

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 (Graf¹); 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 Björklund²) und die Anilinprobe von Hager³) (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-

¹) Arch. f. Pharm. 1888. 26, 830.

²) Ztschr. f. anal. Chem. 3, 233; vgl. Filsinger, Ztschr. f. anal. Chem. 19, 247.

³) 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, Essig¹⁾.
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

¹⁾ 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. Hanausek¹⁾ 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.

¹⁾ Ztschr. f. Nahr. Unters., Hyg. u. Warenk. 1891, 233.

2. Asche und in Salzsäure (10%) Unlösliches (Sand) in bekannter Weise.¹⁾ 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.²⁾ 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-

¹⁾ 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.

²⁾ 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. Raumer¹⁾ wie folgt: 5 gr Gewürz werden mit

¹⁾ 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° abgekühlt, mit einer entsprechenden Menge reiner, zuckerfreier Diastaselösung nach Lintner versetzt und 4 bis 5 Stunden auf 65° 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.¹⁾

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.

¹⁾ 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. 5.0⁰/₀; in Salzsäure unlöslich höchstens 1⁰/₀; der Gehalt an ätherischem Öl soll nicht unter 1⁰/₀ 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. 5.0⁰/₀; in HCl unlöslich im Max. 0.5⁰/₀; Alkoholextrakt im Min. 25⁰/₀.

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 angefärbt werden.

6. **Safran.** Die getrockneten, ihres Farbstoffes und ätherischen Öles noch nicht beraubten Narben von *Crocus sativus* Smith. Asche im Max. 8.0⁰/₀; in HCl unlösliche Asche im Max. 0.5⁰/₀.

Fälschungen des Safrans: Beimischung von (meist gefärbten) Griffeln; Wiederauffärben von extrahiertem Safran mit fremdartigen Farbstoffen (Theerfarben: Aurantia, Martiusgelb, Corallin, Dinitrokresolalkali, 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 Samenmantels 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. Lehmann¹⁾: „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. König²⁾ 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);

¹⁾ Lehmann, die Methoden der praktischen Hygiene. Wiesbaden 1890.

²⁾ 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 Nährsalz¹⁾; 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

¹⁾ Vgl. Voit, *Physiol. des allgem. Stoffwechsels* 363.

gelassen. Direktes Sonnenlicht verhindert die Bildung und das Wachstum von *Mycoderma aceti* (M. Ginedi¹⁾.

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 Buchenholzhobelspähnen 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

¹⁾ 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° 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 ist¹⁾.

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-

¹⁾ 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. Hilger¹⁾ 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.

¹⁾ 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 werden¹⁾.

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.

¹⁾ 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 Lintner¹⁾ 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^o 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 Magnesiumchlorid²⁾. 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 Lintner³⁾:

1. Die Extraktausbeute wird dadurch wesentlich ver-

¹⁾ Lintner, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1879, 62; 1880, 2.

²⁾ Ztschr. f. d. gesamte Brauwesen 1878, 33 u. 373; 1880, 7; 1881, 130.

³⁾ 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 König¹⁾: Wasser = 8.70—21.59 %; N-substanz = 16.70 bis 15.81 %; Fett = 0.80—3.08 %; N-freie Extraktstoffe = 59.35—72.14 %; Holzfasern = 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. Farsky²⁾ hat nachgewiesen, dass durch Beregnen der

¹⁾ König l. c. II, 467.

²⁾ Woch. f. Brauerei III, 610.

Gerste sowohl die Eiweissstoffe als auch die Kohlehydrate Zersetzungen unterliegen, und die Löslichkeit der organischen Stoffe zunimmt.

König¹⁾ 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 Stellwaag²⁾ 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

¹⁾ König l. c. II, 469.

²⁾ 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 Stärkemehls¹⁾. 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.

¹⁾ 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 Stutzer¹⁾. 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

¹⁾ 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 CuSO_4 werden mit 5 Liter H_2O gelöst und 2.5 ccm Glycerin zugesetzt; dann fällt man das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit so viel verdünnter 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
 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 CO₂strom 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 % angegeben.

b) Die Hopfenbittersäure, Lupulinsäure, ebenfalls vorwiegend im Hopfenmehl enthalten; sie geht wahrscheinlich durch Oxydation in ein Harz über. (Bungener.¹⁾)

c) Hopfenharz, welches aus verschiedenen, starkbitter schmeckenden Harzen zusammengesetzt erscheint. Hayduck²⁾ 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. Bungener³⁾ besteht ca. 30 % 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 %.

Die Hopfen-Asche ist besonders reich an Kali (16.30 bis 51.60 %) und Phosphorsäure (9.20—22.60 %).

Die Menge der in heissem Wasser löslichen Bestandteile des Hopfens auf Trockensubstanz berechnet, beträgt nach C. Krauch 31.62 %.

Der Zusatz von Hopfen zum Bier geschieht aus folgenden Gründen⁴⁾:

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.

¹⁾ Bull. de la Soc. Chim. de Paris. 1886, Nr. 9.

²⁾ Wochenschr. f. Br. 1888. V, 937; Hilgers's Vierteljahrschr. 1888. III, 421.

³⁾ Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1885, 267.

⁴⁾ Moritz u. Morris, Handb. d. Brauwissenschaft, 174.

Beurteilung des Hopfens. Der Hopfen muss vor allem mehlfreich 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—17⁰/₁₀₀.

2. Asche; sie wird in der getrockneten Substanz bestimmt (6—10⁰/₁₀₀).

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 CO₂strom destilliert. Auffangen des Destillates in Jodlösung; Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Fällung mit Chlorbarium.

6. Gerbsäuregehalt; derselbe wird nach der Methode von Neubauer-Löwenthal¹⁾ oder nach Kokosinski²⁾ 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 „

¹⁾ Siehe König, d. Unters. landw. und gewerb. wichtiger Stoffe, 521. Vergl. unter „Wein.“

²⁾ 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 gefunden¹⁾:

	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

¹⁾ Nach König l. c. II, 837.

Der Wassergehalt der Hefe beträgt 75—83 %.

C. Nägeli und O. Loew¹⁾ fanden folgende Zusammensetzung für die Trockensubstanz einer untergärigen Hefe mit 8 % N:

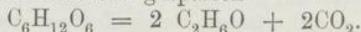
Stickstoffsubstanz:			Fett	Extraktivstoffe	Zellenmembr.u. Pflanzen schleim	Asche
gewöhnl. Albumin	Glutenkaseinbalt. Körper	Peptone, durch Bleiessig fällb.				
36.0 %	9.0 %	2.0 %	5.0 %	4.0 %	37.0 %	7.0 %

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 Nuclein²⁾.

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. (Brefeld³⁾, L. v. Udránszky⁴⁾; in der Praxis sehen wir unter den

¹⁾ Ann. d. Chem. 1878. 193, 322.

²⁾ Siehe L. Liebermann, üb. d. Nuclein der Hefe. Ztschr. Spiritind. 1889. XII, 239. Hilger's Viertelj. 1890. V, 79.

³⁾ Landw. Jahrb. 1874. III, 95; 1875. IV, 151; vergl. Moritz u. Morris l. c. 265.

⁴⁾ 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 CO_2 gebildet werden; C. J. N. Balling erhielt aber aus 100 Malzextrakt: 48.391 Alkohol, 46.285 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 bezw. zur Unterdrückung von schädlichen Nebengärungen gelegentlich auch Antiseptika (Flusssäure, Schwefelsäure etc.) Verwendung finden, können wir hier nur erwähnen¹⁾. 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.

¹⁾ Vergl. Märker, d. Flusssäureverfahren in d. Spiritusfabrikation. Berlin 1891.

2. Prüfung der Hefe auf Gärkraft.

Nach Meissl¹⁾ 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^o gestellt
und 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nun wird
das Kölbchen rasch abgekühlt, die Kautschukcappe weg-
genommen, die CO₂ 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 CO₂ = 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

¹⁾ 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.¹⁾ a) Wasserbestimmung. Für

¹⁾ 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 H₂-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 H₂O-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% betragen. Die angewandten 50 gr Malz bestehen also aus 46 gr Trockensubstanz und 4 gr H_2O . Das Gesamtgewicht der Maische beträgt 450 gr, bestehend aus 404 gr H_2O und 46 gr Malztrockensubstanz.

Der Extraktgehalt der Würze wurde gefunden zu 8% ; ihr Wassergehalt ist also 92% . Die Extraktmenge von 50 gr Malz erfährt man nun aus folgender Gleichung $92:404 = 8:x$; $x = 35.13$; in Prozenten $35.13 \times 2 = 70.26\%$ Extraktausbeute; in der Trockensubstanz $\frac{70.26 \times 100}{72} = 76.37\%$ Extraktausbeute.

Gutes Malz giebt 74—82% 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 lichtetes 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 H₂O unter den obigen Bedingungen 5 ccm Fehling'scher Lösung reduzieren; bei 0.2 ist das Fermentativvermögen 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° 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° steigt; nach einigem Absitzen wird ein dünnflüssiger Teil der Maische, die Lautermaische, nochmals gekocht und zurückgeführt, wodie Abmischtemperatur von 75° 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

Wass-

Stärk-

Malze-

trin,

aus d-

der M-

Wass-

ausbe-

(Mo r

zusa-

und

triert

schei-

säure-

das F-

teile,

dern,

belie-

unge-

Besta-

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° erwärmt wird, ohne dass irgend eine Portion davon zum Sieden erhitzt wird. Auch trägt man das Malz unter Rühren direkt in $75-85^{\circ}$ 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 $65-82\%$ der Malztrockensubstanz betragen. Ein Kochsalzgehalt des Wassers ($20-35$ gr pro 100 000 T.) erhöht die Extraktausbeute um etwa 9% , Sodazusatz vermindert die Ausbeute (Moritz¹⁾)

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. Hanamann²⁾ 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

¹⁾ Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1886, 496.

²⁾ 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 (Uffelmann¹).

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 spezifisches 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

¹) 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.¹⁾ Entkohlensäueres 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. Schmitt²⁾ 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°C . (Überführung in Salicylsäure). Die Schmelze löst man in Wasser, säuert mit Schwefelsäure

¹⁾ Üb. d. Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose, siehe Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Regensburg 1892, 61.

²⁾ 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. Späth¹⁾ wird die zu prüfende Flüssigkeit unter Zusatz von 1—2 ccm Phosphorsäure (ca. 30⁰/₀) und etwas Sand bis zum dicken Extrakt abgedampft und mit gleichen Teilen Äther-Petroläther bei 30—40⁰ 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 Bier²⁾ 1. Die Acidität eines Bieres soll 3 ccm Normalalkali zur Neutralisation von 100 gr Bier nicht überschreiten. 2. Jedes Bier, welches einen auffallend sauren

¹⁾ Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. in Erlangen. Berlin 1890.

²⁾ 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 Biere¹⁾. 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.²⁾ 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 BaSO₄ erhalten werden.

Klärmittel.²⁾ Zum Klären der Würze und des Bieres dürfen in Anwendung kommen: 1. Filtrierapparate, 2. gut ausgesottene Haselnuss- und Buchenspähne, 3. Hau-

¹⁾ Beschlüsse d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. Versammlungsber. 1887, 47; 1891, p. 10.

²⁾ 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.¹⁾

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. Portele¹⁾ 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-

¹⁾ 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 Nessler¹⁾ 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.

¹⁾ 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 König¹⁾ 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 ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
1. Silvaner Trauben	3.59	63.14	0.40	9.05	3.97	0.06	10.42

SO ₃	SiO ₂	Cl
$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
5.61	4.11	1.01

	Reinasche in d.						
	Trockensubst.	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$	$\frac{\text{‰}}{\text{‰}}$
2. Riesling Trauben	6.95	44.03	1.97	12.72	2.63	0.97	26.54

SO ₃	SiO ₂	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

¹⁾ 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 ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	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 Nessler¹⁾ 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

¹⁾ Nessler, d. Bereitung, Pflege u. Untersuchung des Weines 1885. 53.

normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7 ‰ des entstehenden Alkohols.

Ein Zusatz von schwefliger Säure (schon 0.002 ‰), 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's¹⁾ Versuchen die Anwesenheit von Weinstein eine wesentliche Rolle. Beim Rotwein be-

¹⁾ 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 (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 Ro
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
gleich
faulige
lichen

1890.

C. Krämer¹⁾ durch ziemlich dünne und verhältnismässig lange Stäbchen (*Bacillus viscosus vini*) verursacht, die oft 14 μ 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.

¹⁾ Weinbau u. Weinhandel 1890. 15, 121; Hilger's Viertelj. 1890. 5, 196.

Bestandteile des Weines¹⁾.

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-

¹⁾ 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
Weine
mehru
stamm
eines
Säure
dass
most
der M
sich s
weiter
Norm
tum Z
ausge
stimm
werde
Verfa
schaff
sie v
Hefen
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 Weine¹⁾.

Unter „Süssweinen“ versteht man im Handel südländische Weine, welche bei ziemlich hohem Alkoholgehalt

¹⁾ 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. Geschah 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 angeführt¹⁾.

¹⁾ 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 Sachverständigen¹⁾.

¹⁾ 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. Untersuchungsmethoden¹⁾.

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

¹⁾ 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.¹⁾

(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-

¹⁾ 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° 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 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.

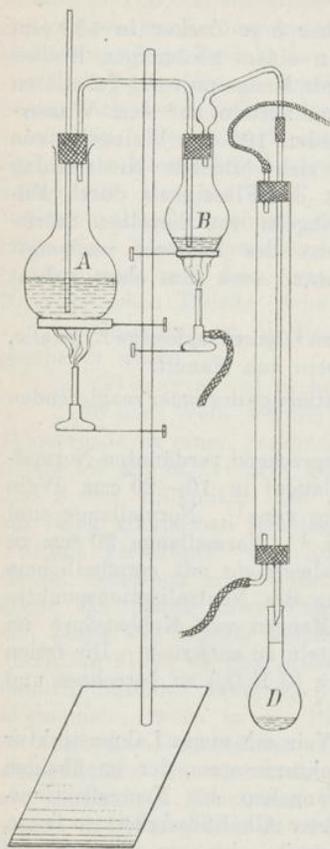
6. Freie Säuren (Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandteile des Weines).

„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 Dampftwickelungskolben (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

„Man
fein
nach

einer
sauren
stehen

mögl
Bildet

Niede
ständ
steins

wenn

(ca. 3
Durch

nicht
Erhö
stein

dem
acetat
sauer

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 zähklumpige, 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 prozentigen 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-^o/_o 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 Kayser¹⁾ wie folgt:

¹⁾ Rep. anal. Ch I, 210.

100 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedunstet, mit kohlenurem 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 Kayser¹⁾):

200 ccm Wein werden auf die Hälfte eingedampft, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt und filtriert; dadurch wird Weinsteinensäure 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 Eisenoxd abgeschieden, letzteres mit 70 prozentigem Alkohol gewaschen, getrocknet, geglüht und das restierende Eisenoxd gewogen.

1 Eisenoxd entspricht 1.10625 Bernsteinsäure.

c) Bestimmung der Citronensäure nach Nessler und Barth²⁾:

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,

¹⁾ Rep. anal. Ch. I, 210.

²⁾ 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 citrionsaure Kalk krystallinisch sich abscheidet. Einmal abgeschieden, löst er sich in heissem Wasser nicht mehr; er wird abfiltriert, heiss ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

1 Teil citrionsaurer Kalk = 0.7368 Citronsäure.

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. Hiepe¹⁾:

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

¹⁾ 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 gegläht und gewogen), wird durch Zugabe von Schwefelsäure der Baryt ausgefällt. Das erhaltene Baryumsulfat wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, gegläht und gewogen.

223 BaSO₄ 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 Gesamtkalkniederschlag; der Rest ist apfelsaurer Kalk, von welchem 172 mgr = 134 mgr Apfelsäure.

Anmerkung. Bei diesem Verfahren finden die mit dem Alkoholniederschlag der Kalksalze von Apfelsäure, Bernsteinsäure etc. zugleich ausfallenden und das Gewicht jenes Niederschlages oft recht wesentlich beeinflussenden Pektinkörper keine Berücksichtigung.

10. Salicylsäure.

„Zum Nachweise derselben sind 100 ccm 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 Röse¹⁾:

50 ccm Wein werden in einem geräumigen Scheidetrichter nach dem Ansäuern mit 5 ccm 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

¹⁾ 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 Gerbstoffgehaltes¹⁾. 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

¹⁾ 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 H₂O 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.

H₂SO₄
Chamäleon

als d
zur E

+ 2
Porze
bis z
der g

Salzsa
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 Tierkohle¹⁾. 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.

¹⁾ 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 ₂ SO ₄ (1:3)	
10 ccm entg. Wein	
1 l H ₂ 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 ₂ SO ₄ (1:3)	
10 „ des entgeisteten u. mit Tierkohle behan- delten Weines	
1 l H ₂ 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 $\frac{0}{0}$ 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 (± 0) Drehung.

Derselbe enthält

- a) keinen Zucker;
- b) er enthält linksdrehenden Invertzucker und rechtsdrehenden Rohrzucker;
- c) er enthält linksdrehenden Zucker und rechtsdrehenden Stärkezucker.

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° 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° Wild beträgt; wahrscheinlich ist deren Anwesenheit schon bei einer Drehung von $+ 0.3$ — 0.8° 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 ± 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° 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.¹⁾

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

¹⁾ 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 Reduktion¹⁾. (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

¹⁾ 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° Wild, und das Drehungsvermögen wird durch Behandeln mit Tierkohle nur wenig vermindert; Dextrin dreht in 1prozentiger Lösung etwa 3.5° 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-AgNO₃ 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 Erde¹⁾ 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 einschlagen²⁾. Man bereitet sich eine Chlorbaryumlösung, indem man 14 gr trocknes BaCl₂ 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 H₂SO₄ 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 BaCl₂ noch ein Niederschlag, so ist der Schwefelsäuregehalt

¹⁾ Von Moritz Amson in Stuttgart zu beziehen.

²⁾ 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 Epruvette 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 Weines¹⁾.

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 liegen²⁾. 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-

¹⁾ M. Barth, Weinanalyse.

²⁾ 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.¹⁾

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.“²⁾

„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 (SO_3), entsprechend 0.20 gr Kaliumsulfat (K_2SO_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.

¹⁾ M. Barth, Ztschr. f. Weinb. u. Kellerwirtschaft 1885, No. 9.

²⁾ 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.¹⁾ In demselben Sinne sprach sich der Verein der schweizerischen analytischen Chemiker auf seiner in Luzern am 26. und 27. Sept. 1891 abgehaltenen Versammlung aus.²⁾ Die medicinische Fakultät der Universität Wien bezeichnet einen Gehalt von mehr als 8 mgr SO_2 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.“

¹⁾ Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. in Erlangen, 1890, p. 62.

²⁾ 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**¹⁾ 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.

¹⁾ Siehe Ost, Lehrb. d. techn. Chem.

Zur Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Rohstoffe wird Malz benutzt, in der Regel Gersten-Grünmalz¹⁾; 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

¹⁾ 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%¹⁾ 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 Darrmalz, 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 Buttersäure²⁾ 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

¹⁾ 2 T. Zucker liefern 1 T. Alkohol.

²⁾ 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 Überschäumen 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. König¹⁾ giebt folgende mittlere Zusammensetzung von Schlempen an:

	Zahl d. An- lysen	Wasser	Roh- proteïn	Rein- proteïn
1. Roggenschlempe, frisch	20	92.20	1.96	1.36
" " getrocknet	23	10.60	23.10	19.67
2. Maïsschlempe, frisch	8	91.32	1.98	1.91
" " getrocknet	5	9.40	23.21	22.29
3. Maïsschlempekuchen	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

	Zahld. An- lysen	Fett	N-freie Extrakt- stoffe	Roh- faser	Asche
1. Roggenschlempe, frisch	20	0.45	4.56	0.66	0.41
" " getrockn.	23	6.10	42.70	10.20	7.30
2. Maïsschlempe, frisch	8	0.93	4.48	0.83	0.46
" " getrocknet	5	8.63	45.03	9.31	4.42
3. Maïsschlempekuchen	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.

¹⁾ 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 1⁰/₀, 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. (Jorissen¹).

8. Fuselöl.

Die schweizerische Alkoholverwaltung²) 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 Fuselöls³)

¹) Berl. Ber. 1880. XIII, 2439; Vergl. Hilger's Vierteljahrschrift 1891. VI, 68.

²) Ztschr. Spiritusind. 1893. XVI, 310; Hilger's Vierteljahrschrift 1893. VIII, 275.

³) 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 desselben 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 cem Wasser oder Alkohol, die zu 100 cem 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 (Windisch¹).

Weitere sichere Reaktionen auf Aldehyd in mässiger Verdünnung sind nach Borträger²) 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 Barth³) kolorimetrisch bestimmt werden, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit sehr verdünnter Ferrocyankalilösung versetzt und die eintretende Färbung mit derjenigen vergleicht,

¹) Ztschr. Spiritusind. 1886. IX, 519; Hilger's Vierteljahrsschr. 1886. I, 375.

²) Ztschr. anal. Chem. 1891. XXX, 208; Hilger's Vierteljahrsschr. 1891. VI, 68.

³) 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 gefasst¹⁾: „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.

¹⁾ 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 0.2⁰/₀) und Blausäure, Spuren von Kalk (bis 0.001⁰/₀) 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. Chemiker¹⁾ ist ein Cognac, der mehr als 0.8⁰/₀ 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 Kaffeebaum²⁾, *Coffea arabica*, ist ein zur Familie der Rubiaceen gehörender, immergrüner Baum mit glatten,

¹⁾ Bericht über d. 12. Vers. bayr. Chem. in Lindau, p. 37.

²⁾ Siehe T. F. Hanousek, 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 König¹⁾:

Wasser	N-substz.	Koffein	Fett	Zucker	N-freie Extraktstoffe
11.23	12.07	1.21	12.27	8.55	33.79

¹⁾ 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. Bell¹⁾ (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 Kornauth²⁾ 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

¹⁾ J. Bell, d. Analyse u. Verfälschung d. Nahrungsmittel, 48.

²⁾ 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. Bell¹⁾ 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. 37.0⁰/₀.

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.

¹⁾ 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 Kaffeesorten durch diese Verfahren zu verdecken,

b) dass der im halbgaren Zustande mit Zucker oder Sirup versetzte Kaffee etwa 5⁰/₁₀ 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 ⁰/₁₀ 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 (Kaffeesatz) oder das Fruchtfleisch der Kaffeebohnen, der sog. Sakkakaffee, beigemischt.

5. Kaffeesurrogate. 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. Kornauth¹⁾ und H. Trillich²⁾.

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,

¹⁾ Mitth. a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. d. Universität Erlangen v. A. Hilger, III, 1.

²⁾ 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 (Kornauth¹).

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 (Krauch²). Eindampfen des Extraktes und Wägen desselben ist unzulässig, weil hierbei Substanzen verflüchtigt werden.

c) Moscheles und Stelzner³) 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

¹) C. Kornauth l. c. 17.

²) Berl. Ber. 1878. XI, 277.

³) 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° getrocknet und gewogen.

9. Glasierte Kaffeebohnen. H. Weigmann und J. König¹⁾ 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 Reitmair²⁾ 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. Stutzer¹⁾ in Äther sofort unter und werden durch oxydierende Mischungen, wie Königswasser, Salzsäure und chloresaurer Kali, viel weniger rasch entfärbt als echter Kaffee.

11. Gefärbter Kaffee. Zum Nachweis gefärbten Kaffees verfährt Griessmayer²⁾ wie folgt: Man schüttelt mehrere Bohnen mit Chloroform, — wird dieses blau oder grün gefärbt, so ist Indigo oder eine Mischung von Indigo

¹⁾ J. König, l. c. I, 1007; II, 1059; Hilger's Vierteljahrsschr. 1888. III, 369.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 1888, 701; Hilger's Vierteljahrsschr. 1888. III, 370.

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1888, 699; Hilger's Vierteljahrsschrift 1888. III, 371.

⁴⁾ 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.)

Beurteilung¹⁾.

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% Zucker²⁾ (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 Kaffeeasche an Kieselsäure (selten mehr als 0.5%, gegenüber einem bedeutenderen Gehalt an Kieselsäure bei Getreide-, Feigen-, Cichorienkaffee u. a.³⁾).

¹⁾ Hilger, Vereinbarungen p. 268.

²⁾ Kornauth (l. c.) hält 2% für zu hoch; er schlägt 1% als Maximum vor.

³⁾ 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 Thees¹⁾ 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. Tichomirow²⁾.

Die Zusammensetzung der Theeblätter in verschiedenen Stadien des Wachstums hat O. Kellner³⁾ untersucht.

J. König⁴⁾ giebt die Zusammensetzung ausgewachsener Theeblätter nach ca. 70 Analysen wie folgt an:

¹⁾ Nach Möller, Mikroskopie d. Nahr. u. Genussm. 29.

²⁾ Pharm. Ztschr. f. Russl. 1892. 31, 38; Hilger's Vierteljahrsschr. 1892. VII, 426.

³⁾ O. Kellner, Landw. Versuchsst. 1886. 33, 370; Hilger's Vierteljahrsschr. 1887. II, 64.

⁴⁾ 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, Dex- trin 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.

Kossel¹⁾ 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. Molisch²⁾ 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 ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₄	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
34.30	10.21	14.82	5.01	5.48	0.72	14.97	7.05	5.04	1.84

¹⁾ Hoppe-Seyler's Ztschr. f. phys. Chem. XIII, 298.

²⁾ 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 in¹⁾:

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:

¹⁾ Siehe Han a usek, Nahr. u. Genussm. a. d. Pflanzenreiche 380.

1. Der Theeingehalt soll mindestens 1⁰/₀ betragen; die Surrogate, mit Ausnahme des Paraguaythees (Blätter von *Ilex paraguajensis*, folia Maté) enthalten kein Thein.

2. Die Gerbsäure soll bei grünem Thee mindestens 10⁰/₀, bei schwarzem Thee mindestens 7.5⁰/₀ betragen. (Katechu!)

3. Die Menge der in Wasser löslichen Stoffe (nach Krauch bestimmt) soll bei grünem Thee mindestens 28⁰/₀, bei schwarzem Thee mindestens 24⁰/₀ für den lufttrocknen, oder 31 bzw. 25⁰/₀ für den wasserfreien Thee betragen; (anderenfalls liegt bereits extrahierter Thee vor).

4. Die Asche soll 6.5⁰/₀ nicht übersteigen; hiervon soll mindestens 45⁰/₀, also rund 3⁰/₀ für den natürlichen Thee in Wasser löslich sein.

Siehe auch: W. A. Tichomirow, Zur Frage über die Expertise von gefälschtem und gebrauchtem Thee.¹⁾

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-

¹⁾ 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. Weigmann¹⁾ 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 ²⁾	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. Wolfram³⁾ fand 1.34—1.66 % Theobromin in enthülsten Bohnen.

J. Bell⁴⁾ hat neben dem Theobromin noch ein anderes Alkaloid nachgewiesen, dass dem Thein sehr ähnlich und

¹⁾ König l. c. 1099.

²⁾ Mit 4.06 % Sand.

³⁾ 6. u. 7. Jahresber. d. chem. Centralstelle f. öff. Gesundheitspflege, Dresden 1878, 76.

⁴⁾ J. Bell, Analyse u. Verfälschung d. Nahrungsmittel p. 86.

wie dieses in Benzol leicht löslich ist. Beide Alkaloëde 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 teilweise 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 ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	
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 ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	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: K₂O = 23.4—37.3; CaO = 2.9—11.1
MgO = 16.0—20.7; P₂O₅ = 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 5⁰/₁₀ 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. Weigmann¹⁾ Versuche angestellt. Nach diesen wurde von der N-substanz nur 42.0⁰/₁₀, vom Fett 94.5⁰/₁₀ 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—59⁰/₁₀ verdaut²⁾. Nach Versuchen von Stutzer³⁾ scheint die

¹⁾ J. König l. c. I, 48.

²⁾ J. König l. c. I, 246.

³⁾ 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 Wolfram¹⁾. 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-

¹⁾ 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 Weigmann¹⁾: 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—3 stündigem 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

¹⁾ 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, äschert 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. Rathgen¹⁾ 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

¹⁾ 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
(Mölla

Se
mische

¹⁾
²⁾

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 Ätherprobe¹⁾ und die Filsinger'sche Alkoholätherprobe²⁾.

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 beigemischter Gewürze Rücksicht zu nehmen.

¹⁾ Pharm. Ztschr. f. Russland 1864, 401.

²⁾ 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 63⁰/₁₀₀ des Gesamtgewichtes. Der tägliche Wasserverlust des Körpers beträgt nach von Pettenkofer und Voit¹⁾:

	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,

¹⁾ Ztschr. f. Biologie 1866. II, 490.