. anal. Ch. I, 210.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. 21. 62.

wird mit Wasser auf das ursprüngliche Volum des Weines gebracht, und etwa 0.5—1 cem einer kalt gesättigten Lösung von neutralem essigsaurem Blei unter sehr energischem Umschütteln zugesetzt. Der Bleiniederschlag enthält einen Teil der Äpfelsäure, eine Spur Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure und die Citronensäure. Er wird abfiltriert, samt dem Filter in einem geschlossenen Kolben mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser energisch durchgeschüttelt und dadurch zersetzt; nach längerem Stehen wird die vollkommen farblose und klare Flüssigkeit, welche die obengenannten Säuren bis auf einen Teil der Weinsteinsäure enthält, abfiltriert, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen verjagt, die etwa 15 cem betragende Flüssigkeit mit dünner Kalkmilch schwach alkalisch gemacht und so die Phosphorsäure abgeschieden, dann filtriert, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und durch  $\frac{1}{2}$  bis 1stündiges Stehen der Rest eventuell vorhandener Weinsteinsäure in Form von weinsteinsaurem Kalk in genügendem Grade entfernt. Man dampft die Flüssigkeit zum Beseitigen der freien Essigsäure bis zur Trockne ein, nimmt mit etwas heissem Wasser auf und konzentriert nochmals, bis der citrinsaure Kalk krystallinisch sich abscheidet. Einmal abgeschieden, löst er sich in heissem Wasser nicht mehr; er wird abfiltriert, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1 Teil citrinsaure Kalk = 0.7368 Citronensäure.

Anmerkung. Beim Veraschen auf dem Platinblech zeigt das Salz zuerst einen eigentümlichen Glanzwechsel, dann ein Aufblähen und gleich darauf ein starkes Zusammenkriechen (Verlust des Krystallwassers); erst dann verkohlt es.

Bestimmung der Gesamtweinsäure, der Bernsteinsäure und der Äpfelsäure nach C. Schmitt und C. Hiepe<sup>1)</sup>:

200 cem Wein werden auf die Hälfte konzentriert und erkaltet mit Bleiessig bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach einiger Zeit wird der Bleiniederschlag abfiltriert und

<sup>1)</sup> Ztschr. anal. Chem. 21. 539.

mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis nur noch eine schwache Bleireaktion im Filtrate eintritt. Der Niederschlag wird von dem Filter mit heissem Wasser in ein Becherglas gespritzt, etwas mehr Wasser zugefügt und dann heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Es wird heiss filtriert und das Schwefelblei mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Das Filtrat wird bis auf 50 ccm eingedampft und mit Kalilauge genau neutralisiert. Man fügt jetzt einen Überschuss einer gesättigten Lösung von Calciumacetat zu, lässt unter öfterem Umrühren 4—6 Stdn. stehen, filtriert und wäscht aus, bis Filtrat und Waschwasser genau 100 ccm betragen.

Der Niederschlag ist Calciumtartrat; derselbe wird durch Glühen in einem Platintiegel in Ätzkalk verwandelt und dieser, je nach der Menge, mit 10—15 ccm Normal-säure übergossen. Die Lösung bringt man in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser und titriert den Säureüberschuss mit Normallauge zurück. Für jeden Kubikcentimeter Normal-säure, der durch Ätzkalk gesättigt worden ist, werden 0.075 gr Weinsäure berechnet und der so erhaltenen Menge noch 0.0286 gr zugezählt. (Es ist dies die Menge Weinsäure, welche dem in Lösung gebliebenen Calciumtartrat (0.0358 gr) entspricht.) Die Summe ist die in 200 ccm Wein enthaltene Gesamtweinsäure.

Das Filtrat vom Calciumtartrat wird bis etwa auf 20—30 ccm verdampft, erkalten gelassen und mit dem dreifachen Volumen 96prozentigem Alkohol versetzt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag auf einem vorher getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Dieser Niederschlag besteht aus den Kalksalzen der Äpfelsäure, der Bernsteinsäure, der noch in Lösung gebliebenen Weinsäure und der Schwefelsäure. Er wird mit heissem Wasser und nicht zu viel Salzsäure gelöst, filtriert, das Filtrat heiss mit Calciumkarbonat bis eben zur alkalischen Reaktion versetzt und das Calciumkarbonat abfiltriert. Das Filtrat enthält jetzt die Kalisalze der betreffenden Säuren. Dasselbe wird mit Essigsäure neutralisiert, bis auf einen kleinen Rest eingedampft und siedend heiss mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag

von bernsteinsaurem und schwefelsaurem Baryum wird auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure behandelt und in dem Filtrate, welches jetzt nur das bernsteinsaure Baryum enthält (das auf dem Filter zurückbleibende Baryumsulfat wird geglüht und gewogen), wird durch Zugabe von Schwefelsäure der Baryt ausgefällt. Das erhaltene Baryumsulfat wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

223 BaSO<sub>4</sub> entsprechen 118 Bernsteinsäure.

Die Bernsteinsäure, die Schwefelsäure, sowie die in Lösung gebliebene Menge Weinsäure = 0.0286 gr berechnet man auf die entsprechenden Kalkverbindungen und subtrahiert dieselben von dem Gewichte des oben erhaltenen Gesamtkalkniederschlags; der Rest ist apfelsaurer Kalk, von welchem 172 mgr = 134 mgr Apfelsäure.

Anmerkung. Bei diesem Verfahren finden die mit dem Alkoholniederschlage der Kalksalze von Apfelsäure, Bernsteinsäure etc. zugleich ausfallenden und das Gewicht jenes Niederschlags oft recht wesentlich beeinflussenden Pektinkörper keine Berücksichtigung.

#### 10. Salicylsäure.

„Zum Nachweise derselben sind 100 cem Wein wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform ist zu verdunsten und die wässerige Lösung des Verdampfungsrückstandes mit stark verdünnter Eisenchloridlösung zu prüfen.

Zum Zweck der annähernd quantitativen Bestimmung genügt es, den beim Verdunsten des Chloroforms bleibenden Rückstand, der nochmals aus Chloroform umzukristallisieren ist, zu wägen.“

Zweckmässiger ist folgendes Verfahren von Röse<sup>1)</sup>:

50 cem Wein werden in einem geräumigen Scheidetrichter nach dem Ansäuern mit 5 cem verdünnter Schwefelsäure mit 50 Kubikcentimeter eines Gemisches Ätherpetroläther (1:1) kräftig durchgeschüttelt. Die Trennung beider Schichten erfolgt sehr rasch. Man lässt jetzt die wässerige Schicht ausfliessen und giesst die ätherische durch den Hals des Scheidetrichters unter gleichzeitigem Filtrieren in ein

<sup>1)</sup> Ber. üb. d. 4. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. zu Nürnberg, 1885, 34.

kleines Kölbchen. Nachdem jetzt der Äther und der grösste Teil des Petroläthers bis auf wenige Kubikcentimeter abdestilliert worden ist, bringt man in den noch heissen Kolben 3—4 ccm Wasser und schwenkt gehörig um. Man fügt alsdann unter gelindem Umschütteln einige Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu und filtriert den Inhalt des Kölbchens durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter, durch das nur der wässrige Teil passieren kann. Ist Salicylsäure vorhanden, so besitzt das Filtrat die bekannte violette Färbung.

Bei zweifelhafter Reaktion, welche durch die vom Ätherpetroläther mitgelöste Weingerbsäure bedingt sein kann, säuert man nochmals mit Schwefelsäure an, verdünnt mit etwas Wasser und wiederholt die Ausschüttelung. Die Gerbsäure bleibt diesmal in der wässrigen Lösung zurück.

Siehe auch: L. Medicus, Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. Erlangen 1890, 42.

11. Borsäure. Zu der Asche von 50 ccm Wein setzt man etwas Wasser und einige Tropfen verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion, taucht einen Streifen Curcumapapier in die Lösung und trocknet letzteres im Trockenschrank oder im Uhrglas auf dem Wasserbade bei 100° C. War Borsäure vorhanden, so ist das getrocknete Curcumapapier braunrot gefärbt.

(Zur Herstellung von Curcumapapier digeriert man einen Teil zerstoßener Curcumawurzel mit 6 Teilen schwachem Alkohol und tränkt mit der filtrierten Tinktur Streifen von feinem Filtrierpapier.)

12. Gerbstoff. „Falls eine quantitative Bestimmung des Gerbstoffs (eventuell des Gerbstoffs und Farbstoffs) erforderlich erscheint, ist die Neubauer'sche Chamäleonmethode anzuwenden.

In der Regel genügt folgende Art der Beurteilung des Gerbstoffgehaltes<sup>1)</sup>. In 10 ccm Wein werden, wenn nötig mit titrierter Alkaliflüssigkeit, die freien Säuren bis auf 0.5 gr in 100 ccm abgestumpft. Sodann fügt man 1 ccm einer 40prozentigen Natriumacetat- und zuletzt tropfenweis

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. XXII, 170 und XXIII, 320.

unter Vermeidung eines Überschusses 10prozentige Eisenchloridlösung hinzu. Ein Tropfen der Eisenchloridlösung genügt zur Auställung von je 0.05% Gerbstoff. (Junge Weine werden durch wiederholtes energisches Schütteln von der absorbierten Kohlensäure befreit.)“

Um den Einfluss der Pektinkörper und solcher Substanzen, welche zuweilen schon beim blossen Stehen des Weines an der Luft Trübungen und Braunfärbungen bewirken, zu beseitigen, kann man wie folgt verfahren:

12 ccm Wein werden zur Abscheidung jener Körper mit 30 ccm Alkohol versetzt und umgeschüttelt. Nach dem Absitzen des Niederschlages werden 35 ccm (entsprechend 10 ccm des ursprünglichen Weines) durch ein Faltenfilter abfiltriert, auf 6—7 ccm eingedampft, mit Wasser bis die Flüssigkeit 10 ccm beträgt in, ein Reagensglas gespült und nun behandelt wie oben angegeben. Zur Beurteilung der Menge des gebildeten gerbsauren Eisenoxyds sind Reagensgläser zweckmässig, die in ihrem unteren Teile verengt und in Zehntelkubikcentimeter eingeteilt sind, ausserdem bei 10, 11, 20 und 22 ccm Gehaltsmarken besitzen. In diese Gläser wird zu 10 ccm Wein 1 ccm konz. Lösung von essigsaurem Natron und 1—2 Tropfen 10prozentiger Eisenchloridlösung hinzugefügt, umgeschüttelt und 24 Stdn. stehen gelassen. Für die sich gleichförmig absetzenden Niederschläge von gerbsaurem Eisenoxyd ergibt sich aus folgender Tabelle der approximative Gerbstoffgehalt.

ccm Niederschlag nach 24 Stdn.	Gerbstoffgeh. des Weines	ccm Niederschlag nach 24 Stdn.	Gerbstoffgeh. des Weines
0.1	0.003%	1.0	0.033%
0.2	0.007	2.0	0.066
0.3	0.010	3.0	0.10
0.4	0.013	4.0	0.13
0.5	0.017	5.0	0.17
0.6	0.020	6.0	0.20
0.7	0.023	9.0	0.30
0.8	0.027	12.0	0.40
0.9	0.030		

Hat sich der Niederschlag nicht gleichmässig abgesetzt, so verteilt man denselben in der Flüssigkeit durch Umschütteln und stellt dann über den Grad der Trübung Vergleiche an. Es kann hierbei als Anhalt dienen, dass bei

0.1 % Gerbstoffgehalt Verdünnen im Röhrchen mit destilliertem Wasser von 11 auf 22 ccm und Umschwenken erforderlich ist, damit wie bei 0.05 % die engen Stellen des Gläschens so eben durchscheinend werden, während die weiten ganz undurchsichtig bleiben,

bei 0.02 % die engen deutlich durchsichtig, die weiten so eben schwach durchscheinend,

bei 0.01 % enge und weite Stellen durchsichtig sind und die Flüssigkeit von dunkel blaugrauer Farbe,

bei 0.005 % die Flüssigkeit licht blaugrau,

bei 0.002 % die Flüssigkeit noch deutlich grünlichgelb,

bei 0.001 % die Flüssigkeit sehr schwach grünlichgelb ist.

Bei Rotweinen führt man die Fällung des Gerbstoffs als Eisenoxydsalz am besten in graduierten Cylindern zu 25 ccm aus, erleichtert das Absetzen des Niederschlags alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 ccm, und erst wenn er sich auch dann nicht absetzt, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Wein eine kolorimetrische oder opacimetrische Vergleichsprüfung in oben beschriebenen Gläsern vor.

Methode Neubauer-Löwenthal (Ann. Oenol. II. 1).

Prinzip: Bestimmung der Oxydierbarkeit des Farb- und Gerbstoffes durch Chamäleon in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Indigo.

Erforderliche Lösungen:

a) Chamäleonlösung: 1.333 gr Kaliumpermanganat in 1 l H<sub>2</sub>O gelöst.

Der Wirkungswert dieser Chamäleonlösung wird mittels Oxalsäure oder 4fach oxalsaurem Kali festgestellt. Von einer Oxalsäurelösung, welche 0.63 gr reinste Oxalsäure oder 0.635 gr 4fach oxalsaures Kali in 100 ccm destillierten Wassers enthält, werden 10 ccm mit 5 ccm reinster konz.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Chamäleon

als d  
zur E

+ 2  
Porze  
bis z  
der g

Salzsä  
mit V  
gewas  
Wass

liche  
gross  
obige  
titrier  
Ende  
fließe  
allein  
mehr  
Fall,  
30 c  
mal a

mit e  
Gerbs  
sichti  
titrier

Dahl  
in Mü

$H_2SO_4$  angesäuert, auf ca.  $30^0$  erwärmt und nun obige Chamäleonlösung tropfenweis aus einer Bürette zugefügt.

Man wird ca. 24 ccm Chamäleon gebrauchen.

b) Indigokarminlösung; dieselbe soll nicht stärker sein, als dass 20 ccm derselben 10 ccm obiger Chamäleonlösung zur Entfärbung gebrauchen.

Einstellung: 1000 ccm Wasser + 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) + 20 ccm Indigolösung werden in einer grossen weissen Porzellanschale gemischt und mit Chamäleonlösung titriert bis zum Auftreten des rosenroten Schimmers am Rande der gelb gewordenen Flüssigkeit.

c) Reine Tierkohle<sup>1)</sup>. Dieselbe wird eventuell mit Salzsäure völlig ausgezogen und dann durch Dekantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die so erhaltene Kohle bewahrt man unter Wasser auf.

Ausführung der Bestimmung:

Von 100 ccm entgeistetem und wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefülltem Wein giebt man 10 ccm in eine grosse Porzellanschale, fügt 1 l Wasser hinzu und 10 ccm obiger Schwefelsäure, sowie 20 ccm Indigolösung. Nun titriert man mit Chamäleonlösung, wobei man gegen das Ende der Titration die Chamäleonlösung sehr langsam zufließen lässt, und beachtet, dass die Indigolösung für sich allein ebensoviel oder besser noch einige ccm Chamäleon mehr verlangt, wie die 10 ccm Wein. Ist das nicht der Fall, so setzt man entsprechend mehr Indigolösung zu, etwa 30 oder 40 ccm auf 10 ccm Wein. Der Versuch wird zweimal ausgeführt.

Sodann versetzt man 10 ccm des entgeisteten Weines mit etwas reiner Tierkohle (zur Entfernung des Farb- und Gerbstoffs), schüttelt, filtriert nach einiger Zeit, wäscht vorsichtig mit Wasser aus, bringt das Filtrat auf 1 l und titriert ganz wie oben.

<sup>1)</sup> Indigokarmin bezieht man in sehr guter Qualität von Dahl & Co. in Barmen; gute Tierkohle von Bender u. Hobein in München.

Auch diese Titration wird doppelt ausgeführt.

Beispiel: Der Titer der Lösungen war folgender:

24.6 ccm Chamäleonlösung = 0.063 gr Oxalsäure.

20 ccm Indigolösung gebrauchen für sich allein 9.55 ccm Chamäleon.

## I.

20 ccm Indigolösung	} erforderten 22.55 ccm Cham.
10 ccm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:3)	
10 ccm entg. Wein	
1 l H <sub>2</sub> O	

Desgleichen 22.50 ccm Cham.

45.05 ccm Cham.

Ab für 40 ccm Ind. = 19.10 „ „

Bleibt für Gerbstoff + oxydable Subst. = 25.95 „ Cham-Verbrauch.

## II.

20 ccm Indigolösung	} erforderten 10.35 ccm Cham.
10 „ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:3)	
10 „ des entgeisteten u. mit Tierkohle behan- delten Weines	
1 l H <sub>2</sub> O	

Desgleichen 10.40 „ „

20.75 „ „

Ab für 40 ccm Indigo = 19.10 „ „

Bleibt für oxydable Subst. (Nichtgerbs.) = 1.65 „ Cham-Verbrauch.

Für Farb- und Gerbstoff in 20 ccm Wein wurden also verbraucht 25.95 - 1.65 = 24.30 ccm Cham.

100 ccm Wein gebrauchten also 24.3 × 5 = 121.5 ccm Chamäleon für Farb- und Gerbstoff.

Da nun 24.6 ccm Chamäleonlösung = 0.063 gr Oxalsäure = 0.04157 gr Tannin entsprechen, so finden wir den

Gerb- und Farbstoffgehalt von 100 ccm Wein nach folgender Gleichung:

$$\frac{24.6}{0.04157} = \frac{121.5}{x} = 0.2052 \text{ gr Farb- und Gerbstoff auf Tannin berechnet.}$$

Nach Neubauer's Versuchen erfordern selbst die in Rotweinen enthaltenen Pigmente nur verhältnismässig kleine Mengen von Chamäleon zur Oxydation (im Vergleich zum Gerbstoff); man wird sich dem wahren Gerbstoffgehalte der Rotweine sehr nähern, wenn man von dem gefundenen Tannin 0.01—0.02 gr pro 100 ccm für den Farbstoff in Abzug bringt.

13. Farbstoffe. „Rotweine sind stets auf Theerfarbstoffe zu prüfen. Schlüsse auf die Anwesenheit anderer fremder Farbstoffe aus der Farbe von Niederschlägen und anderen Farbenreaktionen sind nur ausnahmsweise als sicher zu betrachten.

Zur Ermittlung der Theerfarbstoffe ist das Ausschütteln von 100 ccm Wein mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak zu empfehlen. Die ätherischen Ausschüttelungen sind getrennt zu prüfen.“

100 ccm Wein werden mit 5 ccm Ammoniak versetzt und mit 30 ccm Äther in einem cylindrischen Gefässe (Messcylinder zu 150 ccm) kräftig durchgeschüttelt. Von der Ätherschicht pipettiert man sodann 20—25 ccm ab — Filtrieren ist nicht gestattet, weil das Papier Spuren von Fuchsin vollständig zurückbehält —, und verdunstet dieselben in einer weissen Porzellanschale, in welche man einen etwa 5 cm langen, rein weissen Wollfaden gebracht hat. War der Wein frei von Fuchsin und anderen Theerfarben, so ist die Wolle nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs rein weiss geblieben; der Faden, über welchem der ätherische Auszug des nicht mit Ammoniak versetzten Weines verdunstet ist, wird etwas bräunlich missfarben erscheinen. War Fuchsin vorhanden, so hat sich aus der völlig farblosen ammoniakalischen ätherischen Lösung beim Verdunsten die rote Farbe wieder hergestellt und ist auf der Wollfaser fixiert; durch Betupfen mit Salzsäure

wird der Faden farblos oder gelblich; Übersättigen mit Ammoniak ruft die rote Farbe wieder hervor.

Theerfarben, welche sich leichter aus saurer Lösung durch Äther ausschütteln lassen, die sog. Säurefarbstoffe, Säurefuchsin . . ., würden sich durch Rotfärben des Wollfadens mit der nicht ammoniakalischen ätherischen Ausschüttelung zu erkennen geben.

Zum Nachweis derjenigen Farbstoffe, welche die Sulfogruppe enthalten: Säurefuchsin etc. sowie Azofarbstoffe, Bordeauxrot, Ponceau, Congo etc., wird vom Verein schweizerischer analytischer Chemiker folgendes Verfahren von Caze neuve empfohlen: Zu 10 ccm Wein wird eine kleine Messerspitze voll (0.2 gr) gelbes Quecksilberoxyd im Probiereylinder zugesetzt und wenigstens  $\frac{1}{2}$  Minute lang tüchtig umgeschüttelt, oder aber nach dem ersten Schütteln bis zum Sieden erwärmt und hierauf durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Besteht der Farbstoff ganz oder teilweise aus Säurefuchsin oder einem der gebräuchlichen Azofarbstoffe, so bleibt das Filtrat rot, während der natürliche Weinfarbstoff zerstört wird. — Die Wirkung des Quecksilberoxyds ist hier nicht eine oxydierende, sondern dasselbe wirkt auf den Farbstoff lackbildend. — Bei sehr gerbstoffreichen Naturweinen ist das Filtrat bisweilen schwach grau. — Die Empfindlichkeit der Methode ist für die Azofarbstoffe etwas weniger gross, als für die Säurefuchsine — das rote Quecksilberoxyd kann für diese Zwecke nicht verwendet werden.

Zur Unterscheidung der einzelnen Farbstoffe dieser Art oder wenigstens der Gruppe, welcher diese angehören, hat H. Wolff-Winterthur folgende Methode ausgearbeitet:

10 ccm Wein werden mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid geschüttelt, dann mit 10 Tropfen Kalilauge (spezifisches Gewicht 1.27) versetzt, wieder geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Das Filtrat kann sein:

a) schwach gelblich (auch bei natürlichem Farbstoff). Man versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion; das gelbliche Filtrat wird schön rosa: Säurefuchsin.

b) gelbrot, rosa, rotviolett. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert: a) Die Farbe bleibt unverändert oder

wird  
(Man  
die G  
konz.  
Blaur  
purpu  
wiede

säure  
monia  
Koch  
bar w  
v

Kongr  
den M  
(Arch.  
28, 6  
nieder  
Amyla  
Wein  
anal.

leitun

D

Kara  
eiweis  
mit d  
gemis  
wein a  
und is  
liche V  
Norma

1

a

„

Bleiss

31.5 c

Lösun

wird nur rosa: Oxyazofarben, wie Bordeaux, Ponceau etc. (Man dampft das Filtrat im Wasserbade ein und bestätigt die Gegenwart von Oxyazofarben durch die Reaktion mit konz.  $H_2SO_4$ ). b) Die Farbe geht von Gelbrot über in Blaurot bis Blauviolett: Amidoazofarben, wie Kongo, Benzopurpurin, Methylorange etc. Alkali im Überschuss färbt wieder gelbrot.

Geht die ursprüngliche blaurote Farbe des mit Salzsäure angesäuerten Filtrats über in Gelbrot, um mit Ammoniak wieder hergestellt zu werden, so ist der Farbstoff Kochemille oder Orseille, welche beiden aber nur nachweisbar werden, wenn sie in ziemlicher Menge vorhanden sind.

Vom internationalen land- und forstwissenschaftlichen Kongress im Jahre 1891 in Wien wurden ausser vorstehenden Methoden noch empfohlen die Wollprobe von Strohmayer (Arch. f. Hyg. 1893) oder Arata (Ztschr. analyt. Chem. 28, 639) und das Ausschütteln des Filtrats vom Bleiessniederschlag mit Amylalkohol und Prüfung des gefärbten Amylalkohols; es ist jedoch nötig, für diesen Zweck 100 ccm Wein mit 30 ccm Bleiessig zu fällen. (Siehe Romei, Ztschr. anal. Chem. 1872. XI, 176; 1880. XIX, 226).

Weitere Methoden siehe noch bei E. Borgmann, Anleitung zur chemischen Analyse des Weins.

Die Prüfung eines dunkel gefärbten Weissweines auf Karamelzusatz geschieht mit Eiweiss. Frisches Hühner-eiweiss wird durch ein dichtes Flanellläppchen gepresst, dann mit dem gleichen Volum Wasser, dem 15  $\frac{0}{100}$  Weingeist zugemischt sind, verdünnt. Giebt ein dunkel gefärbter Weisswein auf Zusatz von Eiweiss keine oder nur geringe Trübung und ist das Filtrat nicht wesentlich heller als der ursprüngliche Wein, so liegt Grund vor, Karamelzusatz anzunehmen. Normaler Weisswein giebt damit eine starke Trübung.

#### 14. Polarisation.

a) Bei Weissweinen:

„60 ccm Wein werden in einem Maasscylinder mit 3 ccm Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Zu 31.5 ccm des Filtrats setzt man 1.5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, filtriert nochmals und polari-

siert das Filtrat. Man erhält hierdurch eine Verdünnung von 10:11, die Berücksichtigung finden muss.“

b) Bei Rotweinen:

„60 ccm Wein werden mit 6 ccm Bleiessig versetzt und zu 33 ccm des Filtrats das 3 ccm der gesättigten Natriumkarbonatlösung gegeben, nochmals filtriert und polarisiert. Die Verdünnung beträgt hierbei 5:6.

Die obigen Verhältnisse (bei Weiss- und Rotweinen) sind so gewählt, dass letzte Filtrat ausreicht, um die 220 mm lange Röhre, deren Kapazität etwa 28 ccm beträgt, zu füllen.“

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlag muss farblos sein; wenn dies mit den angegebenen Mengen Bleiessig nicht erreicht wird, wie es bei sehr tief gefärbten Rotweinen südlicher Länder wohl vorkommt, so ist der Zusatz von Bleilösung und demgemäss der spätere Zusatz von Natriumkarbonat entsprechend zu vergrössern.

„An Stelle des Bleiessigs können auch möglichst kleine Mengen von gereinigter Tierkohle zum Entfärben verwendet werden. In diesem Falle ist ein Zusatz von Natriumkarbonat für die Polarisation nicht erforderlich, auch wird das Volumen des Weines nicht verändert.“

„Zur Polarisation sind nur grosse genaue Apparate zu benutzen. Die Drehung ist nach Landolt (Ztschr. f. anal. Chem. VII, 9) auf Wildt'sche Grade umzurechnen:

1° Wild	= 4.6063° Soleil
1° Soleil	= 0.217189° Wild
1° Wild	= 2.89005° Ventzke-Soleil
1° Ventzke-Soleil	= 0.346015° Wild.“

1. Der Wein zeigt bei der direkten Polarisation keine ( $\pm 0$ ) Drehung.

Derselbe enthält

- a) keinen Zucker;
- b) er enthält linksdrehenden Invertzucker und rechtsdrehenden Rohrzucker;
- c) er enthält linksdrehenden Zucker und rechtsdrehenden Stärke- zucker.

Invertiere!: 50 ccm Wein werden mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 20 Minuten lang auf 60°

erhitzt, sofort abgekühlt, mit Bleiessig entfärbt und nach vollständigem Erkalten polarisiert.

Zeigt sich nun eine Linksdrehung, so war unvergorener Rohrzucker anwesend.

Vergäre! 50 ccm Wein werden entgeistet, nach dem Erkalten mit möglichst reiner ausgewaschener Hefe versetzt und 36—48 Stdn. bei ca.  $30^{\circ}$  vergären gelassen. Ist die Kohlensäureentwicklung beendet, dann füllt man wieder auf 50 ccm (oder auf 100 ccm) auf, fällt mit Bleiessig, filtriert und polarisiert.

Zeigt sich jetzt Rechtsdrehung, so war die  $\pm$  Drehung durch Kartoffelzucker und linksdrehenden Zucker bedingt.

Ergab eine orientierende Zuckerbestimmung keine Reduktion der Fehling'schen Lösung, so kann die Vergärung unterbleiben.

2. Die direkte Polarisation ergab eine Rechtsdrehung:

Diese kann bedingt sein durch:

- a) unreinen Stärkezucker;
- b) unvergorenen Rohrzucker.

Invertiere! Resultiert eine gleich grosse Linksdrehung, so ist unvergorener Rohrzucker nachgewiesen.

Resultiert Rechtsdrehung, so ist die Gegenwart von Dextrinen aus unreinem Kartoffelzucker — Honig ist zu teuer — als erwiesen zu betrachten, wenn die Drehung  $0.8^{\circ}$  Wild beträgt; wahrscheinlich ist deren Anwesenheit schon bei einer Drehung von  $+ 0.3—0.8^{\circ}$  Wild. Zur Bestätigung dient in diesem Falle die Ausführung des sog. Nessler'schen Verfahrens (ebenso einer Zucker und Dextrinbestimmung).

Nessler's Verfahren (Fresenius, Ztschr. f. anal. Chem. 1882. XXI, 53):

„210 ccm des Weines werden in einer Porzellanschale unter Zusatz von einigen Tropfen einer 20prozentigen Kaliumacetatlösung auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingedampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren nach und nach 200 ccm Weingeist von 90 Volumprozent. Die weingeistige Lösung wird, wenn vollständig geklärt, in einen Kolben abgegossen oder filtriert,

und der Weingeist bis auf etwa 5 ccm abdestilliert oder abgedampft.

Den Rückstand versetzt man mit ca. 15 ccm Wasser und etwas in Wasser aufgeschwemmter Tierkohle, filtriert in einen kleinen graduierten Cylinder und wäscht so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat 30 ccm beträgt.

Zeigt dasselbe bei der Polarisation (200 mmrohr) jetzt eine Drehung von mehr als  $+ 0.5^{\circ}$  Wild, so enthält der Wein die unvergärbaren Stoffe des käuflichen Kartoffelzuckers (Amylin).“

3. Die direkte Polarisation ergab eine Linksdrehung; diese kann herrühren

- a) von unvergorenem, linksdrehendem Fruchtzucker;
- b) es kann zugleich unvergorener Rohrzucker,
- c) unreiner Stärkezucker durch die Linksdrehung verdeckt sein.

Vergärel: Dreht der Wein jetzt  $\pm 0$ , so enthält er nur linksdrehenden Fruchtzucker; resultiert eine Rechtsdrehung, so ist neben linksdrehendem Fruchtzucker noch unreiner Stärkezucker (Dextrine) vorhanden.

Invertiere! Hat die Linksdrehung nach der Inversion zugenommen, so enthält der Wein neben linksdrehendem Zucker auch noch unvergorenen, nicht invertierten Rohrzucker.

NB. Durch den Einfluss der Salzsäure kann die Linksdrehung eine grössere werden, auch ohne Gegenwart von Rohrzucker; daher muss die Linksdrehung mindestens um  $1^{\circ}$  mehr betragen als vor der Inversion. Kontrolle: Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion.

15. Zucker. „Der Zucker ist nach Zusatz von Natriumkarbonat nach der Fehling'schen Methode unter Benutzung getrennter Lösungen, und bei zuckerreichen Weinen (d. h. Weinen, die über 0.5 gr Zucker in 100 ccm enthalten) unter Berücksichtigung der von Soxhlet, bezw. Allihn angegebenen Modifikationen zu bestimmen und als Traubenzucker zu berechnen. Starkgefärbte Weine sind bei niederem Zuckergehalt mit gereinigter Tierkohle, bei hohem Zuckergehalt mit Bleiessig zu entfärben und dann mit Natriumkarbonat zu versetzen.

Deutet die Polarisation auf Vorhandensein von Rohrzucker hin (vergl. unter „Polarisation“), so ist der Zucker nach Inversion der Lösung (Erhitzen mit Salzsäure) in der angeführten Weise nochmals zu bestimmen. Aus der Differenz ist der Rohrzucker zu berechnen.“

Mit gewöhnlichen Weinen wird bei der Zuckerbestimmung selbst folgendermaassen verfahren:

a) 5 cc des mit festem kohlen-sauren Kali alkalisch gemachten Weines werden mit 2 ccm Fehling'scher Lösung (diese ist getrennt aufzubewahren und jedesmal frisch zu mischen) in einem Reagensglase zusammengebracht und im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig klar ist. Ist die überstehende Flüssigkeit entfärbt (gelblich), so war mehr als 0.2 % Zucker vorhanden. Der Zuckergehalt wird dann nach b bestimmt. Ist die überstehende Flüssigkeit blau gefärbt, so war weniger als 0.2 % Zucker vorhanden. Man setzt in dem Falle weitere 5 ccm Wein zu und erhitzt von neuem im Wasserbade. Tritt nun Entfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0.2 und 0.1 %; bleibt auch jetzt noch die überstehende Flüssigkeit blau gefärbt, so war der Zuckergehalt geringer als 0.1 %.

b) Zur Ausführung der Zuckerbestimmung nach Allihn werden bei gewöhnlichen Weinen 30 ccm Kupferlösung, 30 ccm Seignettesalzlösung und 60 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, dann 25 ccm Wein zugegeben und noch 2 Minuten gekocht etc. Gewöhnliche Weissweine können direkt Verwendung finden; aus Rotweinen muss zuvor noch der Gerb- und Farbstoff mit wenig Tierkohle entfernt werden, da diese Stoffe Fehling'sche Lösung ebenfalls reduzieren. Die Tierkohle zeigt aber wie für alle optisch aktiven Substanzen, so auch für Zucker ein gewisses Absorptionsvermögen. Dieses ist, auch relativ, um so grösser, je zuckerreicher die betr. Flüssigkeit ist, und es verringert sich mit abnehmendem Zuckergehalt sehr stark. Daher ist die Tierkohle zwar für Weine mit einem Zuckergehalt unter 0.5 als Entfärbungsmittel anwendbar, für Weine mit höherem Zuckergehalt kann sie aber nicht gebraucht werden; bei diesen ist Bleiessig zu verwenden, wie bei Süssweinen.

Süssweine müssen für die Zuckerbestimmung erst soweit verdünnt werden, dass sie höchstens 1% Zucker enthalten. Den Zuckergehalt der Süssweine findet man annähernd, wenn man von der Extraktmenge  $2\frac{1}{2}$ —3% abzieht; enthält ein Süsswein z. B. 23 gr Extrakt in 100 ccm, so sind 10 ccm desselben auf 200 ccm zu verdünnen. Man bringt die 10 ccm in ein 200 ccmkölbchen, setzt ca. 150 ccm Wasser hinzu und einige Tropfen Bleiessiglösung, schüttelt durch, lässt den Niederschlag absitzen und prüft mit einem Tropfen Bleiessig, ob die Fällung vollständig war. Dann filtriert man den Bleiniederschlag ab, fällt das überschüssige Blei mit kohlen saurem Natron, füllt auf 200 ccm auf, filtriert und benutzt das Filtrat zur Zuckerbestimmung.

Wengleich der unvergorene Zucker des Weins als ein Gemisch von Dextrose und Lävulose (Invertzucker) anzusehen ist, so bestimmt man denselben bisher doch allgemein als Dextrose.<sup>1)</sup>

Wurde durch die Polarisation die Gegenwart von Rohrzucker nachgewiesen, so ist ausser der obigen Zuckerbestimmung noch eine zweite in dem invertierten Wein vorzunehmen. Behufs Invertierung erwärmt man 50 ccm des mit Tierkohle oder Bleiessig und Natriumkarbonat behandelten Weines mit 5 ccm Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.125) 20 Minuten auf 60°, kühlt rasch ab, neutralisiert mit Soda-lösung fast völlig, füllt auf ein bestimmtes Volumen (100 ccm) auf und verfährt wie bekannt.

Aus der Differenz wird der Rohrzucker berechnet, indem man dieselbe mit 0.95 multiplicirt.

Wurde durch die Polarisation die Anwesenheit von unvergorenen Dextrinen des Stärkezuckers erkannt, so kann man zur Bestätigung noch eine Dextrinverzuckerung in nachstehender Weise vornehmen:

250—300 ccm Wein werden genau neutralisiert, durch Eindampfen von Alkohol befreit, sodann mit  $\frac{1}{10}$  Volum Bleiessig gefällt (Farb- und Gerbstoff . . .) auf das ursprüngliche Volum aufgefüllt und filtriert. In dem Filtrat wird

<sup>1)</sup> Bei der Untersuchung der Weine für die deutsche Wein-statistik erfolgt die Berechnung des Zuckers als Invertzucker (Tab. IV).

das überschüssige Blei durch Natriumkarbonat niedergeschlagen und abfiltriert. (Die Verdünnung ist zu beobachten). In der so hergerichteten Lösung bestimmt man

a) den Zucker direkt;

b) 50 ccm werden invertiert und zur Zuckerbestimmung verwendet;

c) 100 ccm werden mit 10 ccm HCl (1.125)  $2\frac{1}{2}$  Stdn. im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, abgekühlt, mit Sodalösung neutralisiert, auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt (je nach dem Grade der Drehung) und nach Allihn zur Zuckerbestimmung verwendet.

16. Saccharin. Siehe bei „Bier“.

17. Gummi (arabisches). „Zur Ermittlung eines etwaigen Zusatzes von Gummi versetzt man 4 ccm Wein mit 10 ccm Weingeist von 96 Volumprozent. Bei Anwesenheit von Gummi wird die Mischung milchig trübe und klärt sich auch nach vielen Stunden nicht vollständig. Der entstehende Niederschlag haftet zum Teil an den Wandungen des Glases und bildet feste Klümpchen. In echtem Weine entstehen nach kurzer Zeit Flocken, welche sich bald absetzen und ziemlich locker bleiben. Zur näheren Prüfung empfiehlt es sich, den Wein zur Sirupdicke einzudampfen, mit Weingeist von obiger Stärke auszuziehen und den unlöslichen Teil in Wasser zu lösen. Man versetzt diese Lösung mit etwas Salzsäure (vom spezifischen Gewicht 1.10), erhitzt unter Druck 2 Stdn. lang und bestimmt dann den Reduktionswert mit Fehling'scher Lösung unter Berechnung auf Dextrose. Bei echten Weinen erhält man auf diese Weise keine irgend erhebliche Reduktion<sup>1)</sup>. (Dextrine würden auf dieselbe Weise zu ermitteln sein).“

Vergleiche Nessler und Barth, Ztschr. analyt. Chem. XXII, 165.

Gummi arabicum und Dextrin unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften von einander: Gummi arabicum dreht die Polarisationssebene des Lichtes nach links, und zwar

<sup>1)</sup> Die durch Alkohol fällbaren Körper der Naturweine (Weinstein, Pektinstoffe, Salze etc.) sind durch Erhitzen mit Säure nicht in Zucker überföhrbar.

eine 1prozentige wässrige Lösung im 200 mmrohr etwa  $0.3^{\circ}$  Wild, und das Drehungsvermögen wird durch Behandeln mit Tierkohle nur wenig vermindert; Dextrin dreht in 1prozentiger Lösung etwa  $3.5^{\circ}$  Wild nach rechts, und wird aus wässriger Lösung durch Tierkohle leicht und fast vollständig absorbiert. Durch Bleizucker und Bleiessig ist Gummi arabicum aus seinen Lösungen fällbar, Dextrin nicht.

18. Mannit. Da man in einigen Fällen das Vorkommen von Mannit im Weine beobachtet hat, so ist beim Auftreten von spiessförmigen Krystallen im Extrakt und Glycerin auf Mannit Rücksicht zu nehmen.

Der Mannit ist optisch unwirksam und durch sein Auskrystallisieren aus der heissen alkoholischen Lösung in langen Nadeln beim Erkalten charakterisiert.

19. Stickstoff. „Bei der Bestimmung des Stickstoffs ist die Natronkalkmethode anzuwenden.“

Bequemer ist die Kjeldahl'sche Methode; nach dieser dampft man 50 ccm Wein oder 25 ccm Süsswein direkt im Zersetzungskölbchen ein etc.

20. Mineralstoffe. „Zur Bestimmung derselben werden 50 ccm Wein angewandt“ (Verwendung des gewogenen Extraktes).

„Findet eine unvollständige Verbrennung statt, so wird die Kohle mit etwas Wasser ausgelaugt und für sich verbrannt. Die Lösung dampft man in der gleichen Schale ein und glüht die Gesamtmenge der Asche schwach.“ Eine Prüfung der Reaktion der Asche ist wünschenswert. Meist genügt es, die Kohle anzunässen, die wässrige Auslaugung durch Neigen der Schale von den Kohleparticelchen zu entfernen ohne sie abzugießen, und nun vorsichtig zu trocknen und zu glühen.

#### Einzelne Mineralstoffe.

a) Chlorbestimmung. „Der Wein wird mit Natriumkarbonat übersättigt, eingedampft, der Rückstand schwach geglüht und mit Wasser erschöpft. In dieser Lösung ist das Chlor titrimetrisch nach Volhard (Ansäuern mit Salpetersäure, Zusatz von Eisenaunlösung und überschüssiger  $\frac{1}{10}$  Normal Silberlösung, Zurücktiterieren mit

$\frac{1}{10}$  Normal-Rhodankalilösung; 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N-AgNO<sub>3</sub> lösg. = 0.00355 Cl) oder auch gewichtsanalytisch zu bestimmen.“

„Weine, deren Asche durch einfaches Glühen nicht weiss wird, enthalten in der Regel erhebliche Mengen von Chlor (Kochsalz).“

b) Schwefelsäure. „Diese ist im Wein direkt mit Chlorbaryum zu bestimmen. Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure ist nur dann auszuführen, wenn die qualitative Prüfung auf ein Vorhandensein anormaler Mengen derselben schliessen lässt.

Bei schleimigen oder stark trüben Weinen ist die vorherige Klärung mit (sulfatfreier) spanischer Erde<sup>1)</sup> zu empfehlen.

Kommt es in einem besonderen Falle darauf an, zu untersuchen, ob freie Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat vorhanden, so muss der Beweis geliefert werden, dass mehr Schwefelsäure zugegen ist, als sämtliche Basen zur Bildung neutraler Salze erfordern.“

Bei Rotweinen kann man den Farbstoff zuvor mit sulfatfreier Kalkmilch füllen: 100 ccm Wein werden in einem 200 ccmkölbchen mit Kalkmilch gefällt, auf 200 ccm aufgefüllt und durch ein trocknes Filter filtriert. In 100 ccm Filtrat = 50 ccm Wein wird nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt.  $\text{BaSO}_4 \times 0.34 = \text{SO}_3$ ;  $\text{BaSO}_4 \times 0.74 = \text{K}_2\text{SO}_4$ . Anstatt das Baryumsulfat zu wiegen, kann man auch folgenden Weg einschlagen<sup>2)</sup>. Man bereitet sich eine Chlorbaryumlösung, indem man 14 gr trocknes BaCl<sub>2</sub> unter Zusatz von 50 ccm HCl zum Liter löst. Verwendet man 10 ccm Wein, dann entspricht 1 ccm verbrauchter Chlorbaryumlösung einem Gehalt von 1 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Liter; es werden also je 10 ccm Wein mit 0.7, 1, 1.5, 2 ccm und mehr Chlorbaryumlösung versetzt; man kocht, lässt absitzen, filtriert und prüft das Filtrat mit Chlorbaryum. Entsteht in dem Filtrat auf weiteren Zusatz von BaCl<sub>2</sub> noch ein Niederschlag, so ist der Schwefelsäuregehalt

<sup>1)</sup> Von Moritz Amson in Stuttgart zu beziehen.

<sup>2)</sup> E. Houdarät, Bull. soc. chim. 36, 546; Berl. Ber. 1882, XV, 264.

grösser als dem Chlorbaryumzusatz der Probe entspricht, — kleiner wenn das Filtrat klar bleibt.

c) Phosphorsäure. „Bei Weinen mit nicht deutlich alkalisch reagierender Asche ist die Bestimmung in der Weise auszuführen, dass der Wein mit Natriumkarbonat und Kaliumnitrat eingedampft, der Rückstand schwach gegläht und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen wird; alsdann ist die Molybdänmethode anzuwenden. Reagiert die Asche erheblich alkalisch, so kann die salpetersaure Lösung derselben unmittelbar zur Phosphorsäurebestimmung verwendet werden.“  $Mg_2P_2O_7 \times 0.64 = P_2O_5$ .

Siehe: Musculus und Amthor. Ztschr. anal. Chem. 1882. XXI, 193. W. Fresenius, Das. 1889. XXVIII, 67.

d) „Die übrigen Mineralstoffe des Weines (auch eventuell Thonerde) sind in der Asche, bezw. dem Verkohlungsrückstände nach bekannten Methoden zu bestimmen.“

Der Kalk muss wegen der Gegenwart von Phosphorsäure aus essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammon gefällt werden.

21. Salpetersäure. 100 ccm Wein werden nahezu vollständig eingedampft, die salpetersauren Salze nach dem Erkalten mit 30—40 ccm hochprozentigem Alkohol in der Kälte extrahiert, das alkoholische Filtrat in einer Porzellanschale unter Zusatz von salpetersäurefreier Tierkohle zur Trockne verdampft und in der Kälte mit 15 ccm dest. Wasser aufgenommen. Das Filtrat wird direkt in eine grössere Eprouvette tropfen gelassen, in der sich 10 ccm konz. Schwefelsäure befinden, die einen Zusatz von Diphenylamin erhalten, welcher für 100 ccm 0.01 gr beträgt. Eintretende blaue oder blaugrüne vorübergehende Färbung gilt als Beweis des Vorhandenseins der Salpetersäure. (E. Egger, Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. in Speier S. 77).

22. Schweflige Säure. „Es werden 100 ccm Wein im Kohlensäurestrom nach Zusatz von Phosphorsäure abdestilliert. Zur Aufnahme des Destillates werden 5 ccm Normaljodlösung vorgelegt. Nachdem das erste Drittel abdestilliert ist, wird das Destillat, das noch Überschuss an freiem Jod enthalten muss, mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Baryumchlorid versetzt“ ( $1 BaSO_4 = 0.274 SO_2$ ).

Es ist praktischer, ein grösseres Quantum Wein 200 bis 300 ccm) in Arbeit zu nehmen.

Siehe noch: M. Ripper, Weinbau und Weinhandel 1890, 168 (Hilger's Vierteljahrschr. 1890. V, 203.

### 23. Verschnitt von Traubenwein mit Obstwein.

„Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen. Namentlich sind alle auf einzelne Reaktionen sich stützenden Methoden, Obstwein vom Traubenwein zu unterscheiden trügerlich; auch kann nicht immer aus der Abwesenheit von Weinsteinensäure oder der Anwesenheit geringer Mengen derselben mit Gewissheit geschlossen werden, dass ein Wein kein Traubenwein sei.“

### Beurteilung des Weines<sup>1)</sup>.

Bei der Beurteilung eines Weines durch den chemischen Sachverständigen handelt es sich nur darum, ob der vorgelegte Wein in seiner Zusammensetzung derjenigen eines Naturweines entspricht; die Frage, ob ein Wein thatsächlich einer bestimmten Lage und einem bestimmten Jahrgange entspricht, kann nur selten sicher beantwortet werden; da die wesentlichen Bestandteile des Weines grossen Schwankungen unterworfen sind. Manipulationen dagegen, welche eine erhebliche Vermehrung der Quantität bezwecken, sowie fremdartige Zusätze lassen sich meist mit Sicherheit nachweisen.

1. Extraktgehalt. „Weine, welche lediglich aus reinem Traubensaft bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extraktmengen, welche unter 1.5 gr in 100 ccm liegen<sup>2)</sup>. Extraktärmere Weine sind somit zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen wird, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extraktmengen vorkommen.

Nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren beträgt der Extraktrest bei Naturweinen nach den jetzt vor-

<sup>1)</sup> M. Barth, Weinanalyse.

<sup>2)</sup> In Oesterreich wird 1.4 gr als unterste Grenze angenommen.

liegenden Erfahrungen mindestens 1.1 gr, nach Abzug der freien Säuren mindestens 1 gr in 100 ccm. — Weine, welche geringere Extraktreste zeigen, sind zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges so geringe Extraktreste enthalten.“

Bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiet entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässriger Zuckerlösung

a) der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1.5 gr, der nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1.1 gr, der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1.0 gr;

b) der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0.14 gr in einer Menge von 100 ccm Wein herabgesetzt werden.

(Bekanntm. d. Reichskanzlers vom 29. April 1892).

Die freie Vereinigung bayr. Vertreter der angewandten Chemie hat hierzu noch folgende Resolutionen gefasst:

a) „Nach Auffassung der freien Vereinigung bayr. Vertr. d. angew. Chemie auf ihrer 11. Jahresversammlung am 3. Aug. 1892 in Regensburg ist als Extrakt im Sinne des Gesetzes vom 20. April 1892, betr. den Verkehr mit Wein, bzw. der Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 29. April 1892 der Eindunstungsrückstand des Weines zu erachten, falls er nicht mehr als 0.1 % Zucker enthält, welcher letzterer stets zu bestimmen ist. Sind grössere Mengen als 0.1 % Zucker vorhanden, so sind die gefundenen grösseren Mengen vom Eindunstungsrückstand in Abzug zu bringen, der Rest ist als Extrakt zu bezeichnen.

b) Es ist ferner nach Anschauung der Vereinigung die Absicht des Gesetzgebers betr. den Verkehr mit Wein nicht zu erreichen, wenn die Untersuchung der Weine lediglich auf Bestimmung von Extrakt, Zucker, Säure, Mineralstoffe beschränkt wird. Es können weiter nach Anschauung der Vereinigung auf Grund einer derartigen beschränkten Untersuchung Weine nicht als den Bestimmungen des Gesetzes entsprechend bezeichnet werden (Ber. üb. d. 11. Vers.)“.

Weine aus sehr schlechten Jahrgängen, auch Weine aus Trauben, die von der Peronospora befallen waren, können niedrigere Extraktreste aufweisen; solche Weine unterscheiden sich von den mit Wasser verdünnten durch ihren hohen Säuregehalt.

Nach den Beschlüssen schweizerischer analytischer Chemiker sind Weine, deren Extraktgehalt (nach Abzug des Zuckers) weniger als 1.5 gr bei Rot-, 1.4 gr bei Weissweinen beträgt, zu beanstanden.

2. Verhältnis zwischen Extraktgehalt und Mineralstoffen. „Ein Wein, der erheblich mehr als 10 % der Extraktmenge an Mineralstoffen enthält, muss entsprechend mehr Extrakt enthalten, wie sonst als Minimalgehalt angenommen wird. Bei Naturweinen kommt sehr häufig ein annäherndes Verhältnis von 1 Gewichtsteil Mineralstoffe auf 10 Gewichtsteile Extrakt vor. Ein erhebliches Abweichen von diesem Verhältnis berechtigt aber noch nicht zur Annahme, dass der Wein gefälscht sei.“

3. Verhältnis zwischen Extraktgehalt und Zucker. „Ausgegorene nichtsüsse Weine enthalten meist 0.01—0.1 % Zucker. Ist der Zuckergehalt grösser als 0.1 %, so muss dementsprechend auch der Extraktgehalt sich über die unterste Grenze mit 1 % Extraktrest erheben.“

„Extraktrest“ schlechtweg bedeutet die Differenz zwischen Gesamtextrakt und dem Zahlenausdruck für die freien Säuren.

4. Verhältnis zwischen Extrakt und Gerbstoffgehalt. „Gerbstoff ist in grösseren oder geringeren Mengen im Wein enthalten, je nachdem derselbe längere oder kürzere Zeit während und nach der Gärung mit Trestern und Kämmen in Berührung geblieben ist. Daher enthalten Rotweine ganz allgemein mehr Gerbstoff als Weissweine, letztere gewöhnlich 0.002—0.010 %; Rotweine 0.05—0.2 % aus südlichen Ländern sogar bis 0.4 %. Weisse Tresterweine sind extraktarm und zugleich gerbstoffreich.“

Rotweine mit wenig Gerbstoff (0.05—0.1 %) können Beerweine sein, d. h. ohne Kämme vergoren haben. Rot-

weine mit weniger als  $0.05 \frac{0}{0}$  Gerbstoff sind des Verschnittes mit Weisswein verdächtig.

Eine Verminderung des Gerbstoffgehaltes der Rotweine kann auch durch Schönen eintreten, da aber die Schönung auch Farbstoff entfernt, so ist man mit den Schönedosen sparsam. 2 Hühnereiweiss oder 4 gr Hausenblase (lufttrockne Substanz) auf 1 hl Wein verringern den Gerbstoffgehalt desselben um  $0.003-0.005 \frac{0}{0}$ .

Rotweine mit über  $0.1 \frac{0}{0}$  Gerbstoff haben bei der längeren Berührung mit den Tretern und Kämmen zugleich entsprechende Mengen anderer Extraktivstoffe daraus ausgelaugt; echte Rotweine mit  $0.2 \frac{0}{0}$  und mehr Gerbstoff und mit  $0.5 \frac{0}{0}$  Säure haben nach den bisherigen Erfahrungen nicht weniger als  $2 \frac{0}{0}$  Gesamtextrakt.

5. Gehalt an freier Weinsteinensäure. „Die Menge der freien Weinsteinensäure beträgt nach den bisherigen Erfahrungen in Naturweinen nicht mehr als  $\frac{1}{6}$  der gesamten nichtflüchtigen Säuren.“ Nur in sehr sauren, aus unreifen Trauben hergestellten Weinen ist die freie Weinsäure in grösserer Menge enthalten; Weine aus gutgereiften Trauben enthalten nur sehr geringe Mengen.

6. Gehalt an Weinstein. Der Weinstein ist ein normaler Weinbestandteil. Im Mittel beträgt der Gehalt an Weinstein 0.2 gr in 100 ccm. Ein niedriger Gehalt an Weinstein kann bedingt sein durch Strecken des Weines, durch starke Temperaturerniedrigung, bei welchem der Weinstein sich ausscheidet und später nicht mehr löst, durch Zusatz von Calciumkarbonat behufs Entsäuerung (Ausscheidung als weinsaure Kalk), endlich durch Krankheiten des Weines (Fäulnis der Hefe).

7. Die übrigen natürlichen Säuren des Weines. Äpfelsäure kommt besonders in Weinen geringerer Jahrgänge in grösserer Menge im Wein vor (nach Kayser  $0.272-0.396$  gr in 100 ccm).

Bernsteinsäure ist Nebenprodukt der alkoholischen Gärung.

Citronensäure ist in Naturweinen nur in sehr geringen ( $0.003$  gr in 100 ccm) Mengen vorhanden; die Anwesenheit grösserer Mengen deutet auf Zusatz (zum Auf-

frischen übermässig gestreckter Weine) oder auf Verwendung von Tamarindenmus.

Essigsäure, die in geringen Mengen in jedem Wein enthalten ist, kann in grösserer Menge auftreten infolge des Wucherns von *Mycoderma aceti* (nachlässige Behandlung der Rotweinmaische).

Nach den Beschlüssen deutscher Önochemiker i. J. 1890 in Karlsruhe ist ein Wein als „zum Stiche geneigt“ zu bezeichnen, wenn derselbe folgende Mengen flüchtiger Säure als Essigsäure berechnet, enthält:

bei Weissweinen	0.08 $\frac{0}{0}$
„ Rotweinen	0.12 $\frac{0}{0}$ .

Als „verdorben“ (stichig) sind Weine zu bezeichnen, wenn deren Gehalt an flüchtiger Säure beträgt:

bei Weissweinen	0.12 $\frac{0}{0}$
„ Rotweinen	0.16 $\frac{0}{0}$ .

Selbstverständlich sind bei der Beurteilung die sonstigen Verhältnisse der Weine zu berücksichtigen.

#### 8. Verhältnis von Alkohol zu Glycerin.

„Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gew. T. Weingeist: 7 Gew. T. Glycerin, und 100 Gew. T. Weingeist: 14 Gew. T. Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältnis zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist bzw. Glycerin zu schliessen.“

Demnach sind Weine mit weniger als 7 gr Glycerin auf je 100 gr Alkohol als mit Weingeist versetzt, solche mit mehr als 14 gr Glycerin auf je 100 gr Alkohol als mit Glycerin versetzt zu beurteilen.

„Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Volumprozent — Ges. v. 20. April 1892 —) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurteilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen.“

„Bei Beurteilung von Süssweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maassgebend“, weil solche auf Weingeistzusatz allein hin nicht beanstandet werden.

Ein während der Gärung entstehender Gehalt der Gärflüssigkeit an Essigsäure drückt für den Rest der Gärung die sich bildenden Glycerinmengen unter die bei normalen

Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7 ‰ des entstehenden Weingeistes hinab und zwar z. T. bis unter 6 ‰.

Unter sonst gleichen Bedingungen bildet sich in einer gärenden Flüssigkeit um so mehr Glycerin, je mehr fixe Säuren sie enthält, doch schwankt die Glycerinmenge für einen Spielraum von 0.16—1.07 ‰ fixer Säure nur zwischen 7.6 und 9.5 ‰ der Weingeistmenge.<sup>1)</sup>

#### 9. Die Mineralstoffe.

„Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzwerte nicht anzunehmen. Die Annahme, dass bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet.

Weine, welche weniger als 0.14 gr Mineralstoffe in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, dass Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mengen von Mineralstoffen vorkommen.“<sup>2)</sup>

„Weine, welche mehr als 0.05 gr Kochsalz in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden.“

Der Kochsalzgehalt normaler Weine beträgt 0.003—0.01 ‰ (kochsalzhaltige Schöne, kochsalzhaltiges Brunnenwasser, Zusatz von Kochsalz zur Erhöhung der Asche).

Rotweine, welche mehr als 0.092 gr Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ), entsprechend 0.20 gr Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) in 100 ccm enthalten, dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden (R. Ges. v. 20. April 1892). Diese Bestimmung findet jedoch auf solche Rotweine nicht Anwendung, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Handel kommen.

#### 10. Schweflige Säure.

Diese gelangt in den Wein durch das sog. „Einbrennen“ der Fässer mit angezündeten Schwefelschnitten; die schweflige Säure geht bei längerem Lagern des Weines allmählich in Schwefelsäure über.

<sup>1)</sup> M. Barth, Ztschr. f. Weinb. u. Kellerwirtschaft 1885, No. 9.

<sup>2)</sup> In Österreich wird 0.13 gr als unterste Grenze angenommen. Siehe auch unter „Extrakt“.

Nach einem Beschlusse der freien Vereinigung bayr. Chemiker ist ein Wein, welcher über 80 mgr schwefeliger Säure im Liter enthält, als stark geschwefelt zu erklären.<sup>1)</sup> In demselben Sinne sprach sich der Verein der schweizerischen analytischen Chemiker auf seiner in Luzern am 26. und 27. Sept. 1891 abgehaltenen Versammlung aus.<sup>2)</sup> Die medicinische Fakultät der Universität Wien bezeichnet einen Gehalt von mehr als 8 mgr SO<sub>2</sub> im Liter als nicht mehr zulässig.

#### 11. Salpetersäure.

Der Nachweis der Salpetersäure giebt einen wertvollen Anhaltspunkt zur Beurteilung, ob eine Verlängerung (Gallisierung, Patiotisierung) eines Weines stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschliesslich auf den Nachweis der Salpetersäure basiert werden, es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung des Weines bestimmt behaupten zu können (Resolution d. fr. Vereinigung bayr. Vertr. d. ang. Chem. auf ihrer 7. Versammlung in Speier).

#### 12. Einfluss von Krankheiten auf die Zusammensetzung des Weines.

„Durch verschiedene Einflüsse können Weine schleimig (zäh, weich), schwarz, braun, trübe oder bitter werden; sie können auch sonst Farbe, Geschmack und Geruch wesentlich ändern; auch kann der Farbstoff der Rotweine sich in fester Form abscheiden, ohne dass alle diese Erscheinungen an und für sich berechtigten, die Weine deshalb als unecht zu bezeichnen.“

#### 13. Nachgärung.

„Wenn in einem Weine während des Sommers eine starke Gärung auftritt, so gestattet dies noch nicht die Annahme, dass ein Zusatz von Zucker oder zuckerreichen Substanzen, z. B. Honig u. a., stattgefunden habe; denn die erste Gärung kann durch verschiedene Umstände verhindert, oder dem Wein kann ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.“

<sup>1)</sup> Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. in Erlangen, 1890, p. 62.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1891, No. 80.

### 3. Branntweine (Liköre).

Unter „Branntwein“ versteht man hochprozentige, durch Vergärung zuckerhaltiger Stoffe erzeugte alkoholische Flüssigkeiten. Liköre sind alkoholhaltige Flüssigkeiten, welche einen Zusatz von Zucker, Pflanzenextrakten, ätherischen Ölen oder Bitterstoffen erfahren haben.

Der wesentlichste Bestandteil dieser Getränke ist demnach Alkohol (Spiritus), das Produkt der geistigen Gärung.

Das **Rohmaterial** zur Alkoholfabrikation können liefern:

1. Flüssigkeiten, welche bereits Alkohol enthalten, der also nur mehr abdestilliert werden muss (Wein, Obstwein).
2. Zuckerhaltige Stoffe, wie süsse Früchte, Zuckerrüben, Zuckerrohrmelasse etc. Hier muss die zuckerhaltige Masse zuerst der Gärung unterworfen werden.

3. Alle Substanzen, welche Stoffe enthalten, die in Traubenzucker überführbar sind, vor allem die Stärkemehl führenden Knollen der Kartoffeln und die Getreidekörner.

Die **Fabrikation des Spiritus**<sup>1)</sup> zerfällt in denjenigen Fabriken, welche stärkemehlhaltige Rohstoffe verarbeiten in drei Abschnitte:

1. Das Maischen (Verzuckern der Stärke mit Malz oder Säure),
2. Die Vergärung derselben,
3. Die Abscheidung des Alkohols (Destillation).

Bei Verwendung zuckerhaltiger Rohstoffe fällt das Maischen fort, bei Verwendung alkoholhaltiger Rohstoffe auch die Gärung.

#### Das Maischen.

Die Rohstoffe werden zuerst gewaschen, dann durch Dämpfen aufgeschlossen, zerkleinert und verkleistert. Während früher Kartoffeln in offenen Holzfässern mit Dampf gargekocht und dann durch Walzen zerquetscht, Getreide nur geschrotet wurde, geschehen alle diese Operationen jetzt im sog. Henze, einem Apparat, der das Zerkleinern durch Ausblasen der gedämpften Rohstoffe durch enge scharfkantige Oeffnungen (Schlitzroste etc.) besorgt.

<sup>1)</sup> Siehe Ost, Lehrb. d. techn. Chem.

Zur Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Rohstoffe wird Malz benutzt, in der Regel Gersten-Grünmalz<sup>1)</sup>; dasselbe dient einesteils zur Überführung der Stärke in Maltose, andererseits als Nährstoff für die Hefe (siehe später). Auf 100 kgr Kartoffeln werden ca. 5 kgr Grünmalz gerechnet, wovon die Hälfte für die Hefenbereitung dient.

In den Maischbottich kommt nun zunächst die mit Wasser angerührte „Malzmilch“, dann wird der Inhalt des Henze langsam eingelassen. Durch besondere Vorrichtungen ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur im Bottich 65° nicht übersteigt; bei höherer Temperatur wird die Diastase geschwächt, niedere Temperatur ist für die Entwicklung von Buttersäureferment günstiger. Unter beständigem Umrühren (Rührwerk) wird nun die Masse in  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde verzuckert (Kontrolle mit Jodlösung); das Stärkemehl wird durch die Diastase des Malzes zu ca.  $\frac{4}{5}$  in Maltose, der Rest in Dextrine verwandelt, die erst während der Gärung durch die „nachwirkende Kraft der Diastase“ in Maltose übergeführt werden.

Die verzuckerte Maische wird dann, gewöhnlich im Maischbottich, durch besondere Kühlvorrichtungen auf eine Gärtemperatur von 10—17° abgekühlt. In älteren Brennereien sind auch noch Kühlschiffe, Berieselungskühler etc. in Gebrauch.

In kleinen Kornbrennereien wird noch ohne Dämpfer gemaischt; 1 T. Malz und 5 T. Roggen werden geschrotet (Grünmalz wird gequetscht), im Maischbottich mit Wasser angerührt und durch Dampf auf 60—65° C. erhitzt.

Ausser durch Diastase kann die Verzuckerung auch durch Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) geschehen; Salzsäure verzuckert besser als Schwefelsäure. Die Schlempe wird dadurch aber für die Viehfütterung ungeeigneter (Neutralisation mit Soda).

Der Vorgang des Maischens ist also im Allgemeinen derselbe wie bei der Bierbereitung; im letzteren Falle wird

<sup>1)</sup> 100 T. Gerste geben 140 T. Grünmalz oder 80 T. Darmmalz; 1 Teil Grünmalz hat aber fast dieselbe verzuckernde Kraft wie ein Teil Darmmalz.

jedoch der Verzuckerungsprozess unterbrochen (Vernichten der Fermente durch Kochen der Würze), weil hier nur ein Teil der Stärke in Maltose umgewandelt, ein anderer Teil aber in Form von Dextrinen dem Bier erhalten werden soll (Extrakt des Bieres). In der Brennerei dagegen wird eine möglichst vollständige Verzuckerung, eine thunlichst grosse Alkoholausbeute erstrebt.

**Gärung.** Die verzuckerte „süsse“ Maische hat einen Zucker- und Dextringehalt von 20—25% (Ermittelung mit dem Saccharometer). Maischen, deren Zuckergehalt über 25% liegt, vergären nicht mehr vollständig, weil die Hefewirkung durch Alkohol von 13—15%<sup>1)</sup> behindert wird. Als Gärgefässe werden eichene Bottiche von 4—5000 Liter Inhalt benutzt. Der über der Maische leer bleibende Raum (etwa  $\frac{1}{10}$ ) heisst der „Steigraum“; die zur Gärung erforderliche Hefe, die Hefenmaische, wird wie folgt bereitet:

Die Rohstoffe, Grün- oder Darmmalz, mit oder ohne  $\frac{1}{2}$ —1 T. Roggenschrot werden gewaschen, zerkleinert und bei 65—67° verzuckert; dann wird die Maische auf 50° abgekühlt und  $\frac{1}{2}$  Tag bei dieser Temperatur stehen gelassen. Dadurch tritt eine Säurebildung ein; die auftretende Milchsäure ist ein Gift für die schädlichen Buttersäure<sup>2)</sup> und andere Spaltpilze, andererseits bewirkt sie eine teilweise Zersetzung von Stickstoffsubstanzen in lösliche Peptone und Amide, Stoffe, welche der Hefe als Nahrung dienen. Das Wachstum der Hefe selbst wird durch die geringe Menge Milchsäure — dieselbe soll nur ca. 1% betragen — nicht beeinträchtigt. Die Säuerung und Hefezüchtung geschieht in der geheizten Hefekammer, deren Luft mit Milchsäureferment geschwängert ist. Wenn die Säuerung beendet ist, wird auf 15—20° C. abgekühlt und Mutterhefe (Presshefe oder selbst erzeugte Kunsthefe) zugegeben. Nach etwa 12 Stunden, in welcher die Temperatur der Hefenmaische bis

<sup>1)</sup> 2 T. Zucker liefern 1 T. Alkohol.

<sup>2)</sup> Buttersäure wirkt bereits in einer Menge von 0.1% hemmend auf die Gärung ein; durch die Verzuckerungstemperatur (65°) werden übrigens gleichfalls Buttersäurefermente getötet.

auf 25—30° gestiegen ist, hat sich die Hefe auf das 4 bis 5fache vermehrt, sie ist „reif“.

Das Zufügen der „gesäuerten“ Hefenmaische zu der auf die „Anstelltemperatur“, 10—17° C., abgekühlten „süssen“ Hauptmaische wird als „Anstellen, Zeuggeben“ bezeichnet. In den ersten 24 Stunden nach dem Anstellen zeigt sich nur eine schwache Kohlensäureentwicklung, es findet wesentlich eine Hefenvermehrung statt; dann tritt die Hauptgärung (stürmische Kohlensäureentwicklung) ein, bei welcher die Temperatur bis auf 30° C. ansteigt. Je konzentrierter die Maische ist, desto grösser ist die Temperatursteigerung. Nach weiteren 12—18 Stunden wird die Gärung schwächer; es tritt die sog. Nachgärung ein, während welcher die weitere Umwandlung der noch nicht verzuckerten Dextrine in Maltose und die Vergärung dieser erfolgt. Die Gärdauer ist in Deutschland steueramtlich auf 72 Stunden festgesetzt.

100 gr reine trockene Stärke sollen theoretisch 71.62 Literprocente Alkohol liefern; in der Praxis gewinnt man jedoch nur 55—60 Literprocente.

Fehlerhafte Gärungen sind: die Schaumgärung und die Deckengärung.

Die Ursachen der Schaumgärung, welche sich durch sehr starkes, oft mit grossen Verlusten verbundenes Übersäumen äussert, können in der Beschaffenheit des verwendeten Rohmaterials, oder auch in den Eigenschaften der Hefe begründet sein. In den Hefefabriken wird sie durch Aufgiessen von wenig dickflüssigem Schweineschmalz erfolgreich bekämpft.

Die Deckengärung ist eine zu schwache Gärung; die Oberfläche hat eine feststehende Treberdecke.

Bei der Verarbeitung von zuckerhaltigen Früchten (Zwetschgen, Heidelbeeren, Äpfel etc.) werden die Rohstoffe zerquetscht (oft mit einem Teil der Kerne), mit Zucker versetzt und ohne Hefenzusatz der Gärung überlassen.

**Destillation.** Dieselbe bezweckt die Abscheidung des Alkohols aus der vergorenen Maische.

Wenn es sich um die Herstellung von Trinkbranntweinen aus Wein, Obstwein, Zuckerrohrmelasse etc. handelt, also aus

den Rohstoffen der Klasse 1 und 2, so ist die Destillation eine einfache, da es sich in diesem Falle nur um eine Konzentrierung der alkoholischen Flüssigkeit, nicht um die völlige Trennung des Alkohols vom Wasser, andererseits auch nicht um die völlige Entfernung jener Fuselöle handelt, welche diesen Branntweinen ihren charakteristischen Geschmack und Geruch verleihen, daher sogar dem Branntwein teilweise erhalten bleiben sollen. Die Destillation dieser Branntweine geschieht in der Weise, dass die Maische in einer Destillierblase erhitzt und die alkoholhaltigen Dämpfe abgekühlt werden. Das Produkt der ersten Destillation heisst „der Lutter“; er enthält 10—20% Alkohol. Der Destillationsrückstand (Phlegma, Schlempe) darf keinen Alkohol mehr enthalten. Durch wiederholte Destillation des Lutters bringt man den Branntwein auf die verlangte Stärke. Dieses Destillationsverfahren ist in Fabriken durch zweckmässigere ersetzt worden, zunächst durch den für „zusammengesetzte Destillation“ konstruierten Apparat von Pistorius, dann durch Apparate für kontinuierlichen Betrieb, Kolonnenapparate.

Handelt es sich dagegen um Destillation von vergorenen Maischen, also um Alkohol aus Kartoffeln, Korn etc., so ist eine Abscheidung von den bei der Gärung entstandenen Nebenprodukten, Aldehyd, freie Säuren, besonders von höher siedenden Alkoholen: Propyl-, Isobutylalkohol und vor allem Amylalkohol, dem Hauptbestandteil des Fuselöls, notwendig.

Zwar werden die niedrig siedenden Produkte (Aldehyd, flüchtige Säuren) in dem „Vorlauf“, dem bei der Destillation zuerst übergehenden Teil, und die höher siedenden Alkohole in dem „Nachlauf“, dem zuletzt überdestillierenden Teil, grösstenteils aus dem Rohspiritus abgeschieden; allein um diesen Spiritus zum Trinkbranntwein zu machen, sind noch besondere Reinigungsverfahren erforderlich. Um die Säuren aus dem Spiritus zu entfernen, werden Soda, Kalkmilch etc. angewendet; Aldehyde werden durch Oxydationsmittel: Chamäleon, Kalibichromat und Schwefelsäure, Silbernitrat etc. beseitigt. Die Entfuselung geschieht am meisten durch Filtration des Spiritus durch Holzkohle und nachfolgende Rektifikation. Bezüglich anderer vorgeschla-

gener  
verw

hält  
haltig  
desha  
gend

1. Ro

2. Ma

3. Ma

4. Ka

1. Rog

2. Mai

3. Mai

4. Kar

häuse

fälisc

Wach

des K

VIII,

gener Verfahren muss ich auf die Lehrbücher der Technologie verweisen.

Die Rückstände der Brennerei, die Schlempe, enthält im Verhältnis zu den N-freien Stoffen viel mehr N-haltige (Proteinstoffe) wie das Rohmaterial; dieselbe ist deshalb ein wertvolles Mastfutter. J. König<sup>1)</sup> giebt folgende mittlere Zusammensetzung von Schlempe an:

	Zahl d. Analysen	Wasser	Rohprotein	Reinprotein
1. Roggenschlempe, frisch . . . . .	20	92.20	1.96	1.36
"    "    getrocknet . . . . .	23	10.60	23.10	19.67
2. Maisschlempe, frisch . . . . .	8	91.32	1.98	1.91
"    "    getrocknet . . . . .	5	9.40	23.21	22.29
3. Maisschlempekuchen . . . . .	6	6.16	39.02	38.27
4. Kartoffelschlempe, frisch . . . . .	33	94.30	1.15	0.80
"    "    getrocknet . . . . .	3	12.63	20.78	15.30

	Zahl d. Analysen	Fett	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
1. Roggenschlempe, frisch . . . . .	20	0.45	4.56	0.66	0.41
"    "    getrockn. . . . .	23	6.10	42.70	10.20	7.30
2. Maisschlempe, frisch . . . . .	8	0.93	4.48	0.83	0.46
"    "    getrocknet . . . . .	5	8.63	45.03	9.31	4.42
3. Maisschlempekuchen . . . . .	6	11.31	26.75	10.64	6.12
4. Kartoffelschlempe, frisch . . . . .	33	0.10	3.13	0.65	0.67
"    "    getr. . . . .	3	4.92	38.78	8.11	14.78

**Branntweinsorten.**

1. Branntwein aus Korn; dahin gehören: der Nordhäuser Kornbranntwein, der schottische Whisky, der westfälische „alte Klare“, der friesische „Doornkaat“ (welcher über Wachholderbeeren destilliert ist).

2. Branntwein aus Kartoffeln.

Über die Zusammensetzung des Kartoffelfuselöls und des Kornfuselöls siehe: Arb. aus d. Kais. Ges. Amte 1892, VIII, 228, ref. in Hilger's Vierteljahrschr. 1892. VII, 339.

<sup>1)</sup> J. König, d. menschl. Nahr.- u. Genussm. 1893. II, 199.

3. Branntwein aus Früchten: Kirsch- und Zwetschgen-Branntwein, Wachholderbeerbranntwein.

4. Branntwein aus Trestern, Franzbranntwein. Die Weintrester werden für sich oder unter Zusatz von Zucker vergären gelassen und der Destillation unterworfen. Auch geringe Weine werden z. T. auf Franzbranntwein verarbeitet.

5. Feinere Branntweine sind Cognac, Rum und Arrac.

Cognac ist ein Destillat aus Traubenwein;

Rum ist aus Zuckerrohrmelasse (Jamaica);

Arrac aus Reismelasse (Batavia und Jamaica) oder aus dem Saft des Cocosnussbaumes (Ceylon) hergestellt.

#### Untersuchung der Branntweine.

1. Spezifisches Gewicht. Bestimmung wie bei Wein.

2. Der Alkoholgehalt wird bei Spirituosen mit geringem Extraktgehalt aus dem spezifischen Gewicht unter Benutzung der Hehner'schen Alkoholtabelle bestimmt; ist der Extraktgehalt höher als 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, so ist nach der Destillationsmethode, wie bei Wein, zu verfahren.

3. Extrakt und Asche. Wie bei Wein. Bei Likören ist auch die indirekte Extraktbestimmungsmethode (Tabelle nach Balling) verwendbar. In der Asche kann man auf Kalk prüfen.

4. Freie Säuren. Titration mit  $\frac{1}{20}$  Normal alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein.

Über Bestimmung einzelner flüchtiger Säuren siehe: Sell, Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte. VII, 235.

5. Freie Mineralsäuren.

a) Schwefelsäure: Einengen von 100—200 ccm Branntwein und Prüfung mit Methylviolett. Siehe unter „Essig.“

b) Salzsäure: Destillation von 100—200 ccm Branntwein und Prüfung des Destillates mit Silbernitratlösung.

6) Blausäure (bei Kirschwasser). Dieselbe wird kolorimetrisch nach Nessler und Barth (Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 1883. XXII, 37) bestimmt: 10 ccm

Branntwein werden mit 3 Tropfen einer 0.5prozentigen Kupfersulfatlösung und mit 1.5 ccm einer frisch bereiteten Guajakharztinktur von weingelber Farbe versetzt (5 gr Guajakharz werden mit 100 ccm 50 procentigem Alkohol bis zur weingelben Färbung der Lösung extrahiert). Die Guajaklösung wird vorsichtig über den Branntwein geschichtet und dann plötzlich durch Umkehren des Reagensrohres gemischt. Die eventuell entstehende Färbung wird mit der einer frisch bereiteten Versuchsskala verglichen. Näheres l. c.

7. Furfurol. 10 ccm Branntwein bezw. Destillat werden mit 10 Tropfen Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure versetzt; bei Gegenwart von Furfurol tritt mehr oder weniger rosarote Färbung auf. (Jorissen<sup>1</sup>).

#### 8. Fuselöl.

Die schweizerische Alkoholverwaltung<sup>2</sup>) führt vor der quantitativen Fuselölbestimmung folgende Prüfungen auf höhere Alkohole (Nachbrandprodukte) aus:

a) Die Jorissen'sche Furfurolprobe, weil sich in vielen Fällen gezeigt hat, dass Sprite, die einen nachweisbaren Furfurolgehalt ergaben, auch bei der weiteren Prüfung auf chemischem Wege und durch die Kostprobe sich als minderwertig erwiesen.

b) Die Uffelmann'sche Ausschüttelungsmethode mit Chloroform:

200 ccm eines auf 20 % verdünnten Sprites werden mit 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt; nach Verdunstung des Chloroform soll kein deutlicher Geruch nach alkoholischen Verunreinigungen wahrnehmbar sein.

Die quantitative Bestimmung des Fuselöls<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>) Berl. Ber. 1880. XIII, 2439; Vergl. Hilger's Vierteljahrschrift 1891. VI, 68.

<sup>2</sup>) Ztschr. Spiritusind. 1893. XVI, 310; Hilger's Vierteljahrschrift 1893. VIII, 275.

<sup>3</sup>) Röse, Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg 1885, 27. — A. Stutzer u. O. Reitmair. Rep. anal. Chem. 1886, 335. — Eug. Sell, Arb. aus d. Kaiserl. Ges. Amte 1888, IV, 109. — A. Stutzer u. O. Reitmair, Ztschr. ang. Chem. 1890, 522. — Vgl. d. Ref. in Hilger's Vierteljahrschrift 1886, I, 113, 117; 1888, III, 424; 1890, V, 489.

wird nach der Röse'schen Methode in der Modifikation von Stutzer, Reitmair und Sell ausgeführt.

Schüttelt man Chloroform mit einem Gemisch, das ausser Wasser und Äthylalkohol noch höhere Homologe des letzteren enthält — bei derselben Temperatur und denselben Mengenverhältnissen von Chloroform und Mischung —, so erfährt das Chloroform eine wesentlich grössere Zunahme, als beim Durchschütteln mit einem ausschliesslichen Gemisch von Wasser und Äthylalkohol vom gleichen spez. Gewicht. Ermittelt man also das Sättigungsvermögen von Chloroform für ein Gemisch von Wasser und dem zu untersuchenden Weingeist von bestimmtem spez. Gewicht, bei festgesetzten Temperatur- und Mengenverhältnissen, so kann man dann leicht entscheiden, ob der Weingeist fuselölhaltig ist oder nicht.

Der zur Ausführung der Fuselölbestimmung nötige (Röse-Herzfeld'sche) Apparat besteht aus einem unten sphärisch zugeschmolzenen Cylinder von ca. 2 cm Durchmesser, an welchem oben eine graduierte Röhre von ca. 20 cm Länge und an diese ein birnförmiger Ansatz von 150—180 cm Inhalt angeschmolzen ist. Der Cylinder fasst bis zu dem untersten Teilstrich der graduierten Röhre 20 ccm und dient zur Aufnahme des Chloroforms; die Röhre fasst 6 ccm und ist so geteilt (von 20—26) dass je zwei benachbarte Teilstriche ein Volum von 0.05 ccm begrenzen; da dieselben ca. 1.4 mm von einander entfernt sind, kann man ein Volum bis auf 0.01 ccm genau ablesen; der birnförmige Ansatz kann am Halse mit einem Stopfen verschlossen werden.

Die Untersuchung von Branntwein geschieht nun wie folgt: Man misst in einem Messkolben bei 15° C. genau 200 ccm des Branntweins ab und giesst diese in einen geräumigen Destillationskolben, der ein Kondensationsrohr trägt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Dann wird dem Branntwein eine geringe Menge Kalilauge zugesetzt und ca.  $\frac{4}{5}$  der Flüssigkeit abdestilliert (bei der Destillation bleiben Extraktivstoffe im Rückstand; flüchtige Säuren werden durch den Zusatz von Lauge unschädlich, gebunden; sauerstoffhaltige ätherische Öle werden durch

den Zusatz so verändert, dass ihre Destillationsprodukte in Chloroform schwer löslich werden). Die Vorlage, ein 200 ccm-Kolben, wird nach Beendigung der Destillation genau auf 15° C. abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Nun wird mittels des Reischauer'schen Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt und die demselben entsprechenden Alkoholvolumprocente aus der Hehner'schen Tabelle abgelesen. Hat der vorliegende Branntwein mehr als 30 Vol. % Alkohol, so ergibt sich das zu 100 ccm deselben zuzusetzende Wasserquantum aus der Brix'schen Verdünnungstabelle (Tab. XI) oder nach der Formel  $(100 + x):v = 100:30$ ;  $x = \frac{10v - 300}{3}$  (ohne Berücksichtigung der Kontraktion).  $v =$  gefund. Volumprocente des Branntweins;  $x =$  zuzusetzende ccm Wasser.

Ist der Branntwein alkoholärmer, so ist der nötige Zusatz von absolutem Alkohol ( $x$  ccm) nach folgender Formel erst zu berechnen:

$$(100 + x):(v + x) = 100:30; x = \frac{300 - 10v}{7}.$$

Man lässt die zuzusetzende Menge Wasser bzw. Alkohol aus einer Bürette zufließen, schüttelt um, bringt auf 15° C., bestimmt nochmals das spez. Gewicht mittels des Pyknometers und giebt eventuell dann das noch nötige Quantum Wasser oder Alkohol zu, um genau das spez. Gewicht 0.96564 zu erreichen. Letzteres ist unbedingt erforderlich, da ein um 0.1% höherer oder niedriger Alkoholgehalt die Steighöhe um  $\mp$  0.03 ccm verändert.

Man füllt nun in den völlig trockenen Apparat, welcher bis dahin in einem Glascylinder aufgehoben war, der Wasser von genau 15° C. enthält, durch eine lange Trichterröhre soviel auf 15° C. temperiertes Chloroform, dass der untere Rand des Chloroformmenseus genau auf den Teilstrich 20 einsteht, sodann 100 ccm des 30 Vol. prozentigen Alkohols, der in einem Messkolben bei 15° abgemessen und auf dieser Temperatur erhalten ist, endlich 1 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.2857, und verschliesst mit einem Korkstopfen. Der Apparat wird nun aus dem Cylinder gehoben, umge-

dreht, so dass die Gesamtflüssigkeit sich in der Birne befindet, und 150mal kräftig durchgeschüttelt. Dann bringt man denselben in seine ursprüngliche Lage und senkt ihn wieder in den Glascylinder. Nach wenigen Sekunden scheidet sich das Chloroform aus der milchigen Flüssigkeit ab; einige an der Wandung hängen gebliebene Chloroformtropfen werden leicht durch Drehen des Apparates um seine Vertikalaxe losgelöst und mit dem übrigen Chloroform vereinigt. Nach etwa 10 Min. liest man den Stand des Chloroformmeniscus ab.

Hat man diese Operation mit reinem Äthylalkohol vorgenommen, so erhält man den sog. Nullpunkt, die Basis der Steighöhen, welche für jeden Apparat und für jedes Chloroform zuerst festgestellt werden muss.

Arbeitet man mit einem zu prüfenden Branntwein, so bringt man von der gefundenen Steighöhe den Nullpunkt in Abzug und sucht in der Tabelle XII am Schluss für jeden  $\frac{1}{100}$  Kubikzentimeter Steighöhe den Fuselölgehalt in Volumprozent des 30prozentigen Alkohols.

Um die Volumprocente Fuselöl im ursprünglichen Branntwein zu finden, bedient man sich folgender Formel:

$$x = \frac{F(100 + a)}{100}, \quad \text{in welcher}$$

F = der aus der Tabelle genommene Fuselölgehalt

a = die Anzahl ccm Wasser oder Alkohol, die zu 100 ccm des Destillats zugesetzt werden mussten, um das spez. Gew. 0.96564 zu erzielen

x = Vol. Procentgehalt des Branntweins an Fuselöl.

9. Aldehyd. Man löst eine Messerspitze voll Metaphenylendiaminchlorhydrat ( $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} 2 HCl$ ) in der doppelten Menge ausgekochten, destillierten Wassers und giesst diese Lösung, am besten noch warm, tropfenweis zu dem zu prüfenden Spiritus, der sich am vorteilhaftesten in einer weissen Porzellanschale befindet. Die Lösung des Reagens sinkt zu Boden und bildet an der Berührungsstelle mit dem darüberstehenden Spiritus, je nach der Menge des

vorhandenen Aldehyds, eine gelbrote bis schwachgelb gefärbte Zone. Zweckmässig verwendet man das Destillat (ca. 100 ccm) von 500 ccm Spiritus. Die Reaktion muss innerhalb 3–5 Minuten auftreten, bei längerem Stehen giebt auch absolut reiner Alkohol infolge von Aldehydbildung durch Oxydation an der Luft eine Gelbfärbung. Das Reagens sei chemisch rein und absolut trocken.

Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien verschwindet die Reaktion, welche dann auf Zusatz von Salzsäure wieder erscheint (Windisch<sup>1</sup>).

Weitere sichere Reaktionen auf Aldehyd in mässiger Verdünnung sind nach Bornträger<sup>2</sup>) sein reduzierendes Verhalten zu ammoniakalischer Silberlösung und ammoniakalischer Kaliumpermanganatlösung, leider aber nur zutreffend, wenn Aldehyd hinreichend vorhanden ist.

10. Fehling'sche Lösung reduzierende Substanzen (Zucker etc.) Zuckerbestimmung in der mit kohlsaurem Natron neutralisierten, entgeisteten, auf das ursprüngliche Volum wieder aufgefüllten Flüssigkeit vor und nach der Inversion. Bei Likören ist natürlich vorher eine 1prozentige Lösung herzustellen. Siehe unter „Wein“.

In Likören kann der Zuckergehalt auch durch Polarisation bestimmt werden. Siehe Rathgen (Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 1888. 27, 433).

11. Der Nachweis von Kupfer und anderen Metallen, die aus den Kühlschlangen und Gerätschaften in den Brantwein gelangen können, geschieht in der Weise, dass man den Alkohol verjagt, mit Salzsäure ansäuert, Schwefelwasserstoff einleitet etc.

Kupfer kann nach Nessler und Barth<sup>3</sup>) kolorimetrisch bestimmt werden, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit sehr verdünnter Ferrocyankalilösung versetzt und die eintretende Färbung mit derjenigen vergleicht,

<sup>1</sup>) Ztschr. Spiritusind. 1886. IX, 519; Hilger's Vierteljahrsschr. 1886. I, 375.

<sup>2</sup>) Ztschr. anal. Chem. 1891. XXX, 208; Hilger's Vierteljahrsschr. 1891. VI, 68.

<sup>3</sup>) Ztschr. anal. Chem. 1883. XXII, 37.

welche in den gleichen Flüssigkeitsmengen mit 2, 5, 7 und mehr mgr Kupfergehalt im Liter entstehen.

Geringere Mengen Kupfer als 2 mgr sind durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung, bei Anwesenheit von Spuren von Blausäure noch bis weniger als 0.5 mgr im Liter zu erkennen.

Nessler und Barth fanden in 41 Sorten Kirschwasser 0—9 mgr, in einem Falle 18 mgr Kupfer im Liter.

12. Zur Bestimmung ätherischer Öle schüttelt man mit Äther aus und lässt diesen langsam verdunsten. Den Rückstand kann man auf Geschmack und Geruch prüfen. Bei schwer flüchtigen ätherischen Ölen kann man auch den Alkohol verjagen (bei 60—70°), den Rückstand mit Petroläther ausschütteln, um die ätherischen Öle zu isolieren; den Rückstand von der Petrolätherbehandlung zieht man mit absolutem Alkohol aus, um Glycerin und Harze zu gewinnen.

13. Zur Bestimmung der Ätherarten destilliert man dieselben ab, zersetzt sie durch Kochen mit Kalihydratlösung am Rückflusskühler, prüft die Abkochung nach Geruch auf die freigewordenen Alkohole und destilliert diese ab. Den Rückstand des Destillates versetzt man mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion, wodurch die an Alkali gebundenen Säuren abgeschieden werden; letztere werden abdestilliert oder mit Äther ausgeschüttelt.

14. Bezüglich des Nachweises von Bitterstoffen in den sogenannten bitteren Schnäpsen verweise ich auf Dragendorff.

15. Nachweis von Karamel. Man versetzt 10 ccm mit 30—50 ccm Paraldehyd und soviel Alkohol, dass die Flüssigkeiten sich mischen; nach 24 Stunden hat sich Karamel als bräunliche Masse ausgeschieden; man löst den Niederschlag in Wasser, engt auf dem Wasserbade ein und prüft das Filtrat durch Zusatz von 1 gr salzsaurem Phenylhydrazin und 2 gr essigsäurem Natrium auf Zucker. Ist Zucker vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag bzw. eine gelbe bis rötliche Färbung; der Niederschlag löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure wieder in Flocken gefällt.

Ist die Gelbfärbung eines Branntweins aus dem Fassholz aufgenommen, so giebt Eisenchlorid die bekannte Gerbsäurereaktion.

16. Fremde Farbstoffe; Glycerin. Wie bei Wein.

17. Schweflige Säure. Wie bei Bier.

18. Saccharin. Wie bei Bier.

Bei der **Beurteilung** der Branntweine ist zu unterscheiden zwischen solchen Produkten, die auf sog. kaltem Wege hergestellt werden (die meisten Liköre), und solchen, die durch Destillation gewonnen wurden.

Die auf kaltem Wege hergestellten Liköre unterliegen bezüglich ihrer Zusammensetzung keiner Norm; bei denselben ist vor allem auf schädliche Farb- und Bitterstoffe Rücksicht zu nehmen. Die freie Vereinigung bayr. Vertr. der angew. Chemie hat bezüglich der Färbung von Likören und Spirituosen folgende Resolution gefasst<sup>1)</sup>: „Färbung von Likören und Spirituosen mit schädlichen, gifthaltigen Farbstoffen ist selbstverständlich zu beanstanden. Färbung mit unschädlichen Farbstoffen ist nicht zu beanstanden, wenn lediglich dem koloristischen, weder Wesen noch Wert des Likörs berührenden Geschmack des Publikums Rechnung getragen wird, dagegen zu beanstanden, wenn dadurch schlechter Ware der Anschein guter Ware gegeben werden soll u. s. w., oder wenn die spezielle Bezeichnung des Likörs, die Etikette etc. eine solche Färbung ausschliesst, bzw. die Gegenwart ganz bestimmter Pflanzenfarbstoffe voraussetzen lässt.“

Als durch Destillation gewonnene Branntweine werden vielfach Produkte in den Handel gebracht, welche unter Zuhilfenahme von Essenzen, durch Mischen mit fuselhaltigem Sprit, Verdünnen mit Wasser etc. hergestellt sind. Solche Erzeugnisse haben entschieden einen geringeren Wert, da ihnen die charakteristischen Bestandteile des „gebrannten“ Produktes fehlen.

Reine Destillationsprodukte sollen nur einen minimalen Rückstand hinterlassen.

<sup>1)</sup> Ber. üb. d. 12. Vers. d. fr. V. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Lindau; München 1894, p. 34.

Der Gehalt an Fuselöl soll 0.2 Volumproz. nicht übersteigen.

Kirschbranntwein enthält geringe Mengen Essigsäure (bis 0.2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und Blausäure, Spuren von Kalk (bis 0.001<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) und Kupfer. Vergl. Nessler und Barth, Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 32; Petrowitsch, das. 1886. 25, 195.

Cognac, Rum und Arrak, nach der allgemein verbreiteten Ansicht als reines Destillat von Wein, bezw. vergohrenem Zuckerrohr oder Reismelasse aufzufassen, sind, frisch destilliert, farblos und werden in eichenen Fässern gelagert, damit sie durch Aufnahme von Extraktstoffen aus dem Fassholze die beliebte goldgelbe bis bräunliche Farbe annehmen. Um Cognac jüngeren Alters das Aussehen eines älteren Produktes zu geben, um eine bessere Qualität vorzutäuschen, färbt man mit Karamel; um ferner jungem, mit Hilfe von fremdem Spiritus hergestelltem Cognac den spitzen, scharfen Geschmack zu nehmen, macht man einen geringen Zuckerzusatz. Nach einer Resolution bayr. Chemiker<sup>1)</sup> ist ein Cognac, der mehr als 0.8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zucker (Reduktionswert gegen Fehling'sche Lösung, als Invertzucker berechnet) enthält, als „künstlich versüsst“ zu bezeichnen. Der Verkauf von versüstem Cognac soll je nach den betr. Kaufbedingungen zu gestatten sein.

Die Feststellung der Echtheit bezw. Verfälschung von Cognac, Rum und Arrak kann durch die Prüfung des Geruchs und Geschmacks von seiten wirklich sachverständiger Fachleute in weitaus den meisten Fällen viel sicherer geschehen, als durch die chemische Analyse. Vergl. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1890. 29, 283.

## Alkaloïdhaltige Genussmittel.

### 1. Kaffee.

Der Kaffeebaum<sup>2)</sup>, *Coffea arabica*, ist ein zur Familie der Rubiaceen gehörender, immergrüner Baum mit glatten,

<sup>1)</sup> Bericht über d. 12. Vers. bayr. Chem. in Lindau, p. 37.

<sup>2)</sup> Siehe T. F. Hanausek, die Nahrungs- u. Genussm. aus d. Pflanzenreiche 396.

glänzenden, 10.5 cm langen ganzrandigen, länglicheiförmigen, lederartigen Blättern. Die Frucht desselben ist eine zweifächerige Steinbeere, unserer Kirsche ähnlich mit einer fleischigen Hülle umgeben, welche 2 mit ihren platten Seiten an einander liegende Samenkerne einschliesst. Manchmal schlägt ein Same fehl, infolgedessen der andere, sich ausdehnend, Cylinderform annimmt; diese Samen sind als Perlkaffee bekannt. Da der Kaffeebaum 8 Monate lang blüht, so sind die Früchte von ungleicher Reife und müssen öfter gelesen werden. Ein Kaffeestrauch liefert 1—5 kgr Bohnen. Die gesammelten Beeren werden in Arabien und Ostindien durch künstliche Wärme getrocknet, mit Walzen zerquetscht und die Hüllen mittels Schwingen entfernt; in Westindien werden die frischen Früchte zerquetscht, das Fruchtfleisch entfernt, die Samen in Wasser quellen gelassen, getrocknet, nun die Samenschalen zerquetscht und abgeseibt; in Java überlässt man die Früchte einer Gärung, die Fruchthüllen werden dann entfernt und die Samen mit Hülfe einer Mühle von den Samenschalen befreit. —

Die Kaffeebohnen des Handels sind also die von der Fruchtschicht, der äussern und zum Teil auch der inneren Samenhaut befreiten Samenkerne (das Sameneiweiss) des Kaffeebaumes. Die Fruchtschale und das Samengehäuse finden als „Sakka- oder Sultankaffee“ Verwendung. Je nach der Herkunft, nach Aussehen und Qualität unterscheidet man im Handel gegen 40 Sorten Kaffee. Je geringer das Gewicht eines Deziliters, desto aromareicher und geschmackvoller ist die Kaffeesorte; längeres Lagern verbessert die Qualität des Kaffees.

Ungebrannter Kaffee enthält nach König<sup>1)</sup>:

Wasser	N-substz.	Koffein	Fett	Zucker	N-freie Extraktstoffe
11.23	12.07	1.21	12.27	8.55	33.79

<sup>1)</sup> J. König, d. Chem. d. menschl. Nahr. Gen. Mittel II, 1039.

Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz		
		N-substanz	Fett	Koffein
18.17	3.92	13.58	1.36	13.81

Der wichtigste Bestandteil des Kaffees, das Koffein,  $C_8H_{10}N_4O_2$ , in heissem Wasser und Chloroform leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich, ist bis zu 2% im Kaffee enthalten.

Die Kaffeegerbsäure ist an Kali und Koffein gebunden und geht durch Aufnahme von Sauerstoff in alkalischer Lösung (durch kalkhaltiges Brunnenwasser) in Viridinsäure über; der Kaffee enthält 3–5%.

Das Fett des Kaffees (10–13%) besteht nach Rochleder aus den Glyceriden der Palmitinsäure und einer Säure von der Formel  $C_{12}H_{24}O_2$ .

Die Asche der Kaffeebohnen enthält nach J. Bell<sup>1)</sup> (7 Analysen)

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	$Fe_2O_3$
51.52–55.80%	—	4.10–6.16	8.20–8.87	0.44–0.98
$SO_3$	Cl	$CO_2$	$P_2O_5$	
3.09–4.48%	0.45–1.11	14.92–18.13	10.15–11.60	

Nach Kornauth<sup>2)</sup> ist für die Kaffeemasche charakteristisch, dass sie nur wenig Chlor und keine Kieselsäure enthält, während diese Substanzen in den üblichen Kaffeesurrogaten enthalten sind; der Natrongehalt der Asche geht nicht über 0.5%.

Die Kaffeebohnen werden nicht roh, sondern im gerösteten Zustande verbraucht; durch den Röstprozess erleiden dieselben ausser einem Gewichtsverlust von 15–30% eine wesentliche Veränderung.

Durch das Rösten, das am besten bei ca. 200° vorgenommen wird, geht der Zucker grösstenteils in Karamel

<sup>1)</sup> J. Bell, d. Analyse u. Verfälschung d. Nahrungsmittel, 48.

<sup>2)</sup> Mitth. aus d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. Erlangen, v. A. Hilger, 1890. III, 1.

über, die Eiweißstoffe und das Fett werden zersetzt, es entstehen aromatische Substanzen, die den bekannten Kaffeegeruch bedingen, in Wasser löslich sind und mit den Wasserdämpfen abdestilliert werden können. Das Volumen der Bohnen nimmt zu; die Menge der in Wasser löslichen Substanzen nimmt ab.

J. Bell<sup>1)</sup> analysierte zwei Kaffeesorten im rohen wie im gerösteten Zustande und erhielt:

	Mokka		Ostindischer Kaffee	
	Roh	Geröstet.	Roh	Geröstet.
Feuchtigkeit . . . . .	8.98	0.63	9.64	1.13
Asche . . . . .	3.74	4.56	3.98	4.88
Legumin od. Albumin . . . . .	9.87	11.23	11.23	13.13
Fett und Öl . . . . .	12.60	13.59	11.81	13.41
Zucker . . . . .	9.55	0.43	8.90	0.41
Dextrin . . . . .	0.87	1.24	0.84	1.38
Cellulose und unlösliche Farbstoffe . . . . .	37.95	48.62	38.60	47.42
Koffein . . . . .	1.08	0.82	1.11	1.05
Kaffeesäuren . . . . .	8.46	4.74	9.58	4.52
Alkohol-Extrakt, N-hal- tige und färbende Sub- stanzen . . . . .	6.90	14.14	4.31	12.67

Die Gesamtmenge der in Lösung gehenden Stoffe bei der üblichen Zubereitung schwankt zwischen 21.5 u. 37.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

#### Kaffeeverfälschungen, Kaffeesurrogate.

1. Häufig werden geringere Sorten (havarierte, missfarbige etc.) künstlich gefärbt und besseren Sorten beigemischt. Die Färbung geschieht mit Mischungen von Berlinerblau, Turnbullsblau oder Indigo mit Curcuma, Berlinerblau mit Chromgelb und Kupfervitriol, Indigo mit Kohle, Chromgelb, Porzellanerde und Ultramarin etc.

2. Ganze gebrannte Kaffeebohnen werden mit künstlichen, aus Getreidemehl, Leguminosenmehl etc. hergestellten vermischt.

<sup>1)</sup> J. Bell, l. c, 45.

3. Das Glasieren des Kaffees; dieses Verfahren besteht darin, dass die Bohnen während des Brennens mit einer konzentrierten Zuckerlösung oder auch mit Vaselineöl besprengt werden, wodurch die Bohnen ein matt oder starkfettglänzendes Aussehen erhalten. Angeblich soll hierdurch eine Verflüchtigung des Kaffeearomas verhindert werden, und der Kaffee ergiebiger sein. Thatsächlich aber wird durch diese Manipulation die Entfernung der brenzlichen Produkte verhindert und der feine Geschmack des Kaffees durch die brenzlichen Stoffe und den Geschmack des verbrannten Zuckers verdeckt. Die grössere Ergiebigkeit, aber nicht für die Hausfrau, sondern für den Fabrikanten, erklärt sich daraus, dass

a) der Fabrikant imstande ist, die Beimischung schlechter Kaffeessorten durch diese Verfahren zu verdecken,

b) dass der im halbgaren Zustande mit Zucker oder Sirup versetzte Kaffee etwa 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> weniger an Gewicht (Wasser) verliert, nicht „einbrennt“, ausserdem

c) das Gewicht des Kaffees infolge des Zuckerzusatzes noch um einige Prozente erhöht wird.

Der Konsument hat also 8—10 und mehr <sup>0</sup>/<sub>10</sub> wertlose Stoffe (Zucker und Öl) als Kaffee zu bezahlen und erhält eine recht „ergiebig“ dunkle, bittere Brühe.

Vergl. J. König, Ztschr. angew. Chem. 1888. I, 631 und Stutzer und Reitmair, Das. 701; Hilger's Vierteljahrsh. 1888. III, 369 und 370.

4. Den im gerösteten und gemahlene Zustande in Würfeln etc. in den Handel kommenden Kaffees wird bereits gebrauchter Kaffee (Kaffeersatz) oder das Fruchtfleisch der Kaffeebohnen, der sog. Sakkakaffee, beigemischt.

5. Kaffeessurrogate. Die Zahl derselben ist eine ausserordentlich grosse geworden. Wenn die Produkte die richtige Bezeichnung führen, z. B. Zichorienkaffee thatsächlich aus gerösteter Zichorie besteht und nicht etwa grösstenteils aus gebranntem Zucker etc., so ist gegen den Verschleiss derselben nichts einzuwenden; das Feilhalten von Surrogaten jedoch unter Bezeichnungen, die an echten Kaffee erinnern, wie: „echt orientalischer Mokka-kaffee, Kaffeeschrot, bester Javakaffee, echt holländischer Kaffeeextrakt“, sämtlich

Surrogate aus Zichorien, verstösst gegen das Nahrungsmittelgesetz.

Weitaus die grösste Anzahl der Surrogate hat mit dem echten Kaffee nur das dunkle Aussehen und den brenzlichen Geschmack gemeinsam, ist aber weit entfernt davon, ein Surrogat, ein Ersatzmittel für den Kaffee zu sein, in Folge gänzlichen Fehlens der den Kaffee wertvoll machenden Bestandteile; sie bieten nichts, was anregend auf das Nervensystem wirken könnte.

Ich kann mich hier nur darauf beschränken, die Substanzen anzuführen, die gewöhnlich zur Herstellung der Surrogate benutzt werden, und verweise behufs eingehenderen Studiums auf die Arbeiten von C. Kornauth<sup>1)</sup> und H. Trillich<sup>2)</sup>.

Zur Verwendung kommen: Zichorien, Rüben, Löwenzahn, Feigen, Eicheln, Birnen, Cerealien, Leguminosen, Dattelkerne, Erdnuss, Hagebutten, gebrannter Zucker, etc.

#### Chemische Untersuchung von Kaffee und Kaffeesurrogaten.

1. Wassergehalt. In bekannter Weise, sofern es überhaupt ohne Verlust von flüchtigen Bestandteilen geschehen kann.

2. Mineralbestandteile und in Salzsäure Unlösliches. Wie bei Gewürzen. Bestimmung einzelner Mineralbestandteile nach den üblichen Methoden.

3. Rohfett; Extraktion im Soxhlet'schen Apparat mit Äther.

4. N-substanzen. Nach Kjeldahl.

5. Zucker und Stärke. Kornauth (l. c.) extrahiert das getrocknete Material (5 gr) zuerst mit Äther, dann mit 95prozentigem Alkohol, klärt das mit Wasser aufgenommene Residuum mit Bleiessig und entbleit entweder mit Natriumsulfat oder Schwefelwasserstoff; das Filtrat wird mit Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. im kochenden Wasserbade invertiert,

<sup>1)</sup> Mitth. a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. d. Universität Erlangen v. A. Hilger, III, 1.

<sup>2)</sup> Die Kaffeesurrogate. Hygienische Tagesfragen. V. München bei Rieger.

genau neutralisiert und nun der Zucker nach Allihn oder Meissl bestimmt.

Das mit Alkohol extrahierte Material wird zur Stärkebestimmung benutzt. Siehe unter „Gewürze“.

#### 6. Wässeriger Extrakt:

a) 3 gr Trockensubstanz werden andauernd mit Wasser gekocht, durch ein gewogenes Filter filtriert mit heissem Wasser gut ausgewaschen und das Filter samt dem unlöslichen Rückstand getrocknet und gewogen; das erhaltene Gewicht stellt nach Abzug der Asche die unlöslichen Bestandteile vor (Kornauth<sup>1</sup>).

b) 30 gr werden mit 500 ccm Wasser ca. 6 Stdn. auf dem Wasserbade digeriert, die Masse durch ein gewogenes Filter filtriert und der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen bis das Filtrat 1000 ccm beträgt; der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet, gewogen und daraus die Menge der in Wasser löslichen Stoffe berechnet (Krauch<sup>2</sup>). Eindampfen des Extraktes und Wägen desselben ist unzulässig, weil hierbei Substanzen verflüchtigt werden.

c) Moscheles und Stelzner<sup>3</sup>) bestimmen die „praktische Extraktausbeute“ d. h. nicht die absolute Menge der in Wasser löslichen Stoffe, sondern nur diejenigen, welche in der Praxis wirklich ausnutzbar gemacht werden: 25—30 gr werden in einer Reibschale fein zerrieben, in einen Literkolben gebracht und mit ca. 500 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade digeriert. Erkalten lassen, Auffüllen auf 1 l, Filtrieren und 50 ccm des Filtrats eindampfen und wiegen. Vgl. bei b).

7. Koffeïn. 10 gr fein gemahlener Kaffee (5 gr Theepulver, Haarsiebmaschenweite 4 qmm) werden dreimal eine Stunde lang mit je 300 ccm Wasser extrahiert; die vereinigten, weder filtrierten noch kolierten Auszüge werden bis auf den vierten Raumteil eingeeengt und dann heiss mit frisch gefälltem Bleihydroxyd unter Zusatz von grobkörnigem, ausgewaschenem Sand vermisch. Die Mischung bringt

<sup>1</sup>) C. Kornauth l. c. 17.

<sup>2</sup>) Berl. Ber. 1878. XI, 277.

<sup>3</sup>) Chem. Ztg. 1892. XVI, 261.

man auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahiert im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform. Der nach dem Abdestillieren der Chloroformlösung bleibende Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, das Filtrat im gewogenen Krystallisationsschälchen auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen.

9. Glasierte Kaffeebohnen. H. Weigmann und J. König<sup>1)</sup> schütteln 10 gr Bohnen zweimal mit je 200 ccm Wasser kurze Zeit, waschen mit 100 ccm Wasser nach, bringen das Filtrat, auf 500 ccm und bestimmen in je 200 ccm den Abdampfückstand und Zucker. Unglasierte Bohnen geben bis  $5\%$  Extrakt und  $0.5\%$  Fehling'sche Lösung reduzierende Stoffe.

Zum Nachweis von Vaselineöl werden 10 gr Bohnen zweimal mit Äther geschüttelt, filtriert, mit 50 ccm Äther gewaschen, eingedampft und der Rückstand auf Verseifbarkeit geprüft.

Stutzer und Reitmair<sup>2)</sup> übergiessen 20 gr Bohnen in einem Literkolben mit 500 ccm kaltem Wasser, schütteln 5 Minuten, füllen bis zur Marke auf, filtrieren sofort und bestimmen in 50 ccm sowohl Trockensubstanz wie Asche. Reine Kaffees gaben zwischen 0.44 und  $0.72\%$  organische Extraktivstoffe; gezuckerte 1.8— $8.18\%$ .

10. Kunstkaffee. Künstliche Kaffeebohnen sinken nach A. Stutzer<sup>1)</sup> in Äther sofort unter und werden durch oxydierende Mischungen, wie Königswasser, Salzsäure und chloresures Kali, viel weniger rasch entfärbt als echter Kaffee.

11. Gefärbter Kaffee. Zum Nachweis gefärbten Kaffees verfährt Griessmayer<sup>2)</sup> wie folgt: Man schüttelt mehrere Bohnen mit Chloroform, — wird dieses blau oder grün gefärbt, so ist Indigo oder eine Mischung von Indigo

<sup>1)</sup> J. König, l. c. I, 1007; II, 1059; Hilger's Vierteljahrsschr. 1888. III, 369.

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1888, 701; Hilger's Vierteljahrsschr. 1888. III, 370.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1888, 699; Hilger's Vierteljahrsschrift 1888. III, 371.

<sup>4)</sup> Griessmayer, d. Verfälschung etc. 119.

mit Kurkuma da; man setzt nun Salpetersäure zu und erwärmt; wird die Flüssigkeit entfärbt, so ist nur Indigo anwesend; entsteht ein gelber Niederschlag, so ist auch Kurkuma dabei. — Eine andere Probe schüttelt man mit Kalilauge; wird diese braun gefärbt, so ist Kurkuma zugegen; man setzt zur Lösung Salzsäure, bis sie sauer ist; entsteht ein blauer Niederschlag, so ist Berlinerblau da; entsteht dabei ein gelber, bei Überschuss weisser Niederschlag, so ist Chromgelb zugegen. — Auf anorganische Farbstoffe prüft man nach den Regeln der qualitativen chemischen Analyse. (Isolieren des Farbstoffs durch Digerieren der Bohnen mit verdünnter Salpetersäure oder Schütteln mit Wasser, Alkohol oder Äther etc.)

#### Beurteilung<sup>1)</sup>.

1. Eine grosse Anzahl der im Handel vorkommenden Surrogate des Kaffees enthält mehr durch Wasser extrahierbare Substanzen, als der gebrannte, gemahlene Kaffee; letzterer enthält durchschnittlich 20—30% an wässerigem Extrakt, Cichorienkaffee 70%, Feigenkaffee 50—70%, Getreidekaffee stets über 30%.

2. Der gebrannte Kaffee enthält höchstens 2% Zucker<sup>2)</sup> (Fehling'sche Lösung reduzierend), die Surrogate 3—5% (Cichorienkaffee bis 20%).

3. Der Fettgehalt des echten Kaffees beträgt 15 bis 16% gegenüber 1—3% bei den gangbaren Surrogaten.

4. Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt bei den Kaffeesorten zwischen 4 und 5% (seltener über 5%), bei Cichorienkaffee 5%, den übrigen Surrogaten 3—4%. Besonders eigentümlich ist der geringe Gehalt der Kaffeemasche an Kieselsäure (selten mehr als 0.5%, gegenüber einem bedeutenderen Gehalt an Kieselsäure bei Getreide-, Feigen-, Cichorienkaffee u. a.<sup>3)</sup>).

<sup>1)</sup> Hilger, Vereinbarungen p. 268.

<sup>2)</sup> Kornauth (l. c.) hält 2% für zu hoch; er schlägt 1% als Maximum vor.

<sup>3)</sup> Im Grossherzogtum Baden darf Cichorienkaffee nicht über 8% Gesamtasche und darin höchstens 2% Sand enthalten.

Nach Kornauth enthält echter Kaffee nicht über 0.6 % Chlor und 0.5 % Natron.

Bereits extrahierter Kaffee enthält höchstens 2 % Asche, Sakkakaffee 5—7 %.

#### Die mikroskopische Prüfung.

Zur vorläufigen Untersuchung leistet die Schwimmprobe meistens gute Dienste; reiner Kaffee schwimmt oben auf, Surrogate sinken unter und färben das Wasser.

Kaffeepulver kann direkt oder nach Behandeln mit verdünnter Sodalösung oder verdünnter Chlorkalklösung (Rimington, Pharm. Ctrlh. 1881, 93) unter dem Mikroskope geprüft werden. Im reinen Kaffeepulver dürfen nicht mehr als dreierlei Zellformen gefunden werden: Endosperm- und Steinzellen, selten Embryonalgewebe. Da die Samenhaut zum grösseren Teile abgeschilfert ist, besteht die Kaffeebohne der Hauptsache nach aus dem Sameneiweiss (Endosperm) und dem von ihm eingeschlossenen Keimling. Die Zellen des Endosperms sind lückenlos verbunden, derbwandig und eigentümlich knotig verdickt. An der Peripherie sind die Zellen kubisch, im Querschnitt quadratisch, die angrenzenden sind grösser, radial etwas gestreckt, weiterhin unregelmässig, polyedrisch, in der Mitte tangential gestreckt. Die dünne Samenhaut besteht aus zusammengeschumpften Parenchymzellen, zwischen denen charakteristische, grosse spindel- oder wetzsteinförmige, seltener unregelmässig knorrig Steinzellen gruppenweis zerstreut sind; sie sind mit zahlreichen Poren durchsetzt, welche in der Flächenansicht oft als schiefgestellte Spalten erscheinen.

Der Nachweis, dass ein Kaffeepulver rein ist, kann somit leicht geführt werden; schwer ist es, manchmal wohl unmöglich, das Fälschungsmaterial zu erkennen.

Siehe: Möller, Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel. T. F. Hanausek, d. Nahr.- u. Genussm. aus dem Pflanzenreiche. J. König, d. menschl. Nahr.- u. Genussmittel. II, 1061. A. Vogel, Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche.

## 2. Thee.

Unter Thee versteht man die getrockneten Blätter des Theestrauches, *Thea chinensis* L. (Ternstroemiacee). Dieser Strauch erreicht wildwachsend eine Höhe von 10—12 m, kultiviert nur 1—2 m, er hat immergrüne Blätter, welche jährlich viermal geerntet werden, zuerst im Anfang des Frühlings, dann in Zwischenräumen von 6 Wochen. Der Thee der ersten Ernte ist der beste an Farbe und Geschmack. Wir unterscheiden schwarzen und grünen Thee.

Zur Bereitung des grünen Thees<sup>1)</sup> werden die Blätter gleich nach dem Einsammeln einige Minuten in erwärmten Pfannen umgerührt, dann mit den Händen gerollt, auf Hürden und schliesslich unter fortwährender Bewegung in stark erhitzten Pfannen getrocknet; bei diesem Verfahren wird das Chlorophyll nicht zerstört.

Zur Herstellung des schwarzen Thees bleiben die Blätter einen Tag liegen, werden dann durchgeknetet bis sie welk geworden sind und, in Haufen geschichtet, einige Tage der Gärung überlassen. Nun werden sie wie der grüne Thee weiter behandelt, nämlich erhitzt, gerollt, wieder erhitzt und getrocknet. Durch das langsame Abwelken wird das Chlorophyll zerstört, die Blätter in folgedessen braunschwarz. Aus den grösseren, nicht verwendbaren Blättern, aus den Zweigspitzen und Abfällen wird der Ziegelthee, Backsteinthee (Name von seiner Form) bereitet.

Siehe auch: Die Kultur und Gewinnung des Thees auf Ceylon, Java und in China. Von W. A. Tichomirow<sup>2)</sup>.

Die Zusammensetzung der Theeblätter in verschiedenen Stadien des Wachstums hat O. Kellner<sup>3)</sup> untersucht.

J. König<sup>4)</sup> giebt die Zusammensetzung ausgewachsener Theeblätter nach ca. 70 Analysen wie folgt an:

<sup>1)</sup> Nach Möller, Mikroskopie d. Nahr. u. Genussm. 29.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russl. 1892. 31, 38; Hilger's Vierteljahrsschr. 1892. VII, 426.

<sup>3)</sup> O. Kellner, Landw. Versuchsst. 1886. 33, 370; Hilger's Vierteljahrsschr. 1887. II, 64.

<sup>4)</sup> J. König l. c. 1078.

	Wasser	N-substanz	Thein	Äther. Öl.	Fett, Chlorophyll, Wachs
Min. . . .	3.93	15.91	1.00	0.54	1.27
Max. . . .	16.20	36.61	4.70	0.89	15.47

	Gummi, Dextrin etc.	Gerbstoff	Holzfaser	Asche
Min. . . . .	0.48	8.16	9.90	3.82
Max. . . . .	10.02	26.13	15.72	8.37

Das Thein des Thees ist identisch mit dem Koffein; es ist in Verbindung mit Gerbsäure im Thee vorhanden und in heissem Wasser löslich (Trübung von kalt gewordenem Thee). Thein krystallisiert aus Wasser in langen weissen Nadeln von seidenartigem Glanz; die Menge desselben im Thee wird sehr verschieden angegeben, was wohl zum grössten Teil durch Anwendung wenig exakter Theinbestimmungsmethoden bedingt ist. (So z. B. ist die Methode von W. Kwasnik, — Reinigung mit Tierkohle — absolut unbrauchbar). Der Gehalt an Thein giebt keinen Maassstab für die Güte des Thees.

Kossel<sup>1)</sup> hat noch ein zweites Alkaloïd im Thee aufgefunden, das Theophyllin.

Ätherisches Öl, Theeöl ist im grünen Thee bis zu etwa 1%, in schwarzem Thee bis zu 0.6% enthalten; nach H. Molisch<sup>2)</sup> ist dasselbe im lebenden Blatt nicht vorhanden, sondern entwickelt sich erst während der Bereitung.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist nach König (l. c.) im Mittel von 12 Analysen:

K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
34.30	10.21	14.82	5.01	5.48	0.72	14.97	7.05	5.04	1.84

<sup>1)</sup> Hoppe-Seyler's Ztschr. f. phys. Chem. XIII, 298.

<sup>2)</sup> H. Molisch, Grundriss einer Histochemie der pflanzl. Genussmittel. Jena 1891. p. 14.

Beachtenswert ist der Gehalt an Mangan, das bis zu 1.5 % gefunden wurde.

Zum Zwecke der Bereitung des Theegetränkes werden die Blätter mit siedend heissem Wasser übergossen und einige Minuten „ziehen“ gelassen. Lässt man lange ziehen, so wird der Thee gerbstoffreich und bitter, kocht man den Thee, so verflüchtigt sich das Aroma (ätherische Öl).

Die **Verfälschungen** des Thees bestehen in<sup>1)</sup>:

1. Beimengung unorganischer Stoffe.
2. Färbung der Theeblätter; (Berlinerblau, Katechu, Bleichromat, Graphit, Campecheholzabkochung, Kurkuma, Indigo.)
3. Vermischen guter Sorten mit schlechten.
4. Zusatz von schon gebrauchtem Thee. Die Maloomischung besteht aus extrahierten und wieder getrockneten Blättern.
5. Zusatz fremder Blätter, besonders von Platanen, Ahorn, Eichen, Pappeln, Weiden, Eschen, Schlehdorn, Erdbeeren, Rosen, Weidenröschen und Steinsamen.

Die chemische **Untersuchung des Thees** ist im allgemeinen dieselbe wie diejenige des Kaffees:

1. Der Wassergehalt wird bei 100° C. bestimmt.
  2. Die Bestimmung des Aschengehaltes giebt Aufschluss über eventuelle Beimengung von unorganischen Bestandteilen.
  3. Theinbestimmung. Wie bei Kaffee.
  4. Gerbsäure. Nach Löwenthal, siehe bei Wein.
- Von einer Lösung (10 gr Thee vollständig mit Wasser extrahiert und auf 1 l aufgefüllt) werden 40 ccm = 0.4 gr Thee mit 500 ccm Wasser verdünnt, mit 25 ccm Indigokarminlösung und 25 ccm Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleonlösung titriert.

5. Wässriger Extrakt. Wie bei Kaffee.

6. Künstliche Färbungen. Wie bei Kaffee.

Als Anhaltspunkte für die **Beurteilung von Thee** auf Grund der chemischen Untersuchung können nach König (l. c. II, 1089) dienen:

<sup>1)</sup> Siehe Han a usek, Nahr. u. Genussm. a. d. Pflanzenreiche 380.

1. Der Theeingehalt soll mindestens 1 0/0 betragen; die Surrogate, mit Ausnahme des Paraguaythees (Blätter von *Ilex paraguajensis*, folia Maté) enthalten kein Thein.

2. Die Gerbsäure soll bei grünem Thee mindestens 10 0/0, bei schwarzem Thee mindestens 7.5 0/0 betragen. (Katechu!)

3. Die Menge der in Wasser löslichen Stoffe (nach Krauch bestimmt) soll bei grünem Thee mindestens 28 0/0, bei schwarzem Thee mindestens 24 0/0 für den lufttrocknen, oder 31 bzw. 25 0/0 für den wasserfreien Thee betragen; (anderenfalls liegt bereits extrahierter Thee vor).

4. Die Asche soll 6.5 0/0 nicht übersteigen; hiervon soll mindestens 45 0/0, also rund 3 0/0 für den natürlichen Thee in Wasser löslich sein.

Siehe auch: W. A. Tichomirow, Zur Frage über die Expertise von gefälschtem und gebrauchtem Thee.<sup>1)</sup>

#### Mikroskopische (botanische) Prüfung des Thees.

5—10 gr Theeblätter werden mit lauwarmem Wasser aufgeweicht und auf einer Glasplatte behufs Prüfung mit einer Lupe ausgebreitet.

Das Theeblatt ist länglich lanzettlich oder verkehrt eiförmig, zugespitzt, mit gesägtem, schwach nach der Unterseite zu umgerolltem Rande, lederartig; glänzend. Junge Blätter sind auf der Unterseite mit feinen Seidenhaaren überzogen. Die Blätter haben eine starke Hauptrippe mit 5—7 fast unter einem rechten Winkel abstehenden Nebenrippen, welche nahe an den Blattrand gehen, dort aber in flachem Bogen mit einander verbunden sind.

Ein Querschnitt durch das Blatt zeigt, unter dem Mikroskope betrachtet, oben wie unten Epidermiszellen und dazwischen aus Pallisaden und Schwammparenchym bestehendes Mesophyllgewebe, in welchem eingestreut Gefäßbündel, Krystalldrüsen von oxalsaurem Kalk und die charakteristischen Steinzellen, Idioblasten, liegen.

Die Epidermis des Blattes besteht aus wellig kontu-

<sup>1)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russl. 1890. 29, No. 29—40; Hilger's Vierteljahrsschr. 1890, V, 444.

rierten Zellen; sowohl die obere wie die untere Epidermis trägt ziemlich lange, einzellige Haare (besonders bei jungen Blättern), welche an ihrer Basis rechtwinklig abbiegen. Die untere Epidermis enthält zahlreiche Spaltöffnungen.

### 3. Kakao und Kakaopräparate.

Die Kakaobohnen sind die Samen des mexikanischen Kakaobaumes, *Theobroma Cacao*, einer Böttneriacee. Der 10—15 m hohe Baum trägt, kultiviert zweimal, wild nur einmal im Jahre, gurkenähnliche, mit 10 Längsrippen versehene, in frischem Zustande orangegebliehe, getrocknet braungefärbte Früchte von 10—15 cm Länge und 5—7 cm Breite, welche ein essbares Mus enthalten, in dem bis zu 40 in fünf Längsreihen, horizontal auf einander liegende Samen eingebettet sind. Die Samen sind unregelmässig, bohnenförmig, 16—27 mm lang, 10—15 mm breit und 4—7 mm dick. Je nach der Zubereitung unterscheidet man gerotteten und ungerotteten (Sonnen-) Kakao. Werden die aus den Früchten herausgenommenen Samen möglichst von dem anhängenden Mus befreit und an der Sonne getrocknet, so erhält man den bitter und herbe schmeckenden ungerotteten (Sonnen-)Kakao; werden dagegen die Samen in mit Blättern zugedeckten Trögen oder in Haufen einige Tage der Gärung überlassen und sodann an der Sonne getrocknet, so resultiert der gerottete Kakao mit mildem, aromatischem Geschmack.

Die Kakaobohnen sind von sehr verschiedener Qualität, wie ein von König (l. c. 1099) aufgeführtes Preisverzeichnis aus der Mitte der 80er Jahre zeigt; während damals 50 kgr Puerto-Caballo-Bohnen 145—160 Mk. kosteten, war der Preis für Trinidad-Bohnen 85—96 und für Domingo- und Haiti-Bohnen 54 Mk.

Um die Kakaobohnen für den Genuss vorzubereiten, werden sie wie der Kaffee geröstet. Nach dem Rösten werden sie durch Maschinen zerdrückt und dann durch eine Art Kornfegemaschine von den Hüllen getrennt. Schliesslich werden die Kerne noch einer Reinigung mittels kleiner Handsiebe unterworfen, um die Keime und schimmeligen Teile zu entfernen.

der  
Ana

Rob,  
Gebn  
Verk  
Kaka

Rob,  
Gebn  
Verk  
Kaka

Koff  
Alko  
form  
Zust  
Men  
Best

enth

Alka

heits

Nach H. Weigmann<sup>1)</sup> ist die Zusammensetzung der rohen, zubereiteten Bohnen im Mittel von je 7 Analysen folgende:

	Wasser	N-substanz	Theobromin	Fett	Stärke	N-freie Extraktstoffe
Roh, ungeschält .	7.93	14.19	1.49	45.57	5.85	17.07
Gebraunt, ungesch.	6.79	14.13	1.58	46.19	6.06	18.04
Gebraunt, geschält	5.58	14.13	1.55	50.09	8.77	13.91
Verknetete Masse .	4.16	13.97	1.56	53.03	9.02	12.79
Kakaoschalen . .	11.73	13.95	0.73	4.66	43.29	

			In der Trockensubstanz		
	Rohfaser	Asche	N-substanz	Theobromin	Fett
Roh, ungeschält .	4.78	4.61	15.41	1.62	49.49
Gebraunt, ungesch.	4.63	4.16	15.56	1.69	49.56
Gebraunt, geschält	3.93	3.59	14.96	1.64	53.04
Verknetete Masse .	3.40	3.63	14.88	1.66	56.48
Kakaoschalen . .	16.02	10.71 <sup>2)</sup>	15.79	0.82	5.26

Das Alkaloid des Kakao (das Theobromin) ist dem Koffein sehr ähnlich; in kaltem Wasser, Benzol, Petroläther, Alkohol und Äther ist es schwer löslich; leichter in Chloroform, kochendem Wasser und Alkohol; in völlig reinem Zustande krystallisiert es in rhombischen Prismen. Die Menge derselben wird verschieden angegeben (Methode der Bestimmung?!)

G. Wolfram<sup>3)</sup> fand 1.34—1.66 % Theobromin in enthülsten Bohnen.

J. Bell<sup>4)</sup> hat neben dem Theobromin noch ein anderes Alkaloid nachgewiesen, dass dem Thein sehr ähnlich und

<sup>1)</sup> König l. c. 1099.

<sup>2)</sup> Mit 4.06 % Sand.

<sup>3)</sup> 6. u. 7. Jahresber. d. chem. Centralstelle f. öff. Gesundheitspflege, Dresden 1878, 76.

<sup>4)</sup> J. Bell, Analyse u. Verfälschung d. Nahrungsmittel p. 86.

wie dieses in Benzol leicht löslich ist. Beide Alkaloïde sind sowohl in der Schale wie in dem Kerne vorhanden.

Das Fett der Kakaobohnen liefert die Kakaobutter.

Die charakteristische Farbe der Kakaobohnen ist durch das Kakaorot bedingt. Dasselbe ist wahrscheinlich in den frischen Bohnen nicht vorhanden und entsteht erst durch Oxydation des adstringierenden Prinzips oder natürlichen Tannins der Kakaobohne (J. Bell, l. c.); es hat den Charakter eines Harzes und ist teilweis in heissem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Der verschiedene Löslichkeitsgrad ist wahrscheinlich von der mehr oder weniger vorge-schrittenen Oxydation abhängig; ein Teil bleibt selbst nach Auskochen mit Alkohol und Wasser im Kakao ungelöst zurück.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist nach König (l. c.) folgende:

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Bohnen . .	31.28	1.33	5.07	16.26	0.14	Mittel v. 7 Analysen
Schalen . .	38.06	1.80	14.87	12.65	5.87	Mittel v. 2 Analysen

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	
Bohnen . . . .	40.46	3.74	1.51	0.85	Mittel von 7 Analysen
Schalen . . . .	12.83	2.64	13.96	1.44	Mittel von 2 Analysen

Schwankungen: K<sub>2</sub>O = 23.4—37.3; CaO = 2.9—11.1  
MgO = 16.0—20.7; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 30.0—49.9 %.

#### Kakaopräparate.

1. Kakaomasse; darunter versteht man den gerösteten, gemahleneu und unter Erwärmen in einen Teig umgewandelten Kakao, der also ausser einigen Schalenfragmenten nur die Gewebsteile und Inhaltsstoffe der Kakaosamen enthält.

2. Puder-Kakao, entfetteter Kakao, entölt, leicht löslicher Kakao.

Der nach holländischer Methode hergestellte, leicht

löslich  
asche  
in Ha  
Der h  
halt a  
monia  
„leic  
aufges  
Masse  
suspen  
der N  
eher v  
nachte  
wird  
deren  
Nach  
Verme  
aufzuf  
durch  
2  
bracht  
direkt  
und S  
einem  
Umhü  
der Cl  
Pepto  
Ü  
man n  
N-sub  
Kohle  
nach  
des Ka  
verda  
1  
2  
3  
neues  
beurtei

lösliche Kakao ist durch Rösten unter Zusatz von Pottasche und Magnesia gewonnen; derjenige von F. W. Gaedke in Hamburg durch Aufschliessen mit kohlen saurem Ammon. Der holländische Kakao hat einen wesentlich höheren Gehalt an Asche (besonders Kali), der Gaedke-Kakao an Ammoniakstickstoff, als der gewöhnliche Kakao. Die Bezeichnung „leicht löslicher Kakao“ ist für den mit kohlen saurem Kali etc. aufgeschlossenen holländischen Kakao nicht berechtigt; die Masse bleibt nur leichter und gleichmässiger in Wasser suspendiert, ohne ein Pulver abzusetzen; die Löslichkeit der N-haltigen Substanz durch künstlichen Magensaft scheint eher vermindert als erhöht. Die Alkalien als solche wirken nachteilig auf die Verdauung; durch Zusatz der Alkalien wird eine teilweise Verseifung des Fettes bewirkt, infolge deren leicht Durchfälle auftreten können (König, l. c. 1104). Nach einem Gutachten des Reichsgesundheitsamtes ist eine Vermehrung der Aschenbestandteile um 5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> als Fälschung aufzufassen, zumal eine Verwendung der wertloseren Schalen durch das Verfahren begünstigt wird.

3. Chokolade; dies ist ein in bestimmte Formen gebrauchtes Gemisch von Kakao, Zucker und Gewürz, das direkt geniessbar ist; vielfach ist der Chokolade auch Mehl und Stärke beigemischt; der Stärkemehlzusatz muss nach einem Beschluss der deutschen Chokoladefabrikanten auf der Umhüllung in Prozenten angegeben sein. Der Nährwert der Chokolade wird in neuerer Zeit vielfach durch Zusatz von Pepton oder Malz erhöht.

Über die **Verdaulichkeit** des Kakao hat H. Weigmann<sup>1)</sup> Versuche angestellt. Nach diesen wurde von der N-substanz nur 42.0<sup>0</sup>/<sub>10</sub>, vom Fett 94.5<sup>0</sup>/<sub>10</sub> verdaut; von Kohlehydraten liess sich im Kot nichts mehr nachweisen; nach Versuchen von C. Stood wurde von der N-substanz des Kakaomehles durch künstlichen Magensaft nur 47—59<sup>0</sup>/<sub>10</sub> verdaut<sup>2)</sup>. Nach Versuchen von Stutzer<sup>3)</sup> scheint die

<sup>1)</sup> J. König l. c. I, 48.

<sup>2)</sup> J. König l. c. I, 246.

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1891, 368. Dasselbst wird auch ein neues Röstverfahren von Salomon besprochen und sehr günstig beurteilt. Vergl. Pharm. Ctrllh. 1892. 33, 291.

Verdaulichkeit durch das Rösten eine schlechtere zu werden; während von rohen Bohnen 23.2, 22.8 und 19.3% durch künstlichen Magensaft verdaut wurden, blieben von gerösteten Bohnen 39.7 und 40.3% unverdaut. Die Chokolade ist infolge ihres Gehaltes an Fett, N-substanzen und Zucker nicht nur ein Genuss- sondern auch ein Nahrungsmittel.

Die Verfälschungen des Kakaos können bestehen in

1. der Beimengung von Mehl oder Stärke,
2. der Beimengung mineralischer Bestandteile,
3. der Beimengung von Schalen,
4. dem Zusatz fremder Fette.

#### Chemische Untersuchung von Kakao und Kakao- präparaten.

1. Die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Stickstoff, Fett, Rohfaser und Asche erfolgt nach bekannten Methoden; zur leichteren Entfettung ist Mischen mit Sand zu empfehlen; zum Zwecke der Rohfaserbestimmung muss zuerst entfettet werden, der Stärkebestimmung hat eine Extraktion von Zucker etc. mit Alkohol von 70% vorauszugehen.

2. Bestimmung des Theobromins.

a) Nach Wolfram<sup>1)</sup>. 10 gr Kakaobohnen oder 20 bis 30 gr Chokolade werden mit heissem Wasser zu einem Brei verrieben, längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt, mit ammoniakalischem Bleiessig oder Bleizucker in geringem Überschuss versetzt, heiss filtriert und mit heissem Wasser solange ausgewaschen, bis das angesäuerte Filtrat mit phosphorwolframsaurem Natrium beim Erkalten keine Spur eines Niederschlages mehr giebt (700—800 ccm Wasser sind erforderlich). Das bei Anwendung von überschüssigem, ammoniakalischem Bleiessig wasserhell erscheinende Filtrat wird mit Natronlauge versetzt, bis auf 50 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure stark angesäuert und das Bleisulfat abfiltriert. Das stark saure (mindestens 6% Säure enthaltende) Filtrat wird mit einem grossen Überschuss von phosphorwolfram-

<sup>1)</sup> Jahresber d. Kgl. Centralstelle f. allg. Gesundheitspflege in Dresden 1878; Ztschr. anal. Chem. 1879. XVIII, 346.

saurem Natrium (100 gr wolframsaures Natrium, 60—80 gr phosphorsaures Natrium in 500 ccm mit Salpetersäure angesäuertem Wasser) gefällt. Nach einigen Stunden wird die erkaltete Flüssigkeit filtriert und der Niederschlag mit 6—7%iger Schwefelsäure ausgewaschen. Dann wird das Filter mit dem Niederschlag in einem Becherglase mit Ätzbarytlösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, die Zersetzung durch Wärme erleichtert, das überschüssige Barythydrat mit Schwefelsäure neutralisiert und ein möglicher Überschuss von letzterer durch Milch von kohlensaurem Baryt gebunden.

Die Flüssigkeit, welche das Theobromin gelöst enthält, wird heiss filtriert und der Niederschlag heiss ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft, getrocknet und gewogen. Da neben Theobromin stets noch eine geringe Menge Barytsalze etc. gelöst ist, so wird das Alkaloid durch Glühen verjagt, der Rückstand mit Ammoniumkarbonat befeuchtet, eingedampft, erhitzt, zurückgewogen und die Differenz der beiden Wägungen als Theobromin in Rechnung gebracht.

b) Nach Weigmann<sup>1)</sup>: 20 gr Kakaomasse werden mit heissem Wasser verrieben, mit einer grösseren Menge Wasser  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, auf 1 l aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 500 ccm mit Ferriacetat unter Kochen gefällt, filtriert, das Filtrat eingeengt, mit Schwefelsäure (mindestens bis zu 6%) stark angesäuert und mit genügendem phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Der weisse Niederschlag wird nach 2—3stündigem Stehen durch ein schwedisches Filter abfiltriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und der Filterinhalt noch feucht nach Kjeldahl verbrannt; der gefundene N — nach Abzug des N-gehaltes des Filters — mit 3.215 multipliziert, giebt die Theobrominmenge.

c) Nach Mulder werden 10 gr Kakao oder 20 gr Chokolade mit Wasser angerieben,  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, mit Magnesia versetzt, unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Chloroform

<sup>1)</sup> König l. c. I, 1019.

extrahiert und letzteres abdestilliert. Der Rückstand von der Destillation wird in heissem Wasser gelöst, filtriert, das Filtrat in gewogener Platinschale getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Gesamtstückstand minus Asche = Theobromin plus Thein.

3. Zur Bestimmung des Theins behandelt man eine 2. Probe ebenso, wägt, äschart aber den Chloroformrückstand nicht ein, sondern extrahiert ihn mit Benzol, in welchem sich das Thein löst, Theobromin aber fast unlöslich ist.

#### 4. Bestimmung des Zuckers.

Man entfettet zunächst eine abgewogene Menge Kakao oder Chokolade mit Äther, extrahiert dann den Zucker mit Alkohol, verdampft diesen, wiegt den Rückstand, löst in Wasser und verdünnt so, dass man eine 1prozentige Zuckerslösung erhält, invertiert einen Teil der Lösung und verfährt in bekannter Weise; war die Lösung gefärbt, so versetzt man vorher mit Bleiessig und entbleit mit Natriumsulfat.

Nach F. Rathgen<sup>1)</sup> feuchtet man 10 gr mit Alkohol an, setzt 30 ccm Wasser zu, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade, filtriert durch Nesseltuch und wäscht aus. Das Filtrat bringt man in ein 100 ccmkölbchen, setzt 5 ccm Bleiessig (vielleicht auch einige Tropfen Alaunlösung neben etwas Thonerdehydrat) zu, füllt bis zur Marke auf, filtriert und polarisiert (Wild's Zuckerskala!).

5. Bestimmung der Stärke. (Nach H. Weigmann; König, I, 1019). 10 gr entfetteter Kakao werden  $\frac{1}{4}$  Stde. mit Wasser gekocht und auf 500 ccm aufgefüllt; 250 ccm des gut geschüttelten Gemisches werden mit 2 ccm der Stutzer'schen Diastaselösung versetzt, 4 Stunden bei 60° stehen gelassen, dann mit 20 ccm starker Salzsäure invertiert, die Lösung neutralisiert, nach dem Verdünnen mit Bleiessig versetzt, filtriert, das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit, das Filtrat hiervon auf 500 ccm gebracht und in 100 ccm der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt, etc. (Siehe auch bei „Pfeffer“).

6. Nachweis fremder Fette. Man stellt sich durch

<sup>1)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 1888. XXVII, 444.

Auszie  
und p  
Jodzah  
des Fe  
die Fi

N  
im Re  
erwär  
Flüssig  
die Fl

beobac  
Reine

(mit R  
klärt s  
F

gradu  
schung  
1 Teil

bei Se  
bende  
D

präpar  
wesenh  
Schalen

den kl  
der im  
Spiralg  
grosser

Spiralg  
In

gefunde  
mit vi

Teile  
förmig  
(Mölle

Se  
mischte

<sup>1)</sup>  
<sup>2)</sup>

Ausziehen mit reinstem Äther eine grössere Menge Fett dar und prüft dies nach bekannten Methoden (Schmelzpunkt, Jodzahl, Verseifungszahl). Ausserdem werden zur Prüfung des Fettes empfohlen die Björklund'sche Ätherprobe<sup>1)</sup> und die Filsinger'sche Alkoholätherprobe<sup>2)</sup>.

Nach Björklund werden 3 gr Fett mit 6 gr Äther im Reagensglas versetzt, das Glas verschlossen und auf 18° erwärmt. Bei Gegenwart von Wachs entsteht eine trübe Flüssigkeit, die sich auch beim Erwärmen nicht ändert. Ist die Flüssigkeit klar, so stellt man in Wasser von 0° und beobachtet die Zeit, innerhalb welcher Trübung eintritt. Reine Kakaobutter wird erst nach 10—15 Minuten trübe (mit Rindstalg versetzte stets schon vor 10 Minuten) und klärt sich wieder bei 18—20°.

Filsinger's Probe: 2 gr des Fettes werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen, mit 6 ccm einer Mischung von 4 Teilen Äther (0.725 spezifisches Gewicht) und 1 Teil Alkohol (0.810 spezifisches Gewicht) geschüttelt und bei Seite gestellt; reine Kakaobutter giebt eine klar bleibende Lösung.

Die mikroskopische Prüfung von Kakao und Kakaopräparaten hat vor allem Rücksicht zu nehmen auf die Anwesenheit von Kakaoschalen und fremden Stärkesorten. Die Schalen erkennt man an der grosszelligen Oberhaut und an den kleinen, verdickten, porenfreien, unverholzten Zellen aus der inneren Fläche der Samenschale. Das Auffinden von Spiralgetässen allein genügt nicht (wenn dieselben nicht in grosser Menge vorhanden sind), da auch die Kotyledonen Spiralgefässe besitzen.

Im Kakaomehl dürfen keine anderen Formelemente gefunden werden, als die mit Stärke, Fett und Eiweiss oder mit violettem Pigment erfüllten Zellen der Keimblätter, Teile der Samenhaut mit den charakteristischen keulenförmigen Haaren und vereinzelte Gefässbündelfragmente. (Möller.)

Selbstverständlich ist auf die Gewebsfragmente beige-mischer Gewürze Rücksicht zu nehmen.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russland 1864, 401.

<sup>2)</sup> Pharm. Centralh. 1878. 19, 452.

Bei der Prüfung auf fremde Stärke ist auf die Stärke verschiedener Gewürze, welche den Kakaopräparaten beige-mengt sind, zu achten.

Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker betr. d. Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Chokolade siehe Hilger's Vierteljahrsschr. 1890. V, 168.

#### Das Wasser.

**Litteratur:** Tiemann-Gärtner, Die chemische und mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung des Wassers. Braunschweig, 1889. — F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung etc. Berlin, 1891. — G. Wolffhügel, Wasserversorgung (von Pettenkofer und von Ziemssen: Handbuch der Hygiene II, 1. Abth. 2. Hälfte. Leipzig, 1882). — E. Reichardt, Grundlagen zur Beurteilung des Wassers. Halle, 1880. — R. Bunsen, Anleitung zur Untersuchung von Aschen und Mineralwässern. Heidelberg, 1874. — Flügge, Hyg. Untersuchungsmethoden. Leipzig, 1881. — J. König, Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel. Berlin, 1893. — A. Hilger, Vereinbarungen betr. Untersuch. u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genussmitteln. Berlin, 1885. — R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. Braunschweig, 1875. — E. Frankland, Water Analysis. London, 1889. — J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers, übersetzt von H. Borekert. Charlottenburg, 1893.

Das Wasser bildet einen wesentlichen Bestandteil des menschlichen Körpers; es ist nicht nur in den Säften, sondern auch in den Organen des Körpers enthalten und beträgt im Mittel 63<sup>0</sup>/<sub>100</sub> des Gesamtgewichtes. Der tägliche Wasserverlust des Körpers beträgt nach von Pettenkofer und Voit<sup>1)</sup>:

	bei Ruhe	bei Arbeit
im Harn	1212	1155
im Kot	110	77
in der Perspiration	931	1727
	2253 gr	2959 gr

ein nicht geringes Quantum, welches Tag für Tag ersetzt werden muss. Dieser Ersatz geschieht einestheils durch Aufnahme von wasserhaltigen Nahrungsmitteln und Getränken,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biologie 1866. II, 490.

andererseits durch direkte Aufnahme von Wasser als solchem. Wenn im allgemeinen dem Wasser als Nahrungsmittel nicht so viel Gewicht beigelegt wird, als den übrigen Nährstoffen, so findet das hauptsächlich darin seine Erklärung, dass dasselbe fast überall in genügender Menge zur Verfügung steht und nicht um Geld erworben zu werden braucht, wie Fleisch, Fett etc.; infolgedessen wird auch durchweg an die Qualität desselben nicht die Anforderung gestellt wie an die übrigen Nährstoffe. Die vielfachen Untersuchungen von Brunnenwässern, welche in den letzten Jahren ausgeführt wurden, haben indess unzweifelhaft dargelegt, dass der grösste Teil der Brunnen in den Städten und den grösseren Orten des Landes in hohem Grade verunreinigt, mit Fäulnisstoffen aller Art infiziert ist. Auch die Thatsache ist nicht zu leugnen, dass das Wasser gelegentlich Infektionsstoffe enthalten kann, und dass diese Stoffe, sei es durch direkten Genuss des derartig verunreinigten Wassers, oder durch Benutzung desselben zum Waschen, Spülen etc., auf den Menschen übertragbar sind.

Mit vollem Recht wird daher die Beschaffung eines reinen Trink- und Nutzwassers als eine der wichtigsten Aufgaben der Gesundheitspflege angesehen.

Je nach der Herkunft des Wassers ist die Beschaffenheit desselben eine verschiedene; chemisch reines Wasser ist in der Natur nicht vorhanden.

**1. Das Meteorwasser.** Das durch Verdunstung von der Oberfläche unseres Planeten in Dampfform übergegangene, fast chemisch reine Wasser hat bei seiner Rückkehr auf die Erde als Regen, Reif, Thau, Schnee, Hagel bereits beträchtliche Mengen von Verunreinigungen wieder aufgenommen. Zunächst enthält das Meteorwasser die natürlichen Bestandteile der Atmosphäre, die Gase: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure.

E. Reichardt<sup>1)</sup> fand in 1 l Regenwasser im Januar bei 4° gesammelt 32.4 ccm, im Juni bei 15° gesammelt 24.9 ccm Gase von folgender Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 206, 193.

	Januar	Juni
Sauerstoff	31.8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	27.0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Stickstoff	61.5 „	64.2 „
Kohlensäure	6.7 „	8.8 „

Regenwasser enthält ferner organische Stoffe, Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure.

Die englische Kommission zur Verhütung der Flussverunreinigung<sup>1)</sup> fand in 1 l Regenwasser

Organischen Kohlenstoff	0.27—3.72 mgr
„ Stickstoff	0.03—0.66 „
„ Ammoniak	0.11—0.80 „
Stickstoff als Nitrate	0.03—0.40 „

Nach einer Zusammenstellung von J. König<sup>2)</sup> wurde von verschiedenen Forschern an Ammoniak und Salpetersäure im Meteorwasser gefunden, in 100 000 Teilen:

	Regen	Schnee, Eis, Hagel
Ammoniak	0.004—1.567	0—1.034
Salpetersäure	0.001—1.600	0—0.400
	Thau, Reif	Nebel
Ammoniak	0.102—0.620	0.256—13.785
Salpetersäure	0.005—0.250	0.050—0.183 gr

Um zu zeigen, wie die Mengen dieser Bestandteile wechseln, nicht nur je nach dem Orte, sondern auch an ein und demselben Orte je nach der Höhe, in welcher die Proben genommen wurden, wie ferner die zeitlichen Schwankungen dieser Bestandteile sich gestalten, mögen hier folgende Beobachtungen von Bobierre in Nantes<sup>3)</sup> und von J. Stocklasa in Litterbach<sup>4)</sup> Platz finden.

In 100 000 Teilen wurden gefunden:

<sup>1)</sup> Rivers' Pollut. Comm. VI. Rep.; F. Fischer, das Wasser etc. 3.

<sup>2)</sup> Die menschl. Nahr.- u. Genussm. II, 1141.

<sup>3)</sup> Fischer, das Wasser 6.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 1888. XII, 339.

	Von Bobierre (1863)				
	Ammoniak		Salpetersäure		
	47 m	7 m	47 m	7 m	
Ammono-	Januar . . . . .	0.523	0.670	0.579	0.320
	Februar . . . . .	0.461	0.590	—	—
Fluss-	März . . . . .	0.188	0.862	0.712	0.598
	April . . . . .	0.184	0.668	0.231	0.181
	Mai . . . . .	0.075	0.464	0.350	0.200
	Juni . . . . .	0.222	0.397	1.322	1.024
	Juli . . . . .	0.027	0.270	—	—
	August . . . . .	0.026	0.211	1.552	1.600
	September . . . . .	0.143	0.551	1.000	0.572
	Oktober . . . . .	0.169	0.429	0.499	0.320
wurde	November . . . . .	0.059	0.448	0.628	0.557
alpeter-	Dezember . . . . .	0.318	1.567	0.489	0.310

	Von Bobierre (1863)		Von Stocklasa (1877)		
	Chlornatrium		Ammoniak	Salpeter- säure	
	47 m	7 m			
	Januar . . . . .	1.41	0.84	0.933	0.006
	Februar . . . . .	1.51	1.00	0.749	0.026
	März . . . . .	1.61	1.19	0.542	0.044
	April . . . . .	0.73	0.92	0.906	0.152
	Mai . . . . .	0.50	0.94	0.220	0.384
	Juni . . . . .	1.50	1.74	0.068	0.846
	Juli . . . . .	—	—	0.126	0.762
	August . . . . .	1.48	1.93	0.163	0.468
	September . . . . .	1.12	1.48	0.110	0.254
	Oktober . . . . .	1.20	0.90	0.256	0.248
	November . . . . .	2.28	2.61	0.428	0.286
	Dezember . . . . .	2.16	1.63	3.055	0.186

Demnach ist der Ammoniakgehalt des Regenwassers im Sommer geringer als im Winter, wogegen der Salpetersäuregehalt im Sommer ein grösserer ist; das in 47 m Höhe aufgefangene Wasser enthält wesentlich weniger Ammoniak als das in 7 m Höhe gesammelte.

Der Ammoniakgehalt der Luft und der Meteorwässer stammt zum grössten Teil von den auf der Erdoberfläche stattfindenden Fäulnisprozessen stickstoffhaltiger organischer

Substanzen<sup>1)</sup>, ein geringer Teil entstammt den Rauchgasen. Die Salpetersäure ist ein Oxydationsprodukt von Ammoniak und stickstoffhaltigen organischen Stoffen, ein geringer Teil mag durch elektrische Entladungen entstehen.

Salpetrige Säure wurde von Schönbein stets im Regenwasser nachgewiesen; auch Wasserstoffsperoxyd wurde von G. Meissner, Schönbein, H. Struve, W. Schmid, Fr. Goppelsröder und E. Schöne im Regenwasser sicher festgestellt. Vergl. unter „Luft“.

Ausser den sich stets vorfindenden Verunreinigungen nimmt das Regenwasser manchmal Bestandteile auf, deren Anwesenheit in der Luft durch örtliche Verhältnisse bedingt ist.

Kochsalz kann an den Küsten durch Zerstäubung in die Atmosphäre und das Regenwasser gelangen; Dalton fand in Manchester bis zu 13.3 gr, die englische Kommission bis 95.0 gr Kochsalz in 100 000 Teilen.

In Gegenden, welche Steinkohlen als Brennmaterial verwenden, enthält die Luft Russ, theerige Bestandteile, schweflige Säure bezw. Schwefelsäure. R. Sendtner fand in München in frisch gefallenem Schnee 0.7 gr, am 2. Tage 1.76 gr, nach 10 Tagen 6.22 gr und nach 16 Tagen 9.18 gr Gesamtschwefelsäure in 100 000 Teilen.

Auch in der Nähe chemischer Fabriken wird oft viel Schwefelsäure im Regenwasser gefunden; so enthielt Regenwasser in Liverpool 3.5 gr, in Manchester 5.0 gr, in Newcastle am Tyne sogar 43.0 gr Schwefelsäure in 100 000 T., grösstenteils in freiem Zustande.

Der rote Schnee der Schweiz enthält nach Ehrenberg<sup>2)</sup> Passatstaub; der sogen. Schwefelregen enthält Blütenstaub.

Auch die in der Luft schwebenden Mikroorganismen werden von dem Meteorwasser mitgerissen; sie verursachen die faulige Zersetzung des Regenwassers. Janowski<sup>3)</sup> fand

<sup>1)</sup> Boussingault fand in frisch gefallenem Schnee 0.178 gr und nach 1 $\frac{1}{2}$  tägigem Liegen auf Gartenerde 1.034 gr Ammoniak in 100 000 T. (Ann. de Chim. et de Phys. 39, 257).

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Chem. 1851, 882.

<sup>3)</sup> Ctrbl. f. Bakteriologie II, No. 18.

in frisch gefallenem Schnee aus der Umgebung von Kiew bis zu 463 Bakterien in 1 cm.

**2. Quell- und Brunnenwasser.** Das Meteorwasser dringt, soweit es nicht oberflächlich abfließt oder sogleich wieder verdunstet, in den Erdboden ein, sammelt sich als Grundwasser in den unzähligen Spalten und Poren desselben, bewegt sich, von einer undurchlässigen Schicht aufgehalten, auf dieser nach niedriger gelegenen Stellen abwärts und tritt endlich wieder freiwillig als Quelle zu Tage oder wird als Brunnen künstlich erschlossen und mechanisch gehoben. Auf dieser seiner unterirdischen Bahn erleidet das Regenwasser mancherlei Veränderungen. Durch Filtration werden je nach der Feinporigkeit des Bodens mehr oder weniger suspendierte ungelöste Bestandteile, selbst Mikroorganismen des Wassers zurückgehalten; auch gelöste Bestandteile, Ammoniak, gelöste organische Substanzen, Phosphate, Kaliverbindungen werden vom Boden leicht absorbiert.

Der Sauerstoff des Wassers leitet mit dem gleichzeitig zutretenden Sauerstoff der Luft unter weiterer Mitwirkung des porösen Bodens und niederer Organismen einen Oxydations- oder Verwesungsprozess ein, durch den komplizierte organische Verbindungen in einfachere anorganische (Wasser, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) zerlegt werden. Aus den N-haltigen organischen Verbindungen entstehen Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure; Ammoniak und salpetrige Säure gehen unter geeigneten Bedingungen in Salpetersäure über, jedoch kann auch durch Reduktion von Salpetersäure wieder Ammoniak und salpetrige Säure gebildet werden; bei längerem Verweilen in einem reinen Boden werden diese Substanzen aber vollständig zurückgehalten. Die entstandenen Sulfate und Chloride werden in den oberen Erdschichten von den Pflanzenwurzeln absorbiert (Mineralisierung organischer Stoffe).

Der Kohlensäuregehalt des Regenwassers ist ein geringer, allein beim Eindringen in den Erdboden nimmt das Wasser begierig die sich ihm anbietende, den im Boden stattfindenden Zersetzungsprozessen entstammende Kohlensäure der Bodenluft auf; es wird immer kohlensäurereicher und besitzt

nun eine grosse Auflösungs- und Zersetzungsfähigkeit. Die Kohlensäure löst die Karbonate der alkalischen Erden unter Bildung von Bikarbonaten (vorzugsweise Calcium- und Magnesiumbikarbonat, seltener Eisen-, Mangan-, Natriumbikarbonat). Der Gehalt der Quell- und Brunnenwässer an freier Kohlensäure ist daher gewöhnlich nur ein geringer. Auch auf Gips und Steinsalz wirkt das Wasser lösend und fortführend. Allgemein ist die Wirkung des Wasser die, dass es entweder direkt Gesteinselemente auflöst (Kochsalz, Kalk), unlösliche in lösliche überführt (Schwefelkies in Eisenvitriol, Anhydrid in Gips) oder endlich unlösliche Verbindungen (Feldspathe) soweit zersetzt, dass es wenigstens einen Teil derselben lösen und fortführen kann. Es ist daher die Zusammensetzung des Bodens von grösstem Einfluss auf die Zusammensetzung des Quell- und Brunnenwassers. Die ältesten Formationen, das Urgebirge (Granit, Gneis, Silur), liefert die reinsten, die jüngeren Formationen (der Dolomit) das unreinste Wasser.

#### Verunreinigung des Trinkwassers.

Die Brunnenwässer in Städten und in der Nähe menschlicher Ansiedelungen haben ausserordentlich mannigfache Gelegenheit, Verunreinigungen aufzunehmen. Vor allem sind es

- a) die Abfallstoffe des menschlichen Haushaltes, Abgänge aus Aborten und Küchen (Spülicht mit Resten von Nahrungsmitteln, Wasch- und Badewasser), Kadaverinhalt und Blutbestandteile der Schlächtereien etc., welche eine Verunreinigung des Wassers verursachen können.

Nach Wolff und C. G. Lehmann liefern 1000 Personen (37.60% Männer, 34.63% Frauen, 14.06% Knaben, 13.70% Mädchen) pro Jahr ca. 33 Tonnen (à 1000 kgr) Fäces und ca. 430 Tonnen Urin. Nach Pettenkofer gelangten aber in München 0.9 Teile, nach Reich in Berlin vor der Kanalisation 0.7 Teile sämtlicher Exkreme in den Untergrund. Wenn nun diese ungeheuren Mengen in den Boden dringen, zumal in einen nicht bepflanzten, und einer lebhaften Oxydation aus Mangel an Luftzutritt (Höfe der Städte) nicht fähigen, so wird der Boden bald mit organischen Stoffen und deren Zersetzungsprodukten über-

sättigt, die Absorptionsfähigkeit des Bodens wird erschöpft und der Oxydations- oder Verwesungsprozess, welcher eine Mineralisierung der organischen Stoffe bedingt, geht in den Fäulnisprozess über, bei welchem ganz andere, noch wenig bekannte Umsetzungen vor sich gehen. Während bei der Oxydation die organischen Stoffe und das Ammoniak mehr und mehr verschwinden und an ihrer Stelle salpetrige Säure und Salpetersäure auftreten, findet sich bei der Fäulnis noch reichlich unzersetzte organische Substanz und Ammoniak, Salpetersäure dagegen und salpetrige Säure gar nicht oder nur in geringen Mengen.

Gleichzeitig finden sich grosse Mengen von Umsetzungsprodukten organischer Stoffe vor.

Aus den Eiweissstoffen entstehen Peptone, Säuren der Fettreihe, Amidoderivate derselben, Ammoniak, Schwefelwasserstoff; auch organische Basen, die zum Teil giftige Eigenschaften besitzen, sind unter den Fäulnisprodukten nachgewiesen (Brieger<sup>1</sup>), Bocklisch<sup>2</sup>); Cellulose zerfällt mit Hilfe von Spaltpilzen in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe (Hoppe-Seyler<sup>3</sup>); Fette zerfallen in Fettsäuren und Glycerin. Da nun der Boden diese Stoffe schliesslich nicht mehr verarbeiten kann, werden sie von dem durchfliessenden Wasser aufgenommen und gelangen in die Quellen und Brunnen. Die grosse Menge der bei der Fäulnis entstehenden Kohlensäure löst die Karbonate der alkalischen Erden als Bikarbonate, der zu Schwefelsäure oxydierte Schwefel der organischen Substanzen giebt Anlass zur Bildung von Sulfaten, die Salpetersäure bildet Nitrate.

Ein Wasser, das aus einem mit Fäulnisprodukten beladenen Boden stammt, wird demnach organische Stoffe in grösserer Menge enthalten, ferner Ammoniak und salpetrige Säure, wenn die faulige Zersetzung noch andauert, Salpetersäure, das Endprodukt der Oxydation, wenn die Fermentation beendet ist. Es werden in einem solchen Wasser viel Karbonate und Sulfate zugegen sein, schliesslich auch die-

<sup>1</sup>) Über Ptomaine. Berlin 1885.

<sup>2</sup>) Berl. Ber. 1885. XVIII, 86.

<sup>3</sup>) Ztschr. physiol. Chem. 1886. X, 401.

jenigen Mineralstoffe, welche in den faulenden Stoffen schon fertig gebildet enthalten waren: Chloride, Phosphate, Sulfate der Alkalimetalle, besonders Chlornatrium, das hauptsächlich den tierischen Dejektionen entstammt.

Verf. fand bei der Untersuchung von 185 Brunnen der Stadt Würzburg folgende Maximal- und Minimalwerte in 100000 Teilen:

	Rückst.	Cl	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	MgO
Max.	383.6	65.0	126.0	2.0	0.8	96.4	91.6	12.3
Min.	19.0	1.1	0.4	0	0	1.2	6.6	1.2

b) Verunreinigung durch gewerbliche Anlagen. Auch durch die Abwässer und Rückstände von Fabriken findet oft eine Verunreinigung des Grundwassers statt, indem die ersteren oft in Gruben abgelassen werden und dort versickern, letztere vom Regenwasser ausgelaugt und ihrer löslichen Bestandteile beraubt werden, welche nun in das Grundwasser gelangen. So können Leuchtgasfabriken Ammoniak, Rhodanverbindungen und Theerbestandteile an das Wasser abgeben; chemische Fabriken Salzsäure, Schwefelsäure, Kupfersulfat, Zinksulfat etc.; Salinen Kochsalz; Färbereien Metallsalze; Papierfabriken organische Substanzen, Calciumsulfid, Krankheitskeime aus den Häuten; Gerbereien und Rosshaarspinnereien ebenfalls organische Substanzen und Infektionsstoffe (Milzbrand); auch Schlächtereien, Brauereien, Brennereien, Zuckerfabriken liefern stark verunreinigte, leicht faulende Abwässer.

c) Verunreinigung des Wassers durch Mikroorganismen. Die Luft (bes. Strassenluft), der Boden, vor allem aber die sub 1 besprochenen Abfallstoffe sind stets mit mehr oder weniger Mikroorganismen, mit Eiern und Jugendzuständen von Parasiten behaftet, welche in das Wasser gelangen und dies zum Träger von Infektionsstoffen, zum direkten Urheber von ansteckenden Krankheiten machen können.

Dass Eier und Embryonen von Eingeweidewürmern durch verunreinigtes Wasser auf Menschen übertragen werden, unterliegt keinem Zweifel.

Nach Knoch<sup>1)</sup> entwickeln die Eier des grossen Bandwurms (*Botriocephalus latus*) ihre Embryonen im Wasser; diese können somit durch den Genuss des Wassers in den Darm des Menschen geraten. Nach Griesinger<sup>2)</sup> wird das in Ägypten heimische *Distomum haematobium* durch das Nilwasser übertragen. Mosler<sup>3)</sup> hat Eier von *Ascaris lumbricoides* im Wasser nachgewiesen.

Nachdem ferner feststeht, dass in den Entleerungen von Kranken Infektionsstoffe sich vorfinden (der Tuberkelbacillus im Sputum Tuberkulöser, der Erreger der Cholera in den Dejektionen Cholerakranker, Typhoidbacillen in den Entleerungen Typhuskranker) so ist es wohl ebenso zweifellos, dass diese Stoffe auch gelegentlich in die Abwässer des menschlichen Haushaltes, in den Boden und aus diesem in das Trinkwasser gelangen können.

Von Milzbrand und Rotz wird allgemein angenommen, dass sie durch Wasser verbreitet werden. Den Cholera-bacillus (*Kommabacillus*) entdeckte R. Koch<sup>4)</sup> in dem Wasser eines Weihers in Kalkutta, C. Fränkel wies denselben im Hafenwasser von Duisburg am Rhein nach.

Den Erreger des Typhus will Moers<sup>5)</sup> in einem verunreinigten Brunnenwasser bei Mühlheim a./Rh., Michael<sup>6)</sup> in einem Trinkwasser in Dresden nachgewiesen haben. Diesen, sowie anderen positiven Angaben gegenüber erklären Emmerich<sup>7)</sup> und C. Cramer<sup>8)</sup>, dass der sichere Nachweis der Typhusbacillen im Wasser zur Zeit überhaupt nicht möglich ist, da die Wachstumseigentümlichkeiten der den Typhusbacillen nahestehenden saprophytischen Bakterien nicht genügend erforscht sind und der Tierversuch nicht

<sup>1)</sup> Virchow's Archiv XXIV, 453.

<sup>2)</sup> Arch. f. physiol. Heilkunde 1854, 571; 1866, 381.

<sup>3)</sup> Virchow's Arch. XVIII, 248.

<sup>4)</sup> Ber. üb. d. Thätigk. der zur Erforschung der Cholera i. J. 1883 entsandten Kommission. Berlin 1887, 182.

<sup>5)</sup> Centrbl. f. allgem. Gesundheitspflege II, Ergz. Heft 144.

<sup>6)</sup> Fortschr. d. Medizin 1886. IV, 353.

<sup>7)</sup> Emmerich u. Trillich, Anleitung zu hygien. Untersuchungen 1886, 166.

<sup>8)</sup> Gutachten üb. d. Leitungswasser in Zürich 1885; Ztschr. angew. Chem. 1889, 503.

herangezogen werden kann. Auch die Möglichkeit des sichern Nachweises des Choleraerregers wird in neuester Zeit vielfach bezweifelt.

Können pathogene Bakterien im gewöhnlichen, brauchbaren Trinkwasser ihren entwicklungsfähigen Zustand auf längere Zeit beibehalten?<sup>1)</sup>

Sporenfreie Milzbrandbacillen bleiben nur wenige Tage entwicklungsfähig, Milzbrandsporen dagegen bewahren Monate lang ihre Lebensfähigkeit. (Meade Bolton<sup>2)</sup>, Kraus<sup>3)</sup>, Hochstetter<sup>4)</sup>, Wolffhügel und Riedel<sup>5)</sup>, Uffelmann.<sup>6)</sup> Typhuskeime können sich unter ungünstigen Bedingungen bis zu 8 Tage lang im Wasser halten; unter günstigeren Verhältnissen vermehren sie sich (Heräus<sup>7)</sup>, Wolffhügel und Riedel l. c.) oder bleiben doch Wochen, selbst Monate lang entwicklungsfähig (Uffelmann l. c.; Hüppe.<sup>8)</sup> Nach Bolton (l. c.) dagegen muss ein Wasser, in welchem Typhuskeime fortkommen sollen, mindestens 6.7 gr. organische Stoffe, ein Wasser, in dem Kommabacillen leben können, 40 gr. organische Stoffe in 100 000 T. enthalten.

Karlinsky<sup>9)</sup> beobachtete, wie absichtlich in ein Brunnenwasser gebrachte Typhusbacillen (500 000 in 1 ccm) nach 2—3 Tagen vollständig verschwunden waren bei gleichzeitiger starker Vermehrung der gemeinen Wasserbakterien.

Das Wachstum der Cholerakeime im Wasser ist ein sehr verschiedenes; oft gehen dieselben in kurzer Zeit zu Grunde, oft auch nehmen sie anfangs ab, vermehren sich aber später, um dann sogar lange Zeit lebensfähig zu bleiben (Wolffhügel und Riedel l. c.). Nach Nikati und Rietsch<sup>10)</sup>, Koch<sup>11)</sup> sollen dieselben unter günstigen

<sup>1)</sup> Vergl. Tiemann-Gärtner, das Wasser 582.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Hygiene 1886. I. 1. Heft.

<sup>3)</sup> Archiv f. Hygiene VI, 234.

<sup>4)</sup> Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamte II. Bd.

<sup>5)</sup> Das. 1886. I, 455.

<sup>6)</sup> Wiener mediz. Presse 1888 No. 37.

<sup>7)</sup> Ztschr. f. Hygiene 1886. I, 234.

<sup>8)</sup> Journal f. Gas und Wasser 1887.

<sup>9)</sup> Arch. f. Hyg. 1889, 432.

<sup>10)</sup> Rev. d'hygiène 1885, No. 5.

<sup>11)</sup> Berl. klin. Wochenschrift 1885. No. 37.

Umständen Monate hindurch lebensfähig bleiben. Die Gründe für dies verschiedene Verhalten des Kommabacillus sind noch nicht genügend geklärt, wahrscheinlich spielt die den einzelnen Keimen inwohnende Lebensenergie in dieser Beziehung eine Rolle.

Über das Verhalten pathogener Bakterien bei Gegenwart von Fäulnisbakterien liegen verschiedene Untersuchungen vor; nach diesen ist anzunehmen, dass die pathogenen Keime einige Zeit neben Fäulnisbakterien bestehen können, dass aber im allgemeinen die verschiedenen Bakterien ungleiche Ansprüche an ihr Nährmaterial stellen, und dass diejenigen Bakterien siegreich aus dem Kampfe ums Dasein hervorgehen, welche in dem betreffenden Medium das geeignete Nährmaterial vorfinden.

Die Frage der Beteiligung des Trinkwassers an den Infektionskrankheiten, die sog. Trinkwassertheorie, bildet noch immer den Gegenstand heftigen Streites, der auch durch die letzte Choleraepidemie in Hamburg keineswegs beendet ist. An der Spitze des Streites stehen in Deutschland zwei wohlbekannte Männer, Robert Koch, der eine Verbreitung von Infektionskrankheiten durch das Wasser annimmt, und Max von Pettenkofer, welcher auf Grund statistischer Erhebungen eine direkte Beteiligung des Wassers bei den Infektionskrankheiten in Abrede stellt. Pettenkofer sagt: Durch den Gebrauch eines Wassers, das pathogene Keime enthält, können diese auf einen günstigen Nährboden im oder am Hause gelangen, sich dort vermehren, an Virulenz zunehmen und dann auf den Menschen übergehen. Der Krankheitskeim (x) erlangt erst unter der Einwirkung der zeitlichen und örtlichen Disposition des Bodens (y) die Qualität eines eigentlichen Krankheitserregers (z). Die örtliche Disposition hängt von der Beschaffenheit des Bodens ab und ist in einem porösen, für Luft und Wasser durchgängigen, mit organischen Stoffen getränkten Boden zu suchen; die zeitliche Disposition hängt mit zeitweisen Schwankungen der Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse des Bodens zusammen. v. Pettenkofer verweist auf die ganze Geschichte der Choleraepidemien, welche zeigt, dass ohne die Anwesenheit der örtlichen und zeit-

lichen Disposition des Bodens trotz zahlreicher Einschleppungen doch keine Epidemie entstanden sei; es giebt Orte, welche nie eine Epidemie bekommen, weil ihnen die zur Reifung des Keimes notwendige Bodenbeschaffenheit fehlt.

v. Pettenkofer, auch Soyka und Virchow<sup>1)</sup> haben nachgewiesen, dass die Intensitätsschwankungen viel eher mit der Bewegung des Grundwassers zusammenfallen, indem Epidemien beim Fallen desselben am stärksten auftreten, bei Steigen des Grundwassers aber nachlassen bzw. erlöschen. Nicht die Einführung reinen Wassers, sondern die fortschreitende Kanalisation ging in München Hand in Hand mit der Abnahme des Typhus.

Die Frage, ob die Fäulnisbakterien für Menschen und Tiere schädlich sind, ist gleichfalls nicht entschieden. Während von einigen Forschern (Billroth, Bergmann, Nägeli, Emmerich u. A.<sup>2)</sup> die Schädlichkeit derselben bestritten wird, ist von Fodor<sup>3)</sup> der Ansicht, dass gewisse Bestandteile des Wassers den Körper für die Entfaltung der Wirkung von aufgenommenen Infektionsstoffen empfänglich machen können, sei es dadurch, dass sie seine Widerstandsfähigkeit gegen dieselben schwächen, oder dass sie ihn zu einem der Entwicklung und Vermehrung parasitärer Krankheitskeime günstigen Nährboden vorbereiten.

In neuerer Zeit ist die Frage der schädlichen Wirkung der Fäulnisbakterien auf den menschlichen und tierischen Organismus durch ein eingehenderes Studium der Produkte der Lebensthätigkeit von Fäulnisbakterien wesentlich geklärt, indem Brieger und andere Forscher nachgewiesen haben, dass bei der Fäulnis unter Umständen giftige Alkaloide gebildet werden. Ausserdem treten bei Mangel an Sauerstoff anaerobe Spaltpilze auf, welche einerseits auffallend grosse Mengen von Ptomainen bilden (Henryjean<sup>4)</sup>, andererseits den nötigen Sauerstoff den chemischen Verbin-

<sup>1)</sup> W. Praussnitz, Grundzüge der Hygiene. München 1892, 143 u. 168.

<sup>2)</sup> Wolffhügel, Wasserversorgung 96.

<sup>3)</sup> J. v. Fodor, Boden u. Wasser 1882.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Hyg. 1886. I, 115.

dungen (Salpetersäure, Schwefelsäure etc.) entnehmen und Reduktionsprodukte (salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff etc.) bilden, welche für den tierischen Organismus giftige Eigenschaften besitzen.

Das bezüglich der Beteiligung des Trink- und Nutzwassers an Infektionskrankheiten Gesagte kann man etwa wie folgt zusammenfassen:<sup>1)</sup>

Infektionsstoffe (tierische Parasiten, pathogene Organismen) können in die Abwässer des menschlichen Haushaltes, in den Boden und in das Trinkwasser gelangen und sich dort unter günstigen Umständen eine Zeit lang entwicklungs-fähig erhalten. Die Epidemiologie hat zwar für die Verbreitung von Infektionskrankheiten durch das Wasser Beweise erbracht, allein es ist unrichtig, das Wasser allgemein als alleinige Ursache von ansteckenden Krankheiten anzusehen, vielmehr muss angenommen werden, dass bei der Entstehung und Ausbreitung von Krankheiten lokale Verhältnisse, Bodenverhältnisse etc. eine wesentliche Rolle spielen. (Typhushäuser, Typhusstrassen). Auch durch das Nutzwasser (Putz-, Wasch-, Badewasser) können pathogene Keime Verbreitung erfahren, indem sie durch Wunden etc. in den menschlichen Organismus gelangen oder in Fugen und Ritzen der Stubenböden Nährmaterial zu ihrer Vermehrung finden und von da aus gelegentlich auf den Menschen gelangen.

**3. Bach- und Flusswasser.** Die oberirdischen Gewässer, die Bäche und Flüsse haben, je nach der Art und Menge der ihnen zufließenden Tagewässer, je nach den geologischen Bodenverhältnissen, nach Jahreszeit und Temperatur, je nach der Zufuhr von Abwässern aus menschlichen Ansiedelungen, aus gewerblichen und industriellen Anlagen die verschiedenste Zusammensetzung. So lange dieselben nur unkultiviertes Terrain durchfließen (Gebirgswässer, Oberlauf der Flüsse), sind sie sehr rein und ist ihre Zusammensetzung denen der Quellen ähnlich; fließen aber Tagewässer aus bebautem Land oder gar Abwässer aus Städten, Dörfern und industriellen Anlagen zu, so wird das

<sup>1)</sup> Vergl. König, d. menschl. Nahr.- u. Genussm. II, 1159.

Wasser mehr und mehr verändert und verunreinigt. So enthält die Irwell<sup>1)</sup>

In 100 000 Teilen	in der Nähe d. Quellen	unterhalb Manchester
Feste Bestandteile . . . .	7.80	55.80
Organ. Kohlenstoff . . . .	0.187	1.173
„ Stickstoff . . . . .	0.025	0.332
Ammoniak . . . . .	0.004	0.740
N in Nitraten und Nitriten .	0.021	0.707
Chlor . . . . .	1.150	9.630
Gesamthärte . . . . .	3.72	15.04

Die Grösse der Verunreinigung ist, abgesehen von der Art und Menge der zufließenden Abwässer, auch von der Wassermasse und Stromgeschwindigkeit des Flusses wesentlich abhängig. Bei hinreichender Verdünnung und bei genügend raschem Stromlauf ist eine Verunreinigung oft kaum nachweisbar. Der Grund dafür liegt in der sog. „Selbstreinigung der Flüsse“, welche Uffelmann<sup>2)</sup> auf folgende Ursachen zurückführt:

1. Schwebende Bestandteile, organischer und unorganischer Natur, sinken bald rascher, bald langsamer zu Boden und werden dadurch aus dem Wasser abgeschieden; sie bilden den Schlamm und Schlick auf dem Boden des Flussbettes.
2. Der Zufluss reinen Wassers aus Nebenflüssen und vom Grundwasser her verdünnt die Unreinigkeiten, welche in den Fluss gelangt sind.
3. Wasserpflanzen jeder Art (auch Algen<sup>3)</sup>) und Infusorien verzehren gelöste bzw. ungelöste organische Materie und reinigen dadurch das Wasser von ihnen.

<sup>1)</sup> Nach d. Mitth. d. englischen Kommission f. Verhütung der Flussverunreinigung; Wolffhügel, Wasserversorgung 43.

<sup>2)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 1892, 423.

<sup>3)</sup> Nach O. Löw (Arch. f. Hygiene XII, 261) besonders *Euglena viridis* und alle Fadenalgen. Nach von Pettenkofer (Arch. f. Hyg. XII, 269) spielt in der Isar die Alge *Hydrurus* eine grosse Rolle. Nach Uffelmann können die grünen Fadenalgen und die meisten Diatomeen nur in frischem, wenig verunreinigtem Wasser existieren.

4. Mikroorganismen des Wassers zersetzen organische Materie, führen sie in einfache Verbindungen über und reinigen auf diese Weise das Wasser.

5. Beim Fließen tritt infolge der Bewegung eine Lüftung des Wassers ein, dasselbe kommt mit immer neuen Mengen Sauerstoff in Berührung, und dieser oxydiert die organische Materie.

6. Das Sonnenlicht regt die Oxydation der organischen Materie im Wasser an und bringt Mikroben zum Absterben.

7. Es können während des Laufes gewisse unlösliche, unorganische Verbindungen (so Schwefelmetalle) entstehen und ausgefällt, oder Humussubstanzen durch Thone, Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen werden.

von Pettenkofer hält es für unbedenklich, sämtliche Fäkalien und Schmutzwässer einer Stadt in einen Fluss abzuleiten, wenn dessen Wassermenge mindestens das 15fache von der Menge des Sielwassers beträgt, und seine Geschwindigkeit keine geringere ist als die des Sielwassers.

König<sup>1)</sup> hält eine 15fache Verdünnung in den meisten Fällen nicht für ausreichend, besonders dann nicht, wenn die Stromgeschwindigkeit (welche für die Isar 1 m pro Sekunde beträgt) eine geringe ist.

Der deutsche Verein für öffentliche Gesundheitspflege hat auf seiner Versammlung im Jahre 1891 ausgesprochen, dass er es als notwendig erachtet, dass für jeden einzelnen Fluss das Selbstreinigungsvermögen desselben zu ermitteln sei.

Selbst wenn aber für einen Fluss nachgewiesen ist, dass nach einem bestimmten Lauf Schmutzstoffe nicht mehr nachweisbar sind, so ist doch noch nicht der Nachweis geliefert, dass auch event. pathogene Organismen nicht mehr vorhanden sind; das Wasser ist immer noch unappetitlich und als Trink- und Nutzwasser, wenigstens direkt, nicht verwendbar.

Über die chemische Zusammensetzung einiger Flusswässer siehe: Wolffhügel, Wasserversorgung. Leipzig 1882, 47.

<sup>1)</sup> l. c. 1147.

**4. Leitungswasser.** Zu Wasserversorgungszwecken wird möglichst Quell- und Grundwasser, seltener Flusswasser verwendet; letzteres wird vorher einer Filtration unterworfen, um es von verunreinigenden suspendierten Bestandteilen, anorganischen und organischen, zu befreien; oft wird das Wasser vor der Filtration noch durchlüftet, um gelöstes Eisenkarbonat, das beim Stehen an der Luft als Hydrat ausfällt, und das Wasser für verschiedene Zwecke unbrauchbar macht, zu entfernen. (Piefke.<sup>1</sup>)

Als Filtermaterial für grössere Anlagen dient rein gewaschener Sand und Kies; für kleinere Anlagen, sogen. Hausfilter, werden am besten Tierkohle, Eisenschwamm, gebrannte Infusorienerde verwendet; zu verwerfen sind Apparate, welche als Filtermaterial Filzabfälle, Wolle, Torf etc. enthalten, da diese Materialien leicht in Fäulnis übergehen können. Die Filter müssen häufig gereinigt und gelüftet werden, wenn sie leistungsfähig bleiben sollen. Keimdichte Filter giebt es nicht. (F. Fischer.<sup>2</sup>)

Das Material der Leitungen soll so beschaffen sein, dass es dem Wasser weder schädliche noch unangenehme Eigenschaften erteilt, dass es weder vom Wasser noch von äussern Einflüssen angegriffen wird, dass es dicht und gegen innern und äussern Druck widerstandsfähig ist. (Wolffhügel.<sup>3</sup>) Die Zuführung des Wassers zum Verbrauchsort geschieht bei grössern Anlagen durch gemauerte Kanäle oder Rohrkanäle (Cement oder Thonröhren), bei kleineren Anlagen gewöhnlich durch Eisenrohre, seltener noch durch Holzrohre. Für die Anschlüsse in den Gebäuden hat das Bleirohr die meiste Verwendung gefunden, wengleich man die Erfahrung gemacht hat, dass einige Wässer auf Bleirohren eine lösende Wirkung ausüben. Nach M. Müller<sup>4</sup>) hängt die Löslichkeit des Bleies in einem Wasser von der gleichzeitigen Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure ab. Wasser, das nur Sauerstoff und keine Kohlensäure ent-

<sup>1</sup>) Ztschr. angew. Chem. 1890. 712; 1891, 250.

<sup>2</sup>) F. Fischer, d. Wasser, seine Verwendung etc. p. 217 u. f.

<sup>3</sup>) Wasserversorgung p. 228.

<sup>4</sup>) Journ. f. prakt. Chem. 1887. 36, 317; Hilger's Vierteljahrschrift 1887. II, 604.

hält, greift Blei nur wenig an, während durch das Hinzutreten von nur wenig Kohlensäure eine schnelle und weitgehende Korrosion erfolgt. Der stärkste Angriff erfolgt, wenn die Volumina von Kohlensäure und Sauerstoff sich verhalten wie 2:1; grosser Überschuss an Kohlensäure schwächt die Wirkung ab, so dass ein Wasser mit normalem Sauerstoffgehalt und etwa  $1\frac{1}{2}$  oder mehr Volumprozenten Kohlensäure nicht mehr angreift. Weiteres siehe:

Carl Heyer, Ursache und Beseitigung des Bleiangriffes durch Leitungswasser. Dessau 1888.

Wolffhügel, Wasserversorgung und Bleivergiftung. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. (Hilger's Viertelj. 1887. II, 461.)

G. Marquard, Über die hyg. Bedeutung der zur Herstellung von Wasserleitungsröhren verwendeten Metalle. Ber. über die 5. Vers. bayr. Chem. in Würzburg 1886.

#### Chemische Untersuchung des Wassers.

Die Probeentnahme muss mit Sorgfalt ausgeführt werden. Die zur Aufnahme der Wasserproben bestimmten, womöglich noch nicht gebrauchten Flaschen (aus Apotheken zu beziehen) — Krüge dürfen nicht verwendet werden — sind vor dem Einfüllen sorgfältig durch Schütteln mit grobem Sand und wenig Wasser zu reinigen, dann mit dem zu prüfenden Wasser einige Male auszuspülen, nun erst zu füllen und mit neuen, mit dem gleichen Wasser abgewaschenen — nicht abgebrühten — Korken zu verschliessen. Der aus dem Flaschenhals herausragende Teil des Stopfens wird abgeschnitten und die Flasche versiegelt. (Glasstopfen sind mit Pergamentpapier zu überbinden). Findet die Wasserentnahme aus Pumpbrunnen statt, so muss zuvor das in dem Pumpenrohr stehende Wasser durch Auspumpen von etwa 100 l entfernt werden, erst dann sind die Flaschen zu füllen. Ist aus einem Fluss, Bach, Weiher etc. Wasser zu entnehmen, so taucht man den Hals der Flasche vollständig unter, vermeide die Oberfläche, aber auch den Grund aufzuwirbeln.

Von jeder Wasserprobe sind mindestens 2 Liter = 3 Weinflaschen zur Untersuchung einzusenden.

Jede Flasche erhält auf einer angeklebten (nicht angeordneten) Etikette die genaue Bezeichnung des Inhaltes.

In dem beizufügenden Begleitschreiben sind noch nähere Mitteilungen zu machen über

- die Zeit der Füllung (Datum);
- die Herkunft des Wassers (Pump-, Laufbrunnen, Quelle etc.);
- die Temperatur des Wassers;
- die Tiefe des Brunnenschachtes;
- die nächste Umgebung (Entfernung von Abortgruben, von Stallungen etc.);
- die Bodenformation.

Kann die chemische Untersuchung eines Wassers nicht sofort in Angriff genommen werden, so ist es ratsam, die Proben kühl und im Dunkeln aufzubewahren, um etwaige Veränderungen möglichst zu vermeiden. So bald als möglich sind zu bestimmen die organischen Substanzen, salpetrige Säure, Salpetersäure und Ammoniak; auch die Vorprüfung auf Geruch, Geschmack etc. ist baldmöglichst vorzunehmen.

Vorprüfung. a) Farbe und Klarheit. Man beobachtet das Wasser in ca. 70 cm langen und ca. 20 mm weiten farblosen Glasröhren, indem man von oben durch die Wasserschicht auf ein untergelegtes weisses Papier sieht.

b) Geruch. Man füllt in eine grössere Kochflasche ca. 200 ccm, schüttelt stark und prüft dann den Geruch; vortheilhaft ist Erwärmen auf 40—50° C.

c) Geschmack. Prüfung der 18—20° warmen Probe.

d) Reaktion. Prüfung mit empfindlichem Lakmus- und Kurkumapapier, mit Blei- und Jodkaliumstärkepapier.

Für die nun folgenden einzelnen Bestimmungen darf nur klares, event. filtrirtes oder, wenn beim Filtrieren ein Kohlensäureverlust und damit Ausscheidung von Kalk- oder Magnesiakarbonat zu befürchten ist, abgehebertes Wasser benutzt werden.

Will man die suspendierten Stoffe bestimmen, so filtrirt man durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes

Filter  
Trock  
suspe  
handel  
nochn  
in der  
beiden  
Stoff

1  
teile).  
in Pl  
Flam  
trock

2  
stand  
nung  
zung  
Haare  
oder  
lichen  
Rücks  
stand  
5—6  
wicht  
wird  
Glüh  
(Rei

Tien  
welch  
ziert

im L

Liter

R

Filter von bekanntem Aschengehalt und wägt nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$ ; man erhält die Totalmenge der suspendierten Stoffe. Durch Verbrennen derselben, Behandeln mit kohlen saurem Ammon, Trocknen bei  $150^{\circ}$  und nochmaliges Wägen erhält man die Mineralbestandteile, die in den Schwebestoffen enthalten waren. Die Differenz der beiden Wägungen giebt die suspendierten organischen Stoffe.

1. Trockenrückstand (Summe der gelösten Bestandteile). Eindampfen von 250, 500 oder 1000 cem Wasser in Platinschalen auf dem Wasserbade, nicht über offener Flamme. Trocknen des Rückstandes bei  $100^{\circ}$  im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht.

2. Glühverlust. Schwaches Glühen des Trockenrückstandes. Beobachtung der hierbei auftretenden Erscheinungen: rotbraune Dämpfe von salpetriger Säure, Schwärzung von organischen Substanzen; Geruch nach verbrannten Haaren (organische Verunreinigungen tierischen Ursprunges), oder nach verbranntem Papier (organische Substanzen pflanzlichen Ursprunges). Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Ammonkarbonat (um durch das Glühen entstandenen Ätzkalk wieder in Karbonat überzuführen), erhitzt 5—6 Stdn bei  $150^{\circ}$  C. und wägt. Die Differenz im Gewichte des geglühten und nicht geglühten Rückstandes wird als „Glühverlust“ bezeichnet. Falsch ist es, den Glühverlust als „organische Substanz“ zu bezeichnen. (Reichardt.<sup>1)</sup>)

3. Organische Substanzen. Methode von Kubel-Tiemann: Ermittlung der Menge Kaliumpermanganat, welche durch die organischen Stoffe des Wassers reduziert wird.

Erforderliche Lösungen:

a)  $\frac{1}{100}$  Norm. Chamäleonlösung (0.32—0.34 gr  $\text{KMnO}_4$  im Liter).

b)  $\frac{1}{100}$  Norm. Kaliumperoxalat-Lösung (0.635 gr im Liter).

<sup>1)</sup> Grundlagen z. Beurteilung d. Trinkwassers. 139.  
Röttger, Nahrungsmittelchemie.

c) Verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 3 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Man giebt in einen ca. 500 ccm fassenden Erlenmayer'schen Kolben 100 ccm destill. Wasser, setzt 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) und etwa 5 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Chamäleonlösung hinzu und kocht 5 Min. lang. Nun fügt man  $\frac{1}{100}$  Norm. Kaliumperoxalatlösung zu bis die Rotfärbung eben verschwunden ist. Die Flüssigkeit im Kolben ist nun frei von Chamäleon reduzierenden Substanzen; es folgt die Titerstellung der Chamäleonlösung; man giebt zu der Flüssigkeit in dem Kolben einen Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -lösung, sodass erstere eben rosarot erscheint, sodann 10 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Oxalsäurelösung und titriert nun mit Chamäleon, bis eine schwache Rotfärbung wieder eingetreten ist. Der Chamäleonverbrauch für 10 ccm Kaliumperoxalatlösung wird für die weitere Untersuchung notiert.

Man leert nun den Kolbeninhalt aus und giebt — ohne wieder mit destilliertem Wasser auszuspülen — 100 ccm des zu prüfenden Wassers hinein, dazu 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) und soviel Chamäleonlösung, dass die Flüssigkeit stark rot gefärbt erscheint und diese Färbung bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Man lässt genau 5 Min. lang sieden, setzt dann 10 ccm  $\frac{100}{N}$  Kaliumperoxalatlösung zu und titriert die wieder farblos gewordene Flüssigkeit mit  $\frac{N}{100}$  Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung.

Nun zieht man von der Gesamtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten ccm Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 ccm  $\frac{1}{100}$  Norm. Oxalsäurelösung erforderlichen ccm Chamäleonlösung ab und multipliziert die Differenz in ccm mit  $\frac{3.16}{x}$ , wenn man die Teile  $\text{KMnO}_4$  (mit  $\frac{0.8}{x}$ , wenn man die Teile O) erhalten will, welche zur Oxydation der in 100 000 T. Wasser vorhandenen organischen Substanzen verbraucht worden sind.  $x$  bezeichnet die ccm Chamäleonlösung, welche 10 ccm  $\frac{N}{100}$  Peroxalatlösung entsprechen.

stanz  
Richt  
Rosaf  
Schw  
für j

stoff  
mens  
und  
selten

im Be  
(kalt  
lösun

es vie  
die g  
wend  
gieren  
alkali  
reagie  
dann  
kann  
hitze  
die a  
nun e

Salpe  
ist, d

fender  
Bruci  
färbun

NaCl

Die Schwefelsäure enthält manchmal reduzierende Substanzen; dieselbe ist daher vor ihrer Verwendung in dieser Richtung zu prüfen, event. mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur schwachen Rosafärbung zu versetzen. — Eisenoxydul, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff reduzieren gleichfalls Chamäleonlösung; für jeden gefundenen Teil  $\text{N}_2\text{O}_3$  zieht man 1.66 T.  $\text{KMnO}_4$  ab.

Zur Entfernung von Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff dampft man das Wasser schnell auf  $\frac{2}{3}$  seines Volumens ein, ersetzt das verdampfte Wasser durch destilliertes und verfährt wie gewöhnlich (das destillierte Wasser ist selten frei von organischen Substanzen!).

4. Chlor. 50 ccm des zu prüfenden Wassers werden in Bechergläse mit 2—3 Tropfen neutralem Kaliumchromat (kalt gesättigte Lösung) versetzt und mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Silberlösung (17 gr  $\text{AgNO}_3$  in 1 lit)<sup>1)</sup> in bekannter Weise titriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N-AgNO}_3 = 0.00355 \text{ Cl} = 0.0058 \text{ NaCl};$$

$$\text{Cl} \times 1.63 = \text{NaCl}.$$

Reagiert das Wasser sauer oder alkalisch, oder enthält es viel organische, Silberlösung reduzierende Stoffe, so ist die gewichtsanalytische Methode der Chlorbestimmung anzuwenden (Fresenius, quant. Analyse § 140 I. a). Sauer reagierendes Wasser wird mit chlorfreier Natronlauge schwach alkalisch, dann mit Salpetersäure sauer gemacht, alkalisch reagierendes Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und dann mit Silberlösung gefällt. Die organischen Substanzen kann man entfernen, indem man das alkalisch gemachte erhitzte Wasser mit Chamäleon bis zur Rosafärbung versetzt, die abgeschiedenen Manganoxydverbindungen abfiltriert, und nun erst mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung fällt.

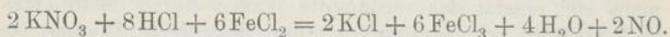
5. Salpetersäure. Der qualitative Nachweis der Salpetersäure kann, wenn keine salpetrige Säure anwesend ist, durch nachstehende Reaktionen geführt werden:

a) Brucin-Reaktion: Man fügt zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers in einer Porzellanschale einige Körnchen Brucin und dann 1 ccm reine konz. Schwefelsäure (Rotfärbung).

<sup>1)</sup> Die  $\frac{1}{10}$  N-AgNO<sub>3</sub>-Lösung wird mit  $\frac{1}{10}$  N-NaCl-Lösung (5.85 gr NaCl im lit.) kontrolliert.

b) Diphenylamin-Reaktion: Zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Porzellanschale einige Körnchen Diphenylamin und dann 1 ccm reine konz. Schwefelsäure gegeben (Blaufärbung).

Quantitative Bestimmung: a) Methode von Schulze-Tiemann. Prinzip der Methode: Zersetzung der Nitrate mittels Salzsäure und Eisenchlorür; gasvolumetrische Bestimmung des entstandenen Stickoxyds.



Siehe Tiemann-Gärtner, d. chem. Untersuchung des Wassers p. 170.

b) Bequemer und ebenso sicher ist die Methode von K. Ultsch<sup>1)</sup>: 1—2 Lit. Wasser werden auf 25—30 ccm eingedampft und in einen  $\frac{1}{2}$  lit.-Rundkolben (Kjeldahl's Zersetzungskolben) gespült; hierzu setzt man 10 ccm verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ; spez. Gew. 1.35) und 5 gr. des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum. In den Hals des Kolbens hängt man eine birnenförmige Glaskugel, um Verluste zu vermeiden. Man erwärmt vorsichtig mit sehr kleiner Flamme und steigert die Hitze erst, wenn die anfangs stürmische Gasentwicklung nachgelassen hat, so dass die Flüssigkeit ins Sieden gerät; nach etwa  $\frac{1}{2}$  Minute langem Sieden ist die Reduktion beendet. Man verdünnt mit 75—100 ccm Wasser, übersättigt mit 25—30 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1.35 und destilliert das gebildete Ammoniak in titrierte Schwefelsäure ab.

Schwefelsäure wie Natronlauge müssen selbstverständlich salpetersäurefrei sein. (Blinder Versuch!)

c) Indigo-Methode von J. Mayrhofer. Modifizierte Marx'sche Methode. (Hilger, Vereinb. p. 248.) Zur Ausführung ist eine Indigokarminlösung erforderlich, welche so gestellt sein muss, dass 5 ccm derselben 5 ccm einer Kaliumnitratlösung (0.0962 gr  $\text{KNO}_3$  im Lit.), die mit 5 ccm chemisch reiner konz. Schwefelsäure versetzt sind, eben dauernd blaugrün färben.

<sup>1)</sup> Chem. Ctrbl. 1889. II, 926; König, d. menschl. Nahr.- u. Genussm. 1893. II, 1179.

von 2  
man  
fender  
rasch  
lösung  
Umse  
ein r  
wird,

lösung  
mit c

Verbr  
ccm  
Indig

0.1  
0.2  
0.3  
0.4  
0.5  
0.6  
0.7  
0.8  
0.9  
1.0  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9

1888.

Die Titration wird am besten in kleinen Glaskölbchen von 25—30 ccm Inhalt in der Weise vorgenommen, dass man zu 5 ccm reiner konz. Schwefelsäure 5 ccm des zu prüfenden Wassers hinzufügt und dann möglichst schnell in raschem, aber doch noch tropfenweisem Strahl die Indigolösung aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umschütteln zufließen lässt. Es ist Sorge zu tragen, dass ein momentaner Überschuss der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden.

Werden für 5 ccm Wasser mehr als 6 ccm Indigolösung verbraucht, so muss eine Verdünnung des Wassers mit destilliertem Wasser vorgenommen werden.

Tabelle zur Berechnung (nach Medicus-Herz).<sup>1)</sup>

Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> P <sub>5</sub> in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in 100 000
0.1	0.30	2.0	2.1	4.0	4.6	6.0	8.6
0.2	0.40	1	2.2	1	4.7	1	8.8
0.3	0.50	2	2.3	2	4.9	2	9.1
0.4	0.58	3	2.4	3	5.0	3	9.4
0.5	0.67	4	2.5	4	5.1	4	9.6
0.6	0.75	5	2.6	5	5.3	5	9.9
0.7	0.83	6	2.7	6	5.4	6	10.2
0.8	0.92	7	2.8	7	5.6	7	10.4
0.9	1.00	8	2.9	8	5.7	8	10.7
1.0	1.1	9	3.0	9	5.9	9	10.9
1	1.2	3.0	3.1	5.0	6.0	7.0	11.2
2	1.3	1	3.3	1	6.2	1	11.5
3	1.4	2	3.4	2	6.5	2	11.7
4	1.5	3	3.6	3	6.7	3	12.0
5	1.6	4	3.7	4	7.0	4	12.4
6	1.7	5	3.9	5	7.3	5	12.8
7	1.8	6	4.0	6	7.5	6	13.2
8	1.9	7	4.1	7	7.8	7	13.6
9	2.0	8	4.3	8	8.0	8	14.0
		9	4.4	9	8.3	9	14.4

### 6. Salpetrige Säure. Qualitativer Nachweis:

a) Man giebt zu etwa 50 ccm Wasser in einem Reagens-

<sup>1)</sup> Medicus, Kurze Anleitung zur Maassanalyse. Tübingen, 1888, 135.

rohr 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und ca  $\frac{1}{2}$  ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (5 gr Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt) — gelbbraune bis rötliche Färbung (Triamidoazobenzol) bei Gegenwart von salpetriger Säure. (Gries.<sup>1</sup>)

b) Man giebt zu 50 ccm Wasser 1 ccm frisch bereiteter Stärkelösung, einige Körnchen Jodkalium und 1 ccm Schwefelsäure (1+3). — Das durch salpetrige Säure in Freiheit gesetzte Jod färbt die Stärke blau. Tritt die Blaufärbung nicht innerhalb 5 Min. auf, so ist salpetrige Säure nicht vorhanden.

Bei der letzten Methode ist zu berücksichtigen, dass auch Eisenoxydverbindungen und organische Substanzen eine Zersetzung der Jodkalistärke bedingen können; deshalb ist es ratsam, jene Substanzen zuvor durch Fällung (mit etwas Natriumkarbonat und Natriumhydrat zu entfernen (siehe bei Ammoniak); auf die erstere Reaktion sind Ferrisalze und organische Substanzen so lange ohne Einfluss, als sie nicht eine Färbung des Wassers verursachen; in diesem Falle muss auch hier eine Fällung vorangehen.

Quantitative Bestimmung: a) Kolorimetrische Bestimmung, gegründet auf die durch salpetrige Säure bewirkte Färbung einer Jodkalistärkelösung (Trommsdorff,<sup>2</sup>) oder einer Lösung von Metaphenylendiamin (Preusse u. Tiemann.<sup>3</sup>)

Erforderliche Lösungen: 1. Normallösung von salpetriger Säure; 0.4053 gr salpetrigsaures Silber (Vermischen von heissen konz. Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Kali, Auswaschen des Niederschlags, Umkrystallisieren aus heissem Wasser) werden in ausgekochtem Wasser gelöst, 1 gr Kochsalz zugesetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 100 ccm auf 1 Liter verdünnt; 1 ccm hiervon = 0.01 mgr  $N_2O_3$ .

<sup>1</sup>) Berl. Ber. 1878. XI, 624.

<sup>2</sup>) Ztschr. analyt. Chem. 1869. VIII, 358; 1870. XI, 168.

<sup>3</sup>) Berl. Ber. 1878. XI, 627.

2. Jodkalistärkeelösung; man hält sich eine lösliche Stärke vorrätig, löst davon in Wasser und giebt einige Körnchen Jodkali zu.

Über Bereitung löslicher Stärke siehe S. 177; ferner Reinhardt, Ztschr. f. analyt. Chem. 1886. XXV, 37.

Für die Ausführung der Bestimmung füllt man in einige gleich hohe und weite Cylinder von farblosem Glase je 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 ccm obiger Nitritlösung und füllt mit destilliertem (nitritfreiem<sup>1)</sup> Wasser auf 100 ccm auf. Neben diese stellt man auf einer Unterlage von weissem Papier ebensolche Cylinder mit je 100 ccm der zu prüfenden, mit Natriumkarbonat und Natriumhydrat gefüllten Wasserproben. Dann giebt man in jeden Cylinder 2 ccm Jodkalistärkeelösung und 1 ccm Schwefelsäure (1 + 3). Die innerhalb 5 Min. auftretenden Blaufärbungen werden verglichen mit den Färbungen, welche in jenen Gläsern entstanden sind, die bekannte Nitritmengen enthalten.

Manchmal ist es nötig, das zu prüfende Wasser zu verdünnen, d. h. 10, 20; 30 ccm des fragl. Wassers mit nitritfreiem Wasser auf 100 ccm aufzufüllen, um für die Beobachtung passende Farbentöne zu erhalten.

Verwendet man statt der Jodkalistärkeelösung Metaphenyldiaminlösung (je 1 ccm obiger Lösung und 1 ccm  $H_2SO_4$  (1 + 3)), so tritt die Färbung erst nach etwa 20 Min. auf; sie hält sich bei verschlossenen Cylindern 24 Stunden.

b) Liegen farblose, wenig organische Stoffe enthaltende, nitritreiche Wässer vor, so kann man die salpetrige Säure nach Feldhaus-Kubel<sup>2)</sup> mit  $\frac{1}{100}$  N-Chamäleonlösung titrieren. Erforderlich sind hierzu:  $\frac{1}{100}$  N-Chamäleonlösung (0.32—0.34 gr i. Lit.) und  $\frac{1}{100}$  N-Eisenammonsulfatlösung (3.92 gr i. Lit.).

100 ccm Wasser werden mit überschüssiger titrierter Chamäleonlösung und mit 5 ccm  $H_2SO_4$  (1 : 3) versetzt; der Überschuss an Chamäleon wird sofort mit Eisenlösung zurücktitriert; die Temperatur der Flüssigkeit liege zwischen 15—20° C.; 1 ccm  $\frac{1}{100}$  N-Chamäleon = 0.19 mgr  $N_2O_3$ .

<sup>1)</sup> Oft ist gewöhnliches Leitungswasser besser als das destillierte.

<sup>2)</sup> Feldhaus, Ztschr. analyt. Chem. 1862. I, 426; Kubel, Journ. f. prakt. Chem. CII, 229.

7. Ammoniak. Dasselbe wird qualitativ mittels des sog. Nessler'schen Reagens (alkalischer Quecksilberkaliumjodidlösung) nachgewiesen, nach vorgegangener Ausfällung der Kalk- und Magnesiaverbindungen.<sup>1)</sup>

Behufs quantitativer Bestimmung wird (nach Frankland und Armstrong<sup>2)</sup> die in einem Wasser mit Nessler's Reagens entstandene Färbung mit einer Salmiaklösung von bekanntem Gehalt, die ebenfalls mit obigem Reagens versetzt ist, unter gleichen Versuchsbedingungen verglichen.

Hierzu sind erforderlich:

a) Ammonchloridlösung: 3.147 gr trockenes Ammonchlorid zu 1 Lit. in Wasser gelöst; 1 ccm = 1 mgr  $\text{NH}_3$ .

b) Nessler's Reagens: 50 gr Jodkalium werden in ca. 50 ccm heissem destill. Wasser gelöst und mit einer konz. heissen Sublimat-(Quecksilberchlorid)-Lösung versetzt, bis der dadurch gebildete rote Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen (20—25 gr  $\text{HgCl}_2$  sind hierzu erforderlich). Man filtriert, vermischt mit einer Auflösung von 150 gr Kalihydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch 5 ccm  $\text{HgCl}_2$ -Lösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und dekantiert. (In wohlverschlossenen Flaschen aufzubewahren.)

c) Sodalösung: 1 T. reine kryst. Soda in 3 T. destill. Wassers gelöst und auf  $\frac{2}{3}$  Vol. eingekocht.

d) Natriumhydratlösung: 1 T. reines NaOH in 3 T. destill. Wassers gelöst und auf  $\frac{2}{3}$  Vol. eingekocht.

e) Ammoniakfreies destill. Wasser zum Verdünnen. Man kann auch ammoniakfreies mit Natriumhydrat-Karbonatlösung ausgefälltes Leitungswasser benutzen.

300 ccm Wasser werden mit 2 ccm obiger Sodalösung und 1 ccm obiger Natriumhydratlösung ausgefällt; von der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit werden 100 ccm in einen engen hohen Cylinder von farblosem Glase abgehebert oder pipettiert, mit 1 ccm Nessler's Reagens versetzt und die etwa entstandene Färbung mit den Fär-

<sup>1)</sup> Vgl. Salzer, Ztschr. analyt. Chem. 1881. XX, 225.

<sup>2)</sup> Chem. News. XVII, 247; Ztschr. analyt. Chem. 1868. VII, 479 u. 1869. VIII, 356.

bungen verglichen, welche in 4 Cylindern entstanden ist, in die 100 ccm destilliertes Wasser, 1 ccm Nessler's Reagens und je 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 ccm einer Salmiaklösung gegeben wurde, von der 1 ccm = 0.05 mgr  $\text{NH}_3$  = 0.05 gr  $\text{NH}_3$  in 100000 T. anzeigt. Zur Herstellung letzterer Lösung werden 5 ccm obiger Salmiaklösung (a) auf 100 ccm verdünnt.

Behufs exakter Bestimmung des Ammoniaks werden 1—2 Liter Wasser (die durch Filtration von suspendierter organischer N-haltiger Substanz befreit sind) unter Zusatz von Kalihydrat oder besser Kalkmilch mit vorgelegtem Kühler destilliert und das Destillat in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und letztere zurücktitriert, — oder es wird Salzsäure vorgelegt und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

8. Eisenoxyd und Thonerde, Kalk, Magnesia. Der Trockenrückstand (von 1.) wird mit verd. Salzsäure aufgenommen, nach Zusatz einiger Körnchen chlorsauren Kalis gekocht und dann Eisen und Thonerde mit wenig Ammoniak gefällt, filtriert, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, gegläht und als Eisenoxyd + Thonerde gewogen. (Event. Trennung nach den Regeln der quantitativen Analyse.)

Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und aus demselben nach Zusatz von noch etwas Ammoniak mit oxalsaurem Ammon der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt. Absetzen lassen, Filtrieren etc., Wägen als Calciumoxyd oder Karbonat.  $\text{CaCO}_3 \times 0.56 = \text{CaO}$ .

Aus den Filtrat vom oxalsauren Kalk wird mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt. Abfiltrieren des Niederschlages nach 3—4 Stunden, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak. Glühen und Wiegen als pyrophosphorsaure Magnesia.  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0.36 = \text{MgO}$ .

9. Härte. Unter „deutschen Härtegraden“ versteht man die Teile Calciumoxyd in 100000 T. Wasser, wobei die vorhandene Magnesia in äquivalenter Menge Kalk in Rechnung gebracht wird.  $\text{MgO} \times 1.4 = \text{CaO}$ .

Unter vorübergehender (temporärer) Härte versteht man die durch halbstündiges Kochen des Wassers

(unter Einhaltung des Volumens) zerstörten doppeltkohlensauren Erdsalze. Abfiltrieren des Niederschlages, Lösen desselben in verdünnter Salzsäure und Bestimmung von Kalk und Magnesia. — (Man macht keinen grossen Fehler, wenn man den Niederschlag direkt trocknet, glüht und als  $\text{CaO}$  wägt.)

Als „bleibende, permanente Härte“ bezeichnet man die Kalk- (und Magnesia-)salze, welche nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen des Wassers in Lösung bleiben. Differenz der Gesamthärte und der vorübergehenden Härte.

10. Kieselsäure, Schwefelsäure, Kali, Natron. Etwa 2 Lit. Wasser werden unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure nochmals mit Salzsäure befeuchtet und eingetrocknet, dann mit wenig Salzsäure und Wasser behandelt und die ungelöst gebliebene Kieselsäure abfiltriert, geglüht und als  $\text{SiO}_2$  gewogen.

Das Filtrat erhitzt man und fällt aus demselben die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum. Abfiltrieren des schwefelsauren Baryts, Glühen und Wiegen.  $\text{BaSO}_4 \times 0.343 = \text{SO}_3$ .

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung unter Zusatz von reiner, in geringem Überschuss zugesetzter alkalifreier Kalkmilch, gekocht. Man filtriert, fällt das Filtrat mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon, lässt den Niederschlag absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Ammonsalze gelinde geglüht, der meist etwas geschwärzte Glüh-Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Abscheidung von immer noch in geringer Menge vorhandener Magnesia in gleicher Weise, aber mit nur geringen Mengen Reagentien wiederholt. Nach abermaligem Filtrieren, Eindampfen des Filtrats unter Zusatz von etwas Salzsäure, und Verjagen der Ammonsalze wiegt man die zurückbleibenden Alkalichlormetalle.

Die Trennung des Kaliums vom Natrium kann nun in zweifacher Weise geschehen.

a) Direkte Bestimmung. Man löst die Chlormetalle in wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verdampft in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne. Nach dem Erkalten der breiigen Krystallmasse behandelt man mit 80%igem Alkohol und filtriert das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol, schliesslich mit Äther aus, trocknet bei 100° und wiegt.<sup>1)</sup>

Die gefundene Menge Kaliumplatinchlorid wird auf Chlorkalium umgerechnet ( $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl} = 244 : 2\text{KCl} = 74.6$ ;  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl} \times 0.3057 = \text{KCl}$ ) und von der Gesamtmenge der Chloralkalien abgezogen; die Differenz ist Chlornatrium. Umrechnung des gefundenen Chlorkaliums und Chlornatriums auf Kaliumoxyd und Natriumoxyd.

$$2\text{KCl} = 74.6 : \text{K}_2\text{O} = 47; \text{KCl} \times 0.6319 = \text{K}_2\text{O}.$$

$$2\text{NaCl} = 58.5 : \text{Na}_2\text{O} = 31; \text{NaCl} \times 0.5307 = \text{Na}_2\text{O}.$$

In dem Filtrat vom Kaliumplatinchlorid wird nach Verjagen des Alkohols durch Erwärmen, und Reduktion des Platinchlorids durch Wasserstoff nach dem Abfiltrieren des Platins auf Magnesia geprüft.

b) Indirekte Bestimmung. Wägung der Chloralkalien und Bestimmung des in diesen enthaltenen Chlors. Berechnung nach folgenden Formeln:

$$\text{Ka} = \frac{(S-A) 1.54 - A}{0.63} \quad \text{Na} = \frac{A - (S-A) 0.91}{0.63}$$

S = Summe der Chlormetalle;

A = das darin enthaltene Chlor.

$$0.63 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}} - \frac{\text{Cl}}{\text{K}}; 1.54 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}}; 0.91 = \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

$$\text{K} = 39.1 : \text{KCl} = 74.6; \text{K} \times 1.9 = \text{KCl}$$

$$\text{Na} = 23 : \text{NaCl} = 58.5; \text{Na} \times 2.54 = \text{NaCl}.$$

Oder: Bestimmung der schwefelsauren Alkalien (= A) und der in denselben enthaltenen Schwefelsäure ( $\text{SO}_3 = \text{S}$ )

<sup>1)</sup> Man kann auch das Kaliumplatinchlorid abfiltrieren, in heissem Wasser lösen, in gewogener Platinschale eindampfen, trocknen und wiegen. (Ztschr. analyt. Chem. 1877. XVI, 63.)

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{S - (A - 0.45919)}{0.10419}; \text{K}_2\text{SO}_4 = A - \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 0.437 = \text{Na}_2\text{O}; \text{K}_2\text{SO}_4 \times 0.541 = \text{K}_2\text{O}.$$

11. Kohlensäure. Dieselbe kommt im Wasser teils als freies Gas, teils an Basen gebunden vor und zwar a) festgebunden an Alkalien, alkalische Erden und Metalle, b) halbgebunden an Erdalkalibarbonate, indem an diese — welche an und für sich in Wasser unlöslich sind — noch für jeden Teil festgebundener Kohlensäure ein gleicher, locker gebundener Teil hinzutritt und diese nun als Bikarbonate in Lösung hält.

a) Quantitative Bestimmung der Gesamtkohlensäure. Die Kohlensäure wird als Calcium- oder Baryumcarbonat ausgeschieden, dieses durch Salzsäure zersetzt und die dabei freigemachte Kohlensäure in einem sogenannten Liebig'schen Kaliapparate absorbiert, oder in titriertem Barytwasser aufgefangen und der Überschuss von Barytlösung mit titrierter Lösung von vierfach oxalsaurem Kali zurückgemessen.

Oder man versetzt 250 ccm Wasser mit 100—200 ccm reinstem, filtriertem Kalkwasser, lässt in verschlossenem Kolben 24 Stdn stehen, filtriert dann rasch ab, löst den Rückstand in Essigsäure und bestimmt in dieser Lösung den Kalk in bekannter Weise.  $1 \text{ CaO} = 0.785 \text{ CO}_2$ .

b) Die festgebundene Kohlensäure bestimmt man nach Lunge<sup>1)</sup> durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  N-Schwefelsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator.  $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N. SO}_3 = 0.0022 \text{ CO}_2$ .

c) Die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure geschieht nach von Pettenkofer<sup>2)</sup> wie folgt: In einen Kochkolben werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers gegeben, dann 3 ccm einer neutralen, fast gesättigten Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung (um kohlensaure Alkalien in indifferente Alkalichloride und un-

<sup>1)</sup> Fresenius, quant. Analyse I, 449 u. II, 191 u. 211. — Tiemann-Gärtner, 213.

<sup>2)</sup> Chem. Ind. 1881, 348.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 1861. I, 31.

lösliche Baryumsalze umzusetzen), 2 ccm einer gesättigten Chlorammoniumlösung (um die Abscheidung von Magnesia-Verbindungen zu verhindern) und schliesslich 45 ccm Barytwasser von bekanntem Gehalt und solcher Konzentration, dass nach Zersetzung der Karbonate noch ein Überschuss verbleibt. Darauf wird der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen, kräftig ungeschüttelt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Nun zieht man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab und titriert mit vierfach oxalsaurem Kali zurück. — Man benötigt zur Ausführung dieser Bestimmung:

α) Lösung von Kaliumperoxalat (3.85 gr i. Lit.; 1 ccm = 1 mgr.  $\text{CO}_2$ ).

β) Barythydratlösung von der Konzentration, dass 1 ccm ungefähr 1 ccm der Lösung α entspricht. Einstellung: 25 ccm Barythydrat werden unter Zusatz von Rosolsäure mit obiger Kaliumperoxalatlösung titriert. Die Barytlösung muss mit ausgekochtem destill. Wasser hergestellt werden.

γ) Neutrale, fast gesättigte Chlorbaryum-, und gesättigte Chlorammoniumlösung.

Beispiel. 25 ccm Barythydrat = 23.1 ccm Oxalatlösung = 23.1 mgr  $\text{CO}_2$ , also 45 ccm = 41.58 mgr  $\text{CO}_2$ . Zu 50 ccm abgeheberter Flüssigkeit wurden gebraucht 9 ccm Oxalatlösung, zu 150 also 27 ccm; der nicht von Kohlensäure gebundene Teil des Barytwassers entsprach also 27 mgr  $\text{CO}_2$ . In 100 ccm Wasser waren  $41.58 - 27 = 14.58$  mgr freie und halbgebundene Kohlensäure.

Die von Pettenkofer'sche Methode liefert zu niedrige Werte, da die konzentrierte Chlorammoniumlösung etwas kohlensauen Kalk in Lösung hält.

Wolfhügel (Wasseruntersuchung p. 183) wendet daher an Stelle der konzentrierten Chlorbaryum- und Chlorammonium-Lösungen 5 ccm einer Mischung an, die in 1 lit 30 ccm einer gesättigten neutralen Baryumchlorid-Lösung und 20 ccm einer gesättigten Ammoniumchloridlösung enthält. Bei Benutzung dieser Lösung erhält man aber zu hohe Resultate, weil die verdünnte Chlorammoniumlösung ihren Zweck nicht erfüllt, also Magnesiahydrat nicht in Lösung gehalten, sondern ausgeschieden wird; für ein Äquivalent Kohlensäure fällt ein Äquivalent kohlensaurer Baryt

und ein Äquivalent Magnesiahydrat, so dass um so viel mehr Kohlensäure erhalten wird, als der gefällten Magnesia entspricht.

Trillich (Ber. über die 8. Vers. bayr. Chem. in Würzburg. Berlin, 1889. p. 36) lässt daher den Zusatz von Ammonchlorid fort, bestimmt die Magnesia gewichtsanalytisch und zieht die derselben entsprechende Menge Kohlensäure ab.

100 ccm Wasser werden mit 5 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lösung (1:10) und 45 ccm titr. Barythydratlösung (7 gr Barythydrat + 0.2 gr Baryumchlorid im Liter) versetzt, gut geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der geklärten Flüssigkeit werden zweimal je 50 ccm entnommen und nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit Oxalsäure (2.8636 gr im Lit.) oder Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mgr  $\text{CO}_2$  ist, zurücktitriert.

[Zur Herstellung dieser Salzsäure werden 7 ccm HCl vom spez. Gewicht 1.124 auf 1 Lit. verdünnt, so dass 22 ccm dieser Säure 10 ccm  $\frac{1}{10}$  N-Alkali neutralisieren.]

Enthalten 100 ccm Wasser x mg  $\text{MgO}$ , sind ferner 45 ccm Barythydrat (+ 5 ccm  $\text{BaCl}_2$ -Lösung) = a ccm HCl, und gebrauchen 50 ccm der klaren Flüssigkeit b ccm HCl zur Neutralisation, so enthält ein Liter Wasser

$(a - 3 \times b - 1.1 \times x) \times 10$  Milligramm freie und halbgebundene  $\text{CO}_2$ .

Gleichzeitig kann man die Gesamt- $\text{CO}_2$  bestimmen, indem man die im Absatzglas zurückgebliebenen 50 ccm samt Niederschlag mit Cochenilletinktur versetzt, einen Überschuss von obiger HCl-Lösung zusetzt, erwärmt und mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali zurücktitriert. Gebraucht man d ccm HCl, so enthält ein Liter Wasser

$(d - b - 1.1 \times x) \times 10$  Milligramm Gesamt- $\text{CO}_2$ .

d) Zur qualitativen Prüfung auf freie Kohlensäure wird nach von Pettenkofer<sup>1)</sup> 1 T. Rosolsäure in 500 T. 80<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igem Alkohol gelöst, mit etwas Barytlaug bis zur beginnenden Rötung versetzt und von dieser Lösung auf 50 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  ccm zugesetzt. Bei Anwesenheit von freier  $\text{CO}_2$  wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich; sind

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Biolog. XI, 308; Ztschr. analyt. Chem. 1869. VIII, 91.

nur Bikarbonate und keine freie  $\text{CO}_2$  vorhanden, so wird die Flüssigkeit rot gefärbt.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht nach folgenden Methoden:

Titration von 100 ccm Wasser mit Barythydratlösung (und Rosolsäure).

Oder Titration von 100 ccm Wasser mit Sodalösung unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator (2.41 gr wasserfreie oder 6.502 gr wasserhaltige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 1 Lit.; 1 ccm = 1 mgr freier  $\text{CO}_2$ ).

Die Gesamtkohlensäure, vermindert um die doppelte Menge der gebundenen Kohlensäure, ebenso die freie und halbgebundene, vermindert um die gebundene Kohlensäure, ergibt die freie Kohlensäure.

12. Sauerstoff. Derselbe wird am einfachsten und sichersten nach L. W. Winkler<sup>1)</sup> bestimmt. Erforderliche Lösungen:

a) Manganchlorür. (80 gr  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ ) zu 100 ccm in Wasser gelöst.

b) Jodkalihaltige Natriumhydratlösung. Man bereitet eine annähernd 12mal normale Lösung von nitritfreiem Natronhydrat und löst in 100 ccm dieser Lösung etwa 15 gr JK.

c)  $\frac{1}{100}$  normale Thiosulfatlösung (2.4764 gr Natriumthiosulfat in 1 Lit.  $\text{H}_2\text{O}$ ) (1 ccm = 0.001265 gr Jod = 0.00008 gr. Sauerstoff = 0.055825 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck).

d) Stärkelösung.

e) Reine rauchende Salzsäure.

Ausführung: Starkwandige, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehene, ca. 250 ccm fassende Flaschen deren Inhalt genau bestimmt ist, werden vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, indem man dasselbe mittels eines Hebers ruhig einfließen lässt. Dann bringt man sofort mittels einer mit langem, engem Stiele versehenen Pipette von ca. 1 ccm Inhalt, die in das Wasser bis nahe an den Boden

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1888. XXI, 2843; 1889. XXII, 1764; vgl. W. Kisch, Ztschr. angew. Chem. 1891, 105.

der Flasche gesenkt wird, zuerst 1 ccm der jodkalihaltigen Natriumhydroxydlösung, dann 1 ccm der Manganchlorürlösung, und verschliesst die Flasche sofort vorsichtig, ohne Luftblasen in ihr zurückzulassen. Die ausfliessenden ccm Wasser sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. Man mischt den Inhalt durch öfteres Umwenden und lässt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Sodann öffnet man vorsichtig, ohne den Absatz aufzurühren und bringt mittels einer langstieligen Pipette 5 ccm rauchender Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschliesst wiederum und mischt. Die ausgetretene Flüssigkeit wird nicht berücksichtigt. Nachdem der Niederschlag sich gelöst hat, wird die Flüssigkeit in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Aus den verbrauchten ccm Natriumthiosulfat lässt sich der Sauerstoffgehalt des Wassers leicht berechnen.

### 13. Seltenerer Beimengungen.

a) Blei, Kupfer, Zink. Der Nachweis, sowie die Bestimmung dieser Metalle erfolgt nach den Regeln der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse. Siehe auch Tiemann-Gärtner, pag. 314 u. f.

b) Schwefelwasserstoff. Freier Schwefelwasserstoff wird schon in sehr geringen Mengen durch den Geruch erkannt, ausserdem an der Schwarzfärbung eines mit essigsäurem Blei befeuchteten Papiers.

In Wasser gelöster Schwefelwasserstoff, sowie lösliche Schwefelmetalle werden nachgewiesen entweder durch Zusatz von alkalischer Bleilösung (Bleiacetat in Natronlauge) (Braunfärbung), von Kupfervitriol (Schwarzfärbung), oder von Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung (Violett-färbung.<sup>1)</sup> Zweckmässig ist eine vorhergehende Fällung von Kalk und Magnesia mit Natrium-Karbonat-Hydrat-Lösung wie bei Ammoniak und salpetriger Säure.

c) Leuchtgas, Abwässer von Gasfabriken. Zum Nachweis von Leuchtgas vermischt C. Himly<sup>2)</sup> eine grössere

<sup>1)</sup> Nitroprussidnatrium wird durch freien Schwefelwasserstoff nicht gefärbt.

<sup>2)</sup> Unters. a. d. Univers. Labor. zu Kiel. Kiel 1877.

Probe mit Chlorwasser, setzt kurze Zeit dem Sonnenlichte aus und entfernt das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd; lässt sich nun (event. nach teilweiser Destillation) ein Geruch nach Elaylchlorür oder sonstigen Chlorkohlenwasserstoffen nachweisen, so lag Verunreinigung durch Leuchtgas vor.

Abwässer der Gasfabriken enthalten Rhodanverbindungen, auf welche mittels Eisenchlorid (eventuell nach Konzentration des mit Kalilauge versetzten Wassers und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol) geprüft wird.

#### Beurteilung von Trink- und Nutzwasser.

Ein gutes, brauchbares Trink- und Nutzwasser soll klar, farb- und geruchlos sein.

Die Temperatur desselben darf nur innerhalb enger Grenzen schwanken und soll  $12^{\circ}$  C. nicht übersteigen. In geschlossenen Gefäßen bei  $15$ — $20^{\circ}$  C. im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt, darf es sich innerhalb 8 Tagen nicht verändern, d. h. trüb werden oder einen Bodensatz abscheiden, nachdem es vorher klar war.

Der Verbrauch an Kaliumpermanganat darf 1 gr pro 100000 T. Wasser nicht überschreiten. (Schiefergebirge, auch alte Pumpbrunnen (verwesende Holzteile) liefern manchmal Wasser mit abnorm hohem Gehalt an organischer Substanz). Ammoniak, salpetrige Säure, Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien), Phosphorsäure dürfen nicht zugegen sein.

Im übrigen darf ein Urteil über die Zulässigkeit eines Wassers als Trink- oder Nutzwasser nie auf Grund sog. allgemein gültiger Grenzzahlen gefällt worden; es sind vielmehr von Fall zu Fall die Vergleichszahlen für die lokalen Verhältnisse zu ermitteln und zwar auf Grund der geologischen Verhältnisse und der hydrographischen Beschaffenheit des Ortes, von dem das Wasser stammt. Ein brauchbares Wasser soll sich in seiner Zusammensetzung nicht zu sehr von derjenigen eines nicht verunreinigten Wassers derselben Bezugsquelle, derselben Formation und Örtlichkeit entfernen.

Nach den bisherigen Erfahrungen besitzt die chemische Untersuchung eines Wassers im allgemeinen einen grösseren Wert für die Beurteilung, als die bakteriologische; in speziellen Fällen (Kontrolle von Filteranlagen, Leitungen etc.) wird auch diese zu Rate gezogen werden müssen.

Vergl.: Plagge und Proskauer, Bericht üb. d. Untersuchung des Berliner Leitungswassers. Ztschr. f. Hyg. 1887. II, 401:

A. Gärtner, üb. d. Beurteilung der hygien. Beschaffenheit des Trink- und Nutzwassers nach d. heutigen Stande der Wissenschaft. Arbeiten d. hyg. Sektionen f. d. VI. internat. Kongress. Wien, 1887. Hilger's Vierteljahrschrift 1887. II, 601.

F. Hueppe, d. Zusammenhang der Wasserversorgung mit der Entstehung und Ausbreitung von Infektionskrankheiten und die hieraus in hygienischen Beziehungen abzuleitenden Folgerungen. Arb. d. hyg. Sekt. f. d. VI. internationalen Kongress. Wien, 1887; Hilger's Vierteljahrschrift 1887. II, 603.

Bei der Beurteilung eines Wassers für Versorgungszwecke ist vor allem darauf zu sehen, dass die Möglichkeit einer Verunreinigung von vornherein ausgeschlossen ist. Das Wasser soll nach menschlicher Berechnung voraussichtlich nicht durch mit der Zeit zu erwartende Ausdehnung des Ortes, durch landwirtschaftliche Bearbeitung oder industrielle Benutzung des umliegenden Bodens in seiner Reinheit beeinträchtigt werden können. Es ist unbedingt erforderlich, dass die Prüfung eines für Versorgungszwecke bestimmten Wassers in verschiedenen Jahreszeiten stattfindet.

### Die Luft.

**Litteratur:** von Fodor, Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. Braunschweig 1881. — Fr. Renk, die Luft; Handb. der Hyg. u. Gewerbekrankh. von M. von Pettenkofer und H. von Ziemssen. I. T. 2. Abt. 2. Heft. Leipzig 1886. — Artikel „Luft“ in Flügge's Hygienische Untersuchungsmethoden, König, Chem. d. menschl. Nähr- u. Gen.-Mittel, Uffelmann, Handbuch der Hygiene.

**Bestandteile der Luft.**

Unsere Erde ist bis zu einer Höhe von ca. 10 geogr. Meilen mit einer gasförmigen, unsichtbaren Hülle, der atmosphärischen Luft, umgeben. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einer fast gleichmässigen Mischung (nicht chemischen Verbindung) von Sauerstoff und Stickstoff;<sup>1)</sup> dazu treten wechselnde Mengen von Kohlensäure, Wasserdampf, geringe Mengen von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure, meist auch Ozon und Wasserstoffsperoxyd.

Die Menge des in der Luft vorhandenen Stickstoffs beträgt rund 79 Volumprozent, diejenige des Sauerstoffs rund 21 Volumprozent. Das Mengenverhältnis dieser beiden Gase in der Luft schwankt innerhalb sehr enger Grenzen. Nach von Jolly,<sup>2)</sup> welcher die Luft in München mehrere Monate hindurch mittels eines Kupfereudiometers sowohl, als mittels der Wägemethode untersuchte, betrug die grösste Differenz im Sauerstoffgehalte derselben 0.48 Volumprozent (20.53—21.01); andere Forscher hatten noch geringere Differenzen zu verzeichnen. Regnault<sup>3)</sup> fand bei 120 Untersuchungen, welche an verschiedenen Punkten der Erde (Lyon, Madrid, Berlin, Toulon, Genf, Guallamba, auf der Südsee, in den Polarmeeren, auf dem Gipfel des Pichincha) angestellt wurden, 20.85—21.00 Volumprozent Sauerstoff, im Mittel aller Versuche 20.96 Volumprozent.

Dieselben Mengen (20.86—21.00%) fand Hempel<sup>4)</sup> in 203 Versuchen, die in Tromsö, Para, Dresden, Bonn und Cleveland ausgeführt wurden.

Wie der Gehalt der Luft an Sauerstoff, ist auch der Gehalt derselben an Stickstoff ein nahezu konstanter und liegt zwischen 79.0 und 79.5 Volumprozent.

<sup>1)</sup> Der Sauerstoff wurde 1774 von Priestley, der Stickstoff 1775 von Lavoisier entdeckt; letzterer erkannte auch zuerst, dass die atmosphärische Luft aus einer Mischung dieser beiden Gase bestehe.

<sup>2)</sup> Abhandl. d. königl. bayr. Akad. d. Wissenschaft. II. Cl. XIII. Bd., 1878.

<sup>3)</sup> Siehe Renk. I. c. 7.

<sup>4)</sup> Biedermann's Ctrbl. XVII, 2.

Der Grund für diese Konstanz liegt hauptsächlich in der Wechselbeziehung zwischen Tier und Pflanze. Das Tier nimmt Sauerstoff auf und athmet Kohlensäure aus, die Pflanze athmet Kohlensäure ein, zerlegt sie in Kohlenstoff und Sauerstoff und giebt letztere wieder an die Atmosphäre ab.

Der Gehalt der Luft an Kohlensäure (im Freien) beträgt nach neueren Untersuchungen von Reiset,<sup>1)</sup> Müntz und Aubin,<sup>2)</sup> Spring und Roland,<sup>3)</sup> Petermann und Graftiau,<sup>4)</sup> im Mittel 0.0294 Volumprozent, nach A. Lévy u. P. Miquel<sup>5)</sup>, deren Beobachtungen sich über 12 Jahre erstrecken, 0.0293 Volumprozent. Derselbe ist im freien Felde niedriger als in Städten, nach anhaltendem Regen niedriger als bei heiterem Himmel, an der Küste niedriger als im Binnenlande. Erhöht wird der Kohlensäuregehalt durch dichte, langsam eintretende Niederschläge (Nebel, Schnee), infolge geringerer Luftströmung und behinderter Diffusion in die oberen Luftschichten.

Der Wassergehalt der atmosphärischen Luft wechselt nach Temperatur und Jahreszeit, nach Witterung und Örtlichkeit ausserordentlich und beträgt zwischen 0 und 30 gr pro 1 Kubikmeter Luft. Kalte Luft enthält weniger Wasserdampf als warme Luft. Jedem Temperaturgrad entspricht eine gewisse Wassermenge, welche die Luft aufnehmen kann; enthält letztere das Maximum an Wasserdampf, so nennt man sie „mit Wasserdampf gesättigt;“ diejenige Temperatur, bei welcher dies eintritt, wird als „Thaupunkt“ bezeichnet; jede nun eintretende Abkühlung dieser mit Wasser gesättigten Luft hat eine Kondensierung des Wasserdampfes, eine „Thaubildung“, zur Folge. Ein Kubikmeter Luft kann folgende Mengen Wasserdampf aufnehmen:

<sup>1)</sup> Compt. rend. t. 88, 1007.

<sup>2)</sup> Compt. rend. t. 92, 247 u. 1229.

<sup>3)</sup> Biedermann's Ctrbl. 15, 290.

<sup>4)</sup> Biedermann's Ctrbl. 21, 793.

<sup>5)</sup> Annuaire de l'Observatoire Municipal de Montsouris pour l'an 1891.

bei $-20^{\circ}$ C. = 1.064 gr	bei $+5^{\circ}$ C. = 6.791 gr
„ $-15$ „ = 1.571 „	„ $+10$ „ = 9.372 „
„ $-10$ „ = 2.300 „	„ $+15$ „ = 12.763 „
„ $-5$ „ = 3.360 „	„ $+20$ „ = 17.164 „
„ $\pm 0$ „ = 4.874 „	„ $+25$ „ = 22.867 „
	„ $+30$ „ = 30.139 „

Für gewöhnlich besitzt die Luft jedoch nicht diesen höchstmöglichen Feuchtigkeitsgrad; eine Sättigung mit Wasserdampf tritt nur selten und stets nur auf kurze Zeit ein. Diejenige Feuchtigkeitsmenge, welche die Luft zu einer bestimmten Zeit enthält, ausgedrückt in gr Wasser pro 1 Kubikmeter Luft, nennt man die „absolute Feuchtigkeit“; das Verhältnis dieser zu der höchstmöglichen, in Prozenten ausgedrückt, die „relative Feuchtigkeit“; Hygienisch wichtiger<sup>1)</sup> ist das „Sättigungsdefizit“, d. i. die Differenz zwischen absoluter Feuchtigkeit und vollkommener Sättigung der Luft für eine bestimmte Temperatur. Enthält die Luft z. B. bei  $+15^{\circ}$  C. nicht 12.76 gr Wasser pro 1 Kubikmeter, sondern nur 8.65 gr, so ist die absolute Feuchtigkeit = 8.65 gr, die relative Feuchtigkeit = 8.65 : 12.76 oder 67.79 : 100, d. h. die Luft enthält 67.79% des höchstmöglichen Wassergehaltes; das Sättigungsdefizit beträgt 12.76 - 8.65 = 4.11.

Die absolute Feuchtigkeit der Luft steigt im Binnenlande von Sonnenaufgang bis Mittag, fällt dann bis Abend, steigt nun wieder bis zur Nacht, um dann zum zweiten Male zu sinken. Am Meere nimmt der Feuchtigkeitsgehalt am Tage mit steigender Temperatur zu, mit fallender ab. Südwestwinde bringen die grösste, östliche Winde die geringste absolute Feuchtigkeit mit sich.

Die relative Feuchtigkeit ist meist bei Sonnenaufgang am höchsten, um Mittag am geringsten, ist im Winter grösser als im Sommer, bei Süd- und Westwinden grösser als bei Nord- und Ostwind, in der Ebene grösser als auf hohen Bergen, im Walde grösser als im Freien.

<sup>1)</sup> Ein Kubikmeter Luft von 60% relativer Feuchtigkeit besitzt ein grösseres Sättigungsdefizit, ein grösseres Wasseraufnahmevermögen bei  $+20^{\circ}$  als bei  $+10^{\circ}$  C.

Das Sättigungsdefizit steigt mit der Temperatur, ist daher morgens am geringsten, um Mittag am grössten.

Das in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak stammt von der auf der Erdoberfläche vor sich gehenden Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen; es verbindet sich in der Luft mit Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure zu kohlenurem, salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon.

Levy<sup>1)</sup> fand in Montsouris in den Jahren 1881—1890 zwischen 0.018 und 0.023 mgr, Fodor<sup>2)</sup> in Budapest in den Jahren 1878 und 1879 zwischen 0.0251 und 0.0558 mgr Ammoniak in 1 Kubikmeter Luft.

Salpetersäure und salpetrige Säure sind (an Ammoniak gebunden) in geringen Mengen stets in der Luft nachweisbar; auch diese Stoffe sind wesentlich Zersetzungs- bezw. Oxydationsprodukte organischer Stoffe; geringe Mengen derselben werden unter dem Einflusse elektrischer Entladungen gebildet. Zuverlässige quantitative Bestimmungen liegen, wie es scheint, nicht vor.

Ozon, O<sub>3</sub>, eine besondere Modifikation des Sauerstoffs, 1840 von Schönbein entdeckt, wird in der Luft durch elektrische Entladungen gebildet. Die Behauptung von Scoutetten,<sup>3)</sup> Bellucci,<sup>4)</sup> Gorup-Besanez<sup>5)</sup> u. A., dass an Orten, wo eine stärkere Wasserverdunstung stattfindet (Küste, feuchte Wiesen, Gradirwerke), auch eine grössere Menge Ozon entstehe, weist Em. Schöne<sup>6)</sup> als irrig zurück und erklärt die von diesen Forschern beobachtete stärkere Ozonreaktion mit Jodkalipapier — die Brauchbarkeit dieser Reaktion überhaupt vorausgesetzt — damit, dass die Intensität der Färbung des Jodkalipapiers mit der relativen Feuchtigkeit der Luft wächst. Völlig trocknes Ozon wirkt auf Jodkalium gar nicht ein; ein geringerer Ozongehalt bei

<sup>1)</sup> Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. 1891.

<sup>2)</sup> Fodor, Hygien. Untersuchungen etc. 75.

<sup>3)</sup> C. r. 42, 941 u. 43, 216.

<sup>4)</sup> Berl. Ber. 1875. VIII, 905 u. 1876. IX, 581.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 161, 232.

<sup>6)</sup> Berl. Ber. 1880. XIII, 1510.

grosser relativer Feuchtigkeit ruft eine tiefere Färbung hervor, als ein höherer Ozongehalt bei grösserer Trockenheit.

Ozon wird ferner bei allen Verbrennungsprozessen, bei langsamer Oxydation von Alkohol, Äther, Terpentinöl, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure etc. gebildet (Schönebein). Endlich entsteht Ozon wahrscheinlich auch durch die Thätigkeit der Pflanzen unter der Einwirkung des Sonnenlichtes.

Das 3. O-atom des Ozon-Moleküls ist nur locker gebunden und verbindet sich daher gern mit leicht oxydablen Körpern. Ammoniak geht durch Einwirkung von Ozon in salpetrige Säure über, auch Staub wirkt zerstörend auf Ozon ein (Palmieri<sup>1</sup>), Wolffhügel<sup>2</sup>); daher ist die Wohnungsluft ozonfrei.

Die zahlreichen Angaben über das Vorkommen und die Menge des Ozons in der atmosphärischen Luft sind bedeutungslos, da die angewandte Methode keineswegs einwandfrei ist. Ein Stückchen Filtrierpapier, das mit Jodkalistärkekleister befeuchtet und dann getrocknet ist, färbt sich in ozonhaltiger Luft braun bezw. angefeuchtet blau, indem das Ozon aus Jodkali Jod frei macht, welches die bekannte Verbindung mit Stärke eingeht. Allein, abgesehen von einer möglichen Verflüchtigung des frei gewordenen Jodes, enthält die Luft Bestandteile, welche ebenfalls Jodkali zersetzen und das Ozonpapier färben (Wasserstoffsperoxyd, salpetrige Säure, direktes Sonnenlicht etc.); andererseits wird die durch Ozon bewirkte Blaufärbung durch verschiedene Substanzen (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, organische Substanzen etc.) wieder zerstört.

E. Schöne<sup>3</sup>) hat die Gegenwart von Ozon in der Luft überhaupt in Frage gestellt. Einmal besitzen wir keine chemische Reaktion, welche die Anwesenheit desselben in der Luft beweisen kann; die einzig sichere weder dem Wasserstoffsperoxyd noch den Stickoxyden zukommende Reaktion, die Bildung von Silbersperoxyd auf reinem

<sup>1</sup>) C. r. 1872, 1266.

<sup>2</sup>) Ztschr. f. Biologie XI, 408.

<sup>3</sup>) Berl. Berl. 1880. XIII, 1503.

Silberblech, wurde nie erhalten (Fremy<sup>1</sup>), E. Schöne<sup>2</sup>), Weltzien<sup>3</sup>). Schöne hat ferner den Gehalt der Luft an Wasserstoffsuperoxyd quantitativ bestimmt und gleichzeitig den Ozongehalt mittels Thalliumoxydulpapier ermittelt. (Auf letzteres wirken salpetrige Säure und Chlor nicht ein, wohl Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Die Färbung des Thalliumoxydulpapieres durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd<sup>4</sup>) ist unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft). Die Versuchsreihen stimmen so überein, dass es nicht nötig ist, ausser dem Wasserstoffsuperoxyd noch ein anderes oxydierendes Agens (Ozon) in der Luft anzunehmen.

Jlosvay de N. Jlosva<sup>5</sup>) bezweifelt das Vorkommen von Ozon sowohl, wie Wasserstoffsuperoxyd in der Luft, weil durch Schwefelsäure und 40%ige Natronlauge gewaschene Luft keinerlei Reaktion auf die beiden Stoffe zeigte, im Gegensatz zu ozonisierter Luft.

E. Schöne<sup>6</sup>) hat die Behauptungen Jlosvay's bezüglich des Wasserstoffsuperoxyds widerlegt.

W. N. Hartley<sup>7</sup>), welcher die Absorption der Sonnenstrahlen in der Atmosphäre studierte, ist dagegen der Ansicht, dass das Ozon ein konstanter Bestandteil der höheren Atmosphäre und dort in grösserer Menge vorhanden ist als an der Erdoberfläche; nach ihm ist die blaue Farbe der Atmosphäre dem Ozon zuzuschreiben.

Wasserstoffsuperoxyd,  $H_2O_2$ , 1818 von Thénard entdeckt, ist ein konstanter Bestandteil der Luft. Wie Ozon giebt auch Wasserstoffsuperoxyd sein lockergebundenes O-atom leicht ab, in Wasser und freien Sauerstoff zerfallend; allein auch die H-atome sind nur lose gebunden, weshalb das Wasserstoffsuperoxyd auch gewisse reduzierende Wirkungen äussern kann.

<sup>1</sup>) C. r. 61, 939.

<sup>2</sup>) l. c.

<sup>3</sup>) Jahresb. (Vieweg & Sohn) 1866, 261.

<sup>4</sup>) Vergl. Schönbein, Journ. f. pr. Chem. 1864. 93, 38; u. E. Schöne, Ann. d. Chem 1879. 196, 58.

<sup>5</sup>) Bull. de la Soc. chim. de Paris 1889. Sér. 3. t. II, 360.

<sup>6</sup>) Berl. Ber. 1893. XXVI, 3011; Ztschr. analyt. Chem. 1894. XXXIII, 137.

<sup>7</sup>) Journ. chem. soc. 220, 111; Berl. Ber. 1881, 1390.

Nach Em. Schöne<sup>1)</sup> spielt bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffsperoxyds das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle. Derselbe hat den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Wasserstoffsperoxyd in zuverlässiger Weise bestimmt und folgende Resultate erzielt: Unter 130 Proben Regenwasser fanden sich nur 4, in denen es nicht gelang, Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen, ohne Zweifel aber deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden angestellt wurde; unter 29 Schneeproben waren es 12, in denen keine sichere Reaktion erhalten wurde; die gefundene Wasserstoffsperoxydmenge betrug 0,04—1,0 mgr, in 1 l. Der Gehalt des Regens an Wasserstoffsperoxyd ist um so geringer, je kleiner die Tropfen sind, in denen er fällt. Nach längerer trockener Witterung ist der zuerst fallende Regen ärmer an  $H_2O_2$ , wie der nachfolgende (Zersetzung durch Staub). Natürlicher Thau und Reif enthielten kein  $H_2O_2$ . Bei Südwest-, West- und Nordwestwind sind die Niederschläge reicher an  $H_2O_2$ , als bei anderen Windrichtungen. So fand E. Schöne bei NO-wind in 1 l Regen 0.008 mgr, bei O-wind 0.038, bei SW-wind 0.284, bei W-wind 0.244 und bei NW-wind 0.221 mgr Wasserstoffsperoxyd. In den Monaten Juli, Juni, dann Mai und August zeigte die Luft den höchsten Gehalt an Wasserstoffsperoxyd, in den anderen Monaten den geringsten.

#### Verunreinigungen der Luft.

1. Staub und Keime. Der Luftstaub ist je nach der Grösse seiner Bestandteile mehr oder weniger leicht wahrnehmbar. Der mit blossen Auge sichtbare Staub wird durch den Wind, durch Kehrbesen etc. aufgewirbelt und fällt bei ruhiger Luft rasch wieder zu Boden. Einen grossen Teil des Luftstaubes sieht man nur dann, wenn derselbe in einem dunklen Zimmer von einem Sonnenstrahl beleuchtet wird; es sind dies die sog. Sonnenstäubchen, welche sehr leicht sind und sich meistens nicht zu Boden setzen.

Die Bestandteile des Luftstaubes sind anorganischer wie organischer Natur; zu den anorganischen gehören feiner

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 1874. VII, 1693; 1878. XI, 482. 561. 874. 1028.

Sand, Thon, Kalkerde, Kochsalz (an der Küste), Asche, Steinkohlenpartikelchen etc., zu den organischen Russ, Stärkekörnchen, Pollenkörner, Pflanzenfasern (Blatthaare, Holzzellen, Baumwollfasern), Tierhaare (Wolle) etc.

Fodor<sup>1)</sup> untersuchte die Luft im Freien während eines ganzen Jahres, 5 m über dem Erdboden; er fand folgende Mengen Staub in 1 cbm Luft: im Frühling 0.35, im Sommer 0.55, im Herbst 0.43, im Winter 0.24 mgr. Wie zu erwarten, ist die Luft in den feuchteren Wintermonaten staubfreier als in den trockneren Sommermonaten.

In Wohn- und Fabrikräumen ist der Staubgehalt natürlich ein viel grösserer; die Luft in Fabrikräumen enthält manchmal gesundheitsschädliche Bestandteile (arsenige Säure, Bleioxvd etc.); auch in der Luft von Wohnräumen können giftige Bestandteile (Tapetenstaub, Schweinfurtergrün) vorhanden sein. Hesse<sup>2)</sup> fand in einer Wohn- und Kinderstube 1.6 mgr, im Hadernsaal einer Papierfabrik 3.77 bis 24.9 mgr, in einer Filzschuhfabrik 106.0—175.0 mgr Staub pro 1 cbm Luft; C. Arens<sup>3)</sup> im Laboratorium (dem Wohnzimmer vergleichbar) 1.4 mgr, in einer Rosshaarspinnerei 10.0, einer Mahlmühle 22.0—28.0, einer Cementfabrik (während der Arbeit) 224.0 mgr Staub pro 1 cbm Luft.

Besondere Beachtung verdienen die in der Luft schwebenden unsichtbaren Bestandteile, die Luftkeime, die Spross- und Spaltpilze, unter denen sich unter Umständen auch pathogene Arten vorfinden können. Die Anzahl der Keime in der Aussenluft wechselt sehr nach Witterung, Jahreszeit und Örtlichkeit. Petri<sup>4)</sup> fand in der Luft des Hofes beim hygienischen Institut in Berlin 0 bis 1071 Bakterien nebst 215—810 Schimmelpilzen, über dem Dache des Instituts 330—510 Bakterien nebst 1190—1240 Schimmelpilzen, Uffelmann<sup>5)</sup> am Ostseestrande bei Warnemünde im Sommer 1887 zwischen 50—300 Keime pro 1 cbm Luft. Die Seeluft, 100 km von der Küste, ist völlig

<sup>1)</sup> Fodor, Hyg. Unters. üb. Luft, Boden u. Wasser. 1881, 94.

<sup>2)</sup> Dingl. Journ. 1881, 240, 52.

<sup>3)</sup> Arch. f. Hyg. 1894.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. Hyg. 1887.

<sup>5)</sup> Arch. f. Hyg. 1888, 300.

keimfrei, ebenso die Luft über sehr hohen Bergen. Nach starkem Regen nimmt die Zahl der Spaltpilze ab, die der Schimmelpilze zu; im Sommer enthält die Luft mehr Keime als im Winter.

Der Keimgehalt der Luft in Wohnungen schwankt ausserordentlich, je nach Lüftung, nach Heizung, Kehren etc. Uffelmann fand in seiner Wohnung zwischen 2600 und 12500, Petri in den Räumen des hygienischen Institutes in Berlin bis 900 Bakterien in 1 cbm Luft.

2. Gasförmige Verunreinigungen der Luft. Hierher gehören einerseits solche Gase, welche sonst in der reinen Luft nicht vorkommen, andererseits aber auch die in abnormaler Menge in der Luft auftretenden konstanten Bestandteile. So kann die Aussenluft grössere Mengen Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe aus Dungstätten und Abortgruben aufnehmen; schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure, Arsenwasserstoffgas aus Fabrikanlagen; unangenehm riechende Gase aus Poudrettefabriken, Abdeckereien, schlecht gehaltenen Schlachthäusern, Leimfabriken etc. Der Wohnungsluft werden grössere Mengen Kohlensäure durch die Ausatemungsluft, durch Gärkeller zugeführt, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe durch Heizung und Beleuchtung etc.

### Die Untersuchung der Luft.

Die Untersuchung der Luft beschränkt sich meistens auf den Nachweis und die event. quantitative Bestimmung von abnormalen Beimengungen oder von abnormen Mengen der der Luft eigentümlichen Bestandteile.

1. Sauerstoff und Stickstoff. Diese Gase werden nur selten und dann nach gasanalytischen Methoden bestimmt; bezüglich der Ausführung verweise ich auf die Spezialwerke.<sup>1)</sup>

2. Wasserdampf. Die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit geschieht mittels meteorologischer Instrumente (Psy-

<sup>1)</sup> Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig 1890. — Winkler, Lehrb. d. technischen Gasanalyse. Freiberg 1892.

chrometer von August, Hygroskop von Daniell, Haarhygrometer von Saussure, Klinkerfues oder Kopp).

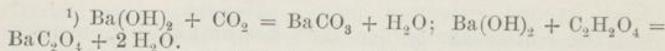
3. Kohlensäure. Verfahren nach v. Pettenkofer. Einem gemessenen Luftquantum (5—6 l) wird eine gewisse Menge (100 ccm) titriertes Barytwasser zugesetzt; dieses absorbiert die Kohlensäure, und der Überschuss an Barytwasser wird mit titrierter Oxalsäure zurückgemessen. An Lösungen sind erforderlichlich:

a) eine Oxalsäurelösung, von der 1 ccm = 1 mgr  $\text{CO}_2$  entspricht. 1 Mol. Oxalsäure ist äquivalent 1 Mol. Kohlensäure<sup>1)</sup>, oder 126 Gewichtsteile Oxalsäure entsprechen 44 Gewichtsteilen Kohlensäure; damit nun 1 ccm Oxalsäure 1 ccm Kohlensäure entsprechen, sind 2.8636 gr Oxalsäure (126:44 = x:1) zu 1 l zu lösen.<sup>2)</sup>

b) Barytwasser, von dem 1 ccm = 1 ccm der Oxalsäurelösung. Zur Herstellung derselben sind ca. 7.0 gr alkali-freies Barythydrat + 0.2 gr Chlorbaryum zu 1 l zu lösen<sup>3)</sup>.

c) eine alkoholische Lösung von Phenolphthaleïn (1:30) oder Rosolsäure (Korallin) (1 gr in 500 gr 80 volumprozentigen Alkohols); die saure Lösung wird mit Barythydrat genau neutralisiert.

Ausführung. Eine reine, völlig trockene Flasche von 5—6 l Inhalt wird leer gewogen, dann mit destilliertem Wasser von 15° C. gefüllt und wieder gewogen. Die Diffe-



<sup>2)</sup> Von einigen Analytikern wird eine Oxalsäure verwendet, von der 1 ccm = 0.25 ccm  $\text{CO}_2$  anzeigt; in diesem Falle sind (da 126 Gew. T. Oxalsäure = 44  $\text{CO}_2$ , da ferner 1 mgr  $\text{CO}_2$  = 0.5084 ccm  $\text{CO}_2$  bei 0° und 760 mm Druck, also 44 mgr = 22.3696 ccm) nach der Gleichung: 22.3696:126 = 0.25:x; 1.405 mgr pro 1 ccm oder 1.405 gr Oxalsäure pro 1 Liter zu lösen. — Das Barytwasser ist selbstverständlich ebenfalls entsprechend zu verdünnen.

<sup>3)</sup> Die Barythydratlösung ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren (Vorlage von kalihydrathaltigem Bimsstein). — Wird Barytwasser, das kohlensauren Baryt und Alkali (KOH oder NaOH) enthält, mit Oxalsäure titriert, so bildet sich zuerst oxalsaures Alkali, das sich sofort mit kohlensaurem Baryt in oxalsauren Baryt und kohlensaures Alkali umwandelt. Durch den Zusatz von neutral reagierendem Chlorbaryum wird etwa vorhandenes Alkali in Chlorid umgewandelt.

renz der Gewichte giebt den Inhalt der Flasche in Gramm oder Cubikcentimetern an.

Die mit einem durchbohrten Gummistopfen, (in dessen Öffnung ein Glasrohr mit Gummischlauch und Glasstopfen sich befindet), verschlossene trockene Flasche wird an den Ort gebracht, wo die Kohlensäure bestimmt werden soll; daselbst wird mittels eines Blasebalgs, dessen Ausströmungsöffnung ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr besitzt, mit etwa 100 Stößen Luft in die Flasche geblasen. (Bei dem Einblasen der Luft ist die Atmungsluft möglichst fern zu halten.) Nun giebt man mittels einer Vollpipette 100 ccm obiger Barythydratlösung in die Flasche, verschliesst dieselbe und schüttelt langsam um, ohne den Verschluss zu benetzen. Gleichzeitig liest man die Temperatur und den Barometerstand ab. Nach etwa 30 Minuten ist sämtliche Kohlensäure absorbiert; man giesst die trübe Flüssigkeit durch das nun geöffnete Glasrohr des Gummistopfens in einen 100 ccm - Glascylinder und lässt 4—5 Stunden absetzen. Inzwischen ermittelt man den Titer der Barytlösung (Titrieren von 25 ccm Barytlösung + Phenolphthalein mit Oxalsäure bis zur Entfärbung). Hat sich die Barytlösung in dem Cylinder völlig geklärt, so entnimmt man dieser ebenfalls 25 ccm und titriert in gleicher Weise. Der Minderverbrauch an Oxalsäure bei der 2. Titration ist auf Kohlensäure umzurechnen<sup>1)</sup>.

Beispiel. Die Flasche fasste 5726 ccm; die Temperatur der Luft beim Einfüllen war 18°, der Barometerstand 726 mm. Durch Zusatz von 100 ccm Barytwasser wurde das Luftvolum auf 5626 ccm verringert.

25 ccm ursprüngliches Barytwasser	
erforderten 25 ccm Oxalsäurelösung; 100 ccm = 100 ccm	
25 ccm des mit Luft geschüttelten	
Barytwassers 23.5 ccm Oxalsäurelösung; 100 ccm = 94 ccm	
	Differenz = 6 ccm.

Die weniger verbrauchten 6 ccm Oxalsäure sind also

<sup>1)</sup> Durch den 100 ccm-Cylinder, die Pipette und den Titrierkolben saugt man eine Zeit lang mittels der Wasserluftpumpe unter Vorlage einer Natronkalkröhre kohlensäurefreie Luft.

durch Kohlensäure ersetzt, und da 1 ccm der Oxalsäurelösung = 1 mgr  $\text{CO}_2$ , so waren in 5626 ccm Luft 6 mgr  $\text{CO}_2$  vorhanden.

Dieses in Gewichtsteilen  $\text{CO}_2$  pro Volum Luft ausgedrückte Resultat ist noch umzurechnen in Volumproz.; da aber Gasvolumina nur bei derselben Temperatur und demselben Druck vergleichbar sind, wird sowohl das Luftvolum wie die Kohlensäure auf eine gemeinsame Basis ( $0^\circ$  und 760 mm) reduziert.

Reduktion der  $\text{CO}_2$ : 1000 ccm  $\text{CO}_2$  wiegen bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck = 1.965 gr; 1 gr  $\text{CO}_2$  entspricht also 508.8, 1 mgr = 0.5088 ccm  $\text{CO}_2$  bei  $0^\circ$  und 760 mm. Die in 5626 ccm Luft enthaltenen 6 mgr  $\text{CO}_2$  entsprechen also  $6 \times 0.5088 = 3.05$  ccm  $\text{CO}_2$  bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck.

Die Reduktion des angewandten Luftquantums geschieht nach der Formel:

$$V^0 = \frac{V \times B}{(1 + 0.00366 \times t) 760};$$

worin:

$V^0$  = Volum Luft bei  $0^\circ$  und 760 mm

$V$  = Volum der untersuchten Luft (5626 ccm)

$t$  = Temperatur der Luft bei der Füllung ( $18^\circ$ )

0.00366 = Ausdehnungscoefficient der Gase.

Also

$$V^0 = \frac{5626 \cdot 726}{(1 + 0.00366 \cdot 18) 760} = 5042.5 \text{ ccm}$$

oder das bei 726 mm Druck und  $18^\circ$  C. gemessene Luftvolum misst bei  $0^\circ$  und 760 mm = 5042.5 ccm und enthält 3.05 ccm  $\text{CO}_2$ , d. h. 0.0604 Volumproz.

Ausser dieser exakten Methode von Pettenkofer sind noch eine Reihe anderer Methoden vorgeschlagen, die aber auf wissenschaftliche Genauigkeit keinen Anspruch machen können. Nachstehende minimetrische Methode von Lunge und Zeckendorf (Ztschr. angew. Chem. 1888, 395; 1889, 14) scheint für die Praxis (Prüfung der Luft in Schulzimmern, Fabriken etc.) hinreichend genaue Resultate zu liefern.

Zur Ausführung benötigt man einer Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist;

in der einen Öffnung des Stopfens befindet sich ein kurz unterhalb des Stopfens abgeschnittenes Glasrohr, in der anderen ein bis auf den Boden der Flasche gehendes Glasrohr, das mit einem, mit Rückschlagventil versehenen Kautschukballon von 70 ccm Inhalt verbunden ist.

Durch mehrmaliges Zusammenpressen des Ballons wird zunächst die zu untersuchende Luft in die leere Flasche gedrückt; dann giesst man 10 ccm  $\frac{1}{500}$  Norm.-Sodalösung<sup>1)</sup> in die Flasche, presst nun den 1. Balloninhalt langsam durch die Flüssigkeit, schüttelt eine Minute lang, indem man gleichzeitig den Schlauch zusammendrückt, lässt den Ballon sich mit neuer Luft füllen und wiederholt das Durchblasen und Schütteln, bis die rotviolette Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Folgende Tabelle giebt den, den Ballonfüllungen entsprechenden Gehalt der Luft an Kohlensäure in 100 000 Teilen an.

Ballonfüllungen	Kohlensäure in 100 000 T. Luft	Ballonfüllungen	Kohlensäure in 100 000 T. Luft	Ballonfüllungen	Kohlensäure in 100 000 T. Luft
2	30.0	11	8.7	20	6.2
3	25.0	12	8.3	22	5.8
4	21.0	13	8.0	24	5.4
5	18.0	14	7.7	26	5.1
6	15.5	15	7.4	28	4.9
7	13.5	16	7.1	30	4.8
8	11.5	17	6.9	35	4.2
8	10.0	18	6.6	40	3.8
10	9.0	19	6.4	48	3.0

4. Kohlenoxyd. a) In eine 5—10 l haltende Flasche werden 50 ccm stark verdünntes frisches Blut gegeben<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 5.3 gr wasserfreie Soda oder 14.3 gr wasserhaltige, kristallisierte Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{aq.}$ ) werden nebst 0.1 gr festem Phenolphthaleïn zu 1 Lit. gelöst; von dieser  $\frac{1}{10}$  Norm.-Sodalösung werden 2 ccm mit destilliertem, ausgekochtem, erkaltetem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

<sup>2)</sup> Die Blutlösung darf nur noch einen Stich ins Rote haben, muss aber im Spektroskop die charakteristischen Absorptionsstreifen bei einer Reagensglasdicke von 1.5—2 cm noch deutlich zeigen.

und mittels Blasebalg die zu prüfende Luft eingedrückt. Man verschliesst die Flasche und schwenkt, ohne zu schütteln, 20—30 Minuten. Das Kohlenoxyd verdrängt den Sauerstoff aus dem Oxyhämoglobin unter Bildung von Kohlenoxydhämoglobin und gleichzeitiger Umwandlung der dunkelroten Färbung des Blutes in Hellrot. Man giesst die Flüssigkeit in ein Reagensglas aus und prüft dieselbe im Spektroskop. Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd treten im Gelbgrün zwei Absorptionsstreifen auf, welche denen des Sauerstoffhämoglobins zwar sehr ähnlich sind, aber etwas näher zusammen liegen als diese. Setzt man jedoch Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Zinnchlorür etc.) hinzu, so tritt an Stelle der beiden Streifen des Sauerstoffhämoglobins sofort nur ein, in dem Zwischenraum der früheren gelegener Streifen auf, während diejenigen des Kohlenoxydhämoglobins nicht verändert werden.

b) Alfons Welzel<sup>1)</sup> hat zwei Reaktionen beschrieben, welche für die Praxis leichter durchführbar sind.

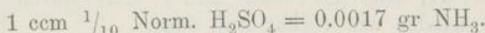
*a)* Zu 10 ccm verdünnten Blutes (1 Teil Blut und 4—10 Teile Wasser) füge man 5 ccm 20proz. Ferrocyankalilösung und 1 ccm = 20 Tropfen Essigsäure (1 Vol. Eisessig + 2 Vol. H<sub>2</sub>O) und schüttelt einige Male sanft um. Der entstehende Niederschlag des CO-Hämoglobins ist hellkirschrot, derjenige des O<sub>2</sub>-Hämoglobins grau. Die Farbendifferenz verschwindet in 2—6 Tagen.

*β)* Zu 5 ccm einer Mischung von 1 Teil normalem bzw. CO-haltigem Blut mit 4 Teilen Wasser giebt man 15 ccm einer 1 proz. Tanninlösung und schüttelt einige Male um. Der entstehende Niederschlag ist nach 2 Stunden, besser nach 24—48 Stunden, im CO-haltigen Blute hellkarmoisinrot, im normalen Blute grau gefärbt. Der Farbenunterschied bleibt monatelang bestehen.

5. Ammoniak. Der qualitative Nachweis geschieht mittels Kurkuma- oder Hämatoxylinpapier, das zur Hälfte zwischen zwei Glasplatten eingeklemmt ist; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier wird schwarz

<sup>1)</sup> A. Welzel, Üb. d. Nachw. des Kohlenoxydhämoglobins. Verh. d. physik. med. Ges. zu Würzburg. 1889. N. F. XXIII, No. 3.

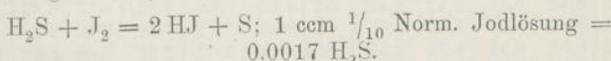
gefärbt (Ausscheidung eines Dimerkurdiamoniumsalzes,  $\text{Hg}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NO}_3$ ). Betupfen mit  $\text{HCl}$  macht die Färbung verschwinden (Bildung von Kalomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). — Behufs quantitativer Bestimmung leitet man ein bestimmtes Quantum Luft durch titrierte Schwefelsäure und misst den Säureüberschuss mit titrierter Natronlauge, Barytlauge oder Ammoniaklösung zurück.



6. Salpetrige Säure. Dieselbe kann quantitativ in der Weise bestimmt werden, dass man sehr grosse Mengen Luft durch eine 0.2 proz. Natriumhydratlösung streichen lässt, die Lösung stark verdünnt und den Gehalt an salpetriger Säure colorimetrisch (wie bei Wasser) feststellt.

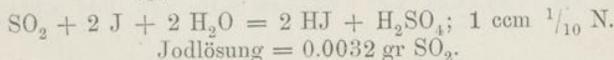
7. Schwefelwasserstoff. Nachweis: Geruch, Schwärzung von mit Bleiacetat angefeuchteten Papierstreifen ( $\text{PbS}$ ), Violettfärbung von Papier, das mit einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkt ist.

Bestimmung: Durchleiten eines bestimmten Quantum Luft durch  $\frac{1}{10}$  Norm. Jodlösung (12.7 gr J + 20 gr JK in 1 l). Zurücktiteren mit  $\frac{1}{10}$  Norm. Natriumhyposulfit (24.8 gr in 1 l).



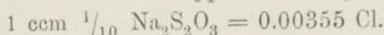
8. Schweflige Säure. Nachweis: Geruch; Schwarzfärbung eines mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkten Papierstreifens (Ausscheidung von  $\text{Hg}$ , die Färbung verschwindet nicht beim Betupfen mit  $\text{HCl}$ ).

Bestimmung: Absorption in  $\frac{1}{10}$  N. Jodlösung. Zurücktiteren mit  $\frac{1}{10}$  N. Natriumhyposulfit.



9. Salzsäure. Bestimmung: Durchleiten von Luft durch titrierte Silbernitratlösung; Zurücktiteren mit titrierter Chlornatriumlösung.

10. Chlor. Bestimmung: Absorption in Jodkalilösung; Zurücktiteren mit Natriumhyposulfitlösung.



11. Staubgehalt der Luft. Man aspiriert ein bestimmtes Quantum Luft durch reines destilliertes Wasser, und verdunstet letzteres.

Oder man füllt eine 8—10 cm lange, an einem Ende verjüngte leichte Glasröhre (Reagensglas) locker mit Baumwolle (3—4 cm dick), trocknet 48 Stunden über Schwefelsäure, wiegt, aspiriert etwa 200 l Luft durch dieselbe, trocknet wieder wie vorher und wägt.

	10
20	19
21	20
22	21
23	22
24	23
25	24
26	25
27	26
28	27
29	28
30	29
31	30
32	31
33	32
34	33
35	34

Laktodensimetergrade.