

### III. Die Genußmittel.

Der Mensch genießt neben und mit den Nahrungsstoffen 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 Nahrungsstoffe, 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 Verdauungstätigkeit angeregt wird; das Kraftgefühl wird gehoben, Müdigkeit und Unmut werden verschleucht.

Die schmeckenden und wohlriechenden Substanzen bereiten zunächst angenehme Empfindungen für unsere Geschmacks- und Geruchsorgane; sie wirken auf die Schleimbäute 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 Herztätigkeit 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 wohltätigen Einfluß ausüben, so können dieselben in großen und häufig wiederholten Gaben die Verdauungstätigkeit hemmen, das Nervensystem — das gilt besonders von dem übermäßigen Genuß der Alkoholika — zerrütten und den Körper in höchstem Grade schädigen.

Siehe noch L. R. v. Korczynski: Über den Einfluß d. Gewürze auf die sekretorische u. motorische Tätigkeit des Magens. Wien. klin. Wochenschr. 1902. 15, 468; Z. U. N. 1904. 7, 226.

In nachstehendem sind die Genußmittel in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Würzen: Gewürze, Kochsalz, Essig.<sup>1</sup>
2. Alkoholische Getränke: Bier, Wein, Spiritus (Liköre).
3. Alkaloidhaltige Genußmittel: Kaffee, Tee, Kakao.

*Kupferl. v. 196.  
Hauptbestanden II. 53.*

### 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 Verdauungstätigkeit auszuüben.

In den meisten Gewürzen sind spezifische Stoffe enthalten, welche diese Wirkung hervorbringen: so im Pfeffer das Piperin, in den Nelken das Nelkenöl, in der Vanille das Vanillin, im Senf das Senföl usw.

Der Rahmen des Buches gestattet es nicht, die einzelnen Gewürze hiervollständig zu besprechen: speziell muß bezüglich der mikroskopischen Untersuchung auf andere vorzügliche Spezialwerke verwiesen werden. Siehe die Literatur S. 295, besonders: A. E. Vogel: Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, 1899.<sup>2</sup>

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.

### Untersuchung der Gewürze.

**Probeentnahme:** Vor der Entnahme der Proben muß stets eine Durchmischung des Inhaltes der Aufbewahrungsgefäße erfolgen; bei größeren Vorräten empfiehlt sich die Entnahme der Probe an verschiedenen Stellen der Aufbewahrungsgefäße, weil z. B. durch den Transport, durch öfteres Hin- und Herbewegen der Transport- und Aufbewahrungsgefäße (Schubläden) leicht eine Entmischung der Ware stattgefunden haben kann.

Bei der ambulanten Kontrolle sieht man von einer Probeentnahme von Resten länger aufbewahrter Gewürze am besten ab, wenn nicht spezielle Veranlassung gegeben ist.

Bei der Untersuchung der Gewürze auf Verfälschungen ist zu berücksichtigen, daß es sich um absichtliche Zusätze von fremden Bestandteilen oder um teilweise oder vollständige Entziehung (Extraktion) wesentlicher Bestandteile handeln kann; auch ungenügende Reinigung

<sup>1</sup> Über die Würzen als Konservierungsmittel siehe a. a. O. — <sup>2</sup> Manche interessante Mitteilungen über die Gewürze finden sich auch in den halbjährigen Berichten von Schimmel & Co., Leipzig. Vergl. ferner: Foods and food adulterants. Part. II: Spices and condiments. Washington 1887.

der Gewürze, das Belassen von Abfällen, größeren Mengen Staub usw. in der Ware ist als Verfälschung anzusehen.

T. F. Hanausek<sup>1</sup> bringt die verschiedenen Arten der Verfälschungen in folgende drei Gruppen:

1. Verwendung giftiger (verdorbenen) 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.

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 gemahlene wie die ganzen Gewürze; im Handel kommen auch künstliche ganze Gewürze (Pfeffer, Nelken usw.) vor.

Eine wertvolle Voruntersuchung besteht darin, daß man die gemahlene Gewürze in dünner Schicht auf Papier oder einem flachen Teller ausbreitet und mit der Lupe durchmustert, wodurch das Auslesen verdächtiger Bestandteile ermöglicht wird.

Bei der mikroskopischen Untersuchung müssen die staubfeinen Teile zunächst von den gröberen mittels entsprechender Siebe<sup>2</sup> getrennt werden. 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. Das abgeseibte Pulver ist ebenfalls mikroskopisch zu prüfen.

Die Anfertigung von Dauerpräparaten (auch Mikrophotographien) bei verfälschten oder nicht als marktfähig befundenen Waren ist zum Zwecke der Verwendung als corpus delicti dringend notwendig.

Zum Zwecke der mikroskopischen Prüfung werden die Gewürzpulver zunächst in Wasser, ohne und mit Zusatz von Jodtinktur, auf Stärkemehl, am besten bei 300—400 facher Vergrößerung betrachtet; weitere Proben werden sodann unter Benutzung von Aufhellungsmitteln (Chloralhydrat, 8 T. in 5 T. H<sub>2</sub>O) bei schwächerer Vergrößerung (150—200) untersucht. — Bei grober Mahlung kann man das Material selbst feiner pulvern oder durch chemische Reagentien, Kochen mit verdünnter Natronlauge, Auswaschen im Mulltuch und Aufkochen in Glycerin-essigsäure (2 Vol. Glycerin + 1 Vol. 60 proz. Essigsäure), für die Beobachtung zugänglicher machen. Stärkereiche Objekte werden vorher noch durch Auskneten unter einem Wasserstrahl von Stärke befreit, Gewürze mit schleimigen Substanzen (Zimt) kocht man vorher mit Salpetersäure auf.

Dauerpräparate stellt man her durch Einbetten in Glycerin-Gelatine.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1891, 233. — <sup>2</sup> Hierzu empfehlen sich zwei Siebe mit Maschenweiten von 1 bzw. 0,5 mm. — <sup>3</sup> Glycerin-Gelatine: 1 T. Gelatine wird in 6 T. dest. Wasser aufgeweicht und nach Zugabe

Siehe auch: R. H. True: Anleitung zur mikrochemischen Untersuchung von Drogen. Pharm. Review 1898 Nr. 1; Pharm. Ztg. 1898. 43, 65. — H. Haupt: Die Aufhellung holziger und verkorkter Gewebe bei der Untersuchung von Gewürzpulvern. Z. U. N. 1904. 7, 607.

### Mikroskopische Reagentien.

Außer den oben erwähnten Aufhellungsflüssigkeiten kommen besonders folgende Lösungen öfter zur Benutzung:

1. Jodlösungen. Dieselben färben Stärke blau, Eiweißkörper gelb oder braun. In Gebrauch sind:

Jodtinktur: Jod in Alkohol gelöst;

Jodjodkali: 3 g krist. JK werden in 60 ccm H<sub>2</sub>O gelöst und dann 1 g metall. Jod zugegeben;

Jodglyzerin: Jod in Jodkali gelöst und die Lösung mit Glycerin gemischt.

2. Chromsäurelösung (1 T. Chromsäure in 6 T. H<sub>2</sub>O) dient dazu, um die Schichtung von Stärkekörnern besser hervortreten zu lassen.

3. Chlorzinkjod; dies färbt Zellmembranen (Cellulose) blau, Holzstoff (Lignin) sowie Korksubstanz (Suberin) gelb oder braun. Darstellung: Man löst soviel reines Zink in HCl, daß nach der Sättigung noch etwas Metall ungelöst bleibt. Die Lösung filtriert man durch Glaswolle, dampft bis zur Dickflüssigkeit ein, gibt soviel JK zu als sich löst und endlich metallisches Jod im Überschuß.

4. Schwefelsaures Anilin; färbt verholzte Membranen goldgelb. — Auflösen von Anilinsulfat in H<sub>2</sub>O bis zur Sättigung und Zufügen einiger Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

5. Eisenchloridlösung; verdünnte wäßrige Lösung gibt mit Gerbstoff blaue oder grüne Niederschläge.

6. Alkannatinktur; diese dient zum Färben von ätherischen Ölen und Harzen. Ätherische Öle und Harze sind in Alkohol schon in der Kälte löslich, die meisten fetten Öle, die auch von der Tinktur gefärbt werden, sind in Alkohol unlöslich.

*7. Jodkali-hypochlorit*

### Allgemeine chemische Methoden der Untersuchung.

1. **Wassergehalt.** Derselbe ist meistens mit der Verflüchtigung ätherischer Öle und sonstiger flüchtiger Stoffe verbunden, eine genaue Bestimmung desselben daher nicht möglich. Um annähernd den Wassergehalt kennen zu lernen, trocknet man 5 g Substanz 2 Stdn. bei 100° im Wassertrockenschrank (= Gewichtsverlust bei 100° C.).

A. L. Winton, A. W. Ogden u. W. L. Mitchell<sup>1</sup> trocknen 2 g Gewürzpulver bei 110° C. bis zum konstanten Gewichte und bringen von dem gefundenen Gewichtsverluste den flüchtigen Ätherextrakt in Abzug.

2. **Asche und in Salzsäure (10%) Unlösliches** (Sand, Ton usw.). 5–10 g der gut gemischten Ware werden in der Platinschale, anfangs bei möglichst kleiner Flamme, verbrannt (Pilzbrenner!).

Als orientierende Vorprüfung kann die bei Mehl besprochene Chloroformprobe dienen.

von 7 T. Glycerin 15 Min. bis zur Lösung im Wasserbade erwärmt, sodann durch Asbest filtriert und zur Konservierung mit 1% konz. Karbolsäure versetzt. — <sup>1</sup> 22. Annual Report of the Connecticut Agricultural Experim. Station for 1898. 2, 184; Z. U. N. 1899. 2, 939.

Zur Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Teiles der Asche wird diese mit 10 proz. HCl eine Stunde bei 30—40° C. stehen gelassen; der verbleibende Rückstand wird abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen.<sup>1</sup> — Einzelne Bestandteile der Asche werden nach bekannten Methoden bestimmt. Berechnung auf lufttrockne Substanz. (Vergl. 1.)

Über die Bestimmung der Aschen-Alkalität siehe bei „Fruchtsäften“: *f. R. 372.*

3. Ätherisches Öl. Ca. 10 g 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 andere 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 gibt 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, gibt in einen Schütteltrichter und schüttelt viermal mit Äther aus; den Äther läßt man an der Luft verdunsten und trocknet das Öl im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure bei 15° C.

Siehe auch: Th. Arnst u. F. Hart, Ztschr. angew. Chem. 1893, 136. — W. Lenz, Ztschr. anal. Chem. 1894, 33, 193. — K. Mann: Über quant. Best. äther. Öle in Gewürzen. Inaug.-Diss. Würzburg 1900.

4. Alkohol- bzw. Ätherextrakt. Die Extraktbestimmung nach der sog. direkten Methode (Wägung des Extraktes) ist nicht anwendbar, da beim Trocknen desselben Verluste an ätherischem Öl usw. entstehen. Daher wird der Extraktgehalt aus dem Gewichtsverluste des angewendeten Gewürzpulvers berechnet.

Nach den Deutschen Vereinbarungen (II, 57) bringt man in ein gewogenes Wägegias, das unten und im Deckel mit je drei Öffnungen versehen und dessen Boden mit ausgewaschenem und ausgeglühtem Asbest belegt ist, etwa 5 g Gewürzpulver, trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz, bringt das Glas mit dem Inhalt sodann in einen Extraktionsapparat (Fig. 1 S. 108) und zieht 10—12 Stdn. mit Alkohol oder Äther aus. Dann nimmt man das Glas aus dem Apparate und trocknet wieder bei 100°. Die Differenz zwischen dem Gewichte der getrockneten Substanz und dem Gewichte der extrahierten und wieder getrockneten Substanz gibt den Alkohol- bzw. Ätherextrakt.

Vergl. H. Röttger: Kritische Studien über die chem. Unters. der Pfefferfrucht. Arch. f. Hyg. 1886, 4, 183.

Ätherextrakt nach Winton, Ogden und Mitchell (l. c.). 2 g Gewürzpulver werden 20 Stdn. mit Äther extrahiert. Der Äther wird

<sup>1</sup> Die Bestimmung der Asche und des in HCl unlöslichen Anteils der Asche sind in jedem Gewürze vorzunehmen, die übrigen Bestimmungen je nach dem Ausfall der mikroskopischen Prüfung usw.

bei Zimmertemperatur verdunstet, der Rückstand 18 Stdn. über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Dann wird der Rückstand 6 Stdn. bei 100° und darauf bis zur Gewichtskonstanz bei 110° erhitzt. Der Rückstand ist der „nicht flüchtige Ätherextrakt“, die Differenz der „flüchtige Ätherextrakt“.

Alkoholischer Extrakt nach Winton, Ogden und Mitchell (l. c.). 2 g Gewürzpulver werden in ein 110 ccm-Kölbchen gegeben und bis zur Marke mit 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub> proz. Alkohol übergossen. Die ersten 8 Stdn. wird alle  $\frac{1}{2}$  Stunde gehörig umgeschüttelt, dann ruhig stehen gelassen. Nach 24 Stdn. werden 50 ccm abfiltriert, eingedampft und bei 110° bis zum konstanten Gewicht eingetrocknet.

5. **Kaltwasserextrakt.**<sup>1</sup> 4 g Gewürzpulver werden in einem 200 ccm-Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen, das Kölbchen verkorkt, die ersten 8 Stdn. alle  $\frac{1}{2}$  Stdn. geschüttelt und dann 16 Stdn. ruhig stehen gelassen, dann werden 50 ccm abfiltriert, eingedampft und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

6. **Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen.**<sup>2</sup> 4 g Gewürzpulver werden mit Äther extrahiert und auf einem Filter mit 150 ccm 10 proz. Alkohol gewaschen. Der Rückstand wird in einen  $\frac{1}{2}$  Literkolben gebracht, mit 200 ccm Wasser übergossen, mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.125) versetzt und im Wasserbade 3 Stdn. invertiert. Nach dem Erkalten wird fast neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt, filtriert und in dem Filtrate die Zuckerbestimmung nach Allihn ausgeführt.

7. **Bestimmung der Holzfaser** (nach Henneberg und Stohmann, sog. Weender-Verfahren; Modifikation von Fr. Holdefleiss).<sup>3</sup> In den engen, konisch auslaufenden Hals eines birnenförmigen Gefäßes von etwa 250—280 ccm Inhalt bringt man ein Büschel ausgeglühten, langfaserigen Asbest, den man mit dem Munde fest in die Spitze ansaugt; in dieses Gefäß werden 3 g der lufttrocknen Substanz eingefüllt und 200 ccm einer kochenden Flüssigkeit darauf gegossen, die 50 ccm einer 5 proz. 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 kochend-heiße 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 1.25 proz. Kalilauge gekocht und dann wieder mit heißem Wasser zweimal nachgewaschen. Schließlich wird der Birnenrückstand zwei- bis dreimal mit Alkohol und Äther gewaschen und in der Birne getrocknet. Die trockne

<sup>1</sup> Nach A. L. Winton, A. W. Ogden u. W. L. Mitchell l. c. — <sup>2</sup> Nach A. L. Winton, A. W. Ogden u. W. L. Mitchell l. c. — <sup>3</sup> Landw. Jahrb. 1877. Suppl.-Heft 103.

*Konzentrations-  
P. 477  
Grosch. Dingl.*

Masse bringt man dann in eine Platinschale, trocknet nochmals bei 100 bis 105°, läßt erkalten und wägt. Hierauf wird geglüht, erkalten gelassen und wieder gewogen. Die Differenz (1. Wägung — 2. Wägung) ergibt das Gewicht der Holzfaser in 3 g.

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.

Fetteiche 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 g Malz werden mit 1 Liter Wasser ausgezogen; vom Filtrat 300 ccm mit 30 g Substanz, die mit 400 ccm Wasser vorher zu Kleister verkocht war, bei 60° C. bis zum Verschwinden der Stärke digeriert und vom Rückstand ein aliquoter Teil weiter mit Schwefelsäure und Kalilauge wie oben behandelt).

Winton, Ogden u. Mitchell behandeln den bei der Bestimmung des Ätherextraktes verbleibenden Rückstand nacheinander mit 1.25 proz. Schwefelsäure und 1.25 proz. Natronlauge.

8. **Bestimmung der Stärke.** Um die Bestandteile der Gewürze, welche nicht Stärke sind, aber durch Inversion Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen liefern, somit Stärke vortäuschen, möglichst unschädlich zu machen, verfährt E. v. Raumer<sup>1</sup> wie folgt: 5 g Gewürz werden mit 200 ccm destilliertem Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht (Verkleisterung der Stärke); die Masse wird auf 65° abgekühlt, mit einer entsprechenden Menge (0.05—0.1 g) reiner, zuckerfreier Diastase-Lösung nach Lintner (siehe S. 123) versetzt und 4—5 Stdn. 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 Filtrate wird durch Zusatz von konz. Lösung von doppeltkohlensaurem Kali das Blei gefällt, auf 250 ccm wieder aufgefüllt und 200 ccm abfiltriert; das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, 20 ccm einer 25 proz. Salzsäure (spez. Gew. = 1.124) zugegeben, und  $2\frac{1}{2}$  Stdn. am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt. Auf diese Weise ist alle vorhandene Stärke invertiert, alle färbenden und sonstwie hinderlichen Substanzen sind beseitigt. Zuckerbestimmung in bekannter Weise.<sup>2</sup> Vergl. S. 123.

9. **Bestimmung des Stickstoffs.** Nach Kjeldahl. *(Anschütteln mit 1.25 proz. Natronlauge)*

Bei der Stickstoffbestimmung im Pfeffer verwenden Winton, Ogden und Mitchell zum Aufschließen nach J. W. Gunning und C. Arnold<sup>3</sup>  $(40 \text{ g H}_2\text{SO}_4 + 20 \text{ K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ g HgO} + 1 \text{ g CuSO}_4)$  *(20 ccm H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 10 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zusehen)*

<sup>1</sup> Ztschr. angew. Chem. 1893, 455. — <sup>2</sup> Andere Methoden siehe König: Die Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 231. — <sup>3</sup> Ztschr. anal. Chem. 1892, 31, 525.

10. **Bestimmung der Gerbsäure.** Nach der Indigomethode. Siehe bei „Wein“.

### Berurteilung.

Bei der Beurteilung gemahlener Gewürze empfiehlt es sich, den Ausdruck „reine Ware“ tunlichst zu vermeiden und nur von „marktfähiger Ware“ zu sprechen; denn bei der Herstellung der gemahlene Gewürze lassen sich geringe Beimengungen von Staub, von Stengel- und Stielresten bei Früchten und Samen, von fremden Stärkekörnern, Sand usw. nicht vermeiden.

Beimengungen, die sich aus der Gewinnungsweise ergeben, sind nicht zu beanstanden, solange ihre Mengen ein gewisses Maß (siehe bei den einzelnen Gewürzen) nicht überschreiten.

Geringe Beimengungen einzelner Stärkekörner des verschiedenartigsten Ursprungs bei den gemahlene Gewürzen beeinträchtigen noch nicht die Marktfähigkeit der betreffenden Ware. Safran, dem vereinzelte Gewebelemente 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 usw.) ergeben hat.

Schimmelige, mit Pilzfäden durchwachsene oder sonst verdorbene Gewürze sind zu beanstanden.

Bei der Beurteilung und Feststellung des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche)<sup>1</sup> sind die Lagerungs- und Aufbewahrungsverhältnisse der Gewürze in dem Groß- sowie Kleinbetriebe zu berücksichtigen, welche durch Temperatursteigerungen, vorhandene Feuchtigkeit und dgl. mehr oder weniger beeinflußt werden; nicht minder verdienen Beachtung die Form, in welcher die Rohgewürze in Europa vielfach eintreffen, die durch den Versand, auch Zubereitung der gemahlene Gewürze bedingten zufälligen Beimengungen, welche sich kaum vor dem Mahlen vollkommen beseitigen lassen. Infolgedessen hat der Sachverständige die höchsten Grenzzahlen von Fall zu Fall zu verwerten und ist wohl berechtigt, eine vorliegende Überschreitung dieser Zahlen nach aufwärts, wenn dieselbe sich in den Grenzen von 0.1—0.3 bewegt, nicht sofort als absichtliche Fälschung zu deuten.

Die bei den einzelnen Gewürzen angeführten Maximalzahlen für den Aschegehalt beziehen sich auf lufttrockne Ware. *Herabsetzung I. P. 55.*

<sup>1</sup> Nach den Vereinb. II, 54.

Auch bei der Beurteilung von Resten längere Zeit aufbewahrter Gewürze ist Vorsicht geboten. Vergl. bei „Probeentnahme“.

Über die Beurteilung der Gewürzfälschungen vom hygienischen Standpunkte aus sagt K. B. Lehmann: „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, Bleichchromat, brandige Getreidekörner jetzt schon als Beispiele angeführt werden können. Endlich ist es ekelhaft, statt reiner Gewürze Schmutz aller Art zu genießen.“

Auf den Ankauf gemahlener Gewürze sollte man soviel wie möglich verzichten.

Siehe noch: Codex alimentarius austriacus. — Schweizerisches Lebensmittelbuch. — H. Woynar: Gewürze des Kleinhandels. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892. 6, 227. — T. F. Hanausek: Universalgewürze. Chem.-Ztg. 1893. 17, 653. — C. Hartwich: Aus der Geschichte der Gewürze. Apoth.-Ztg. 1894, 401. 415. 439. — Ed. Späth: Fälschungsrezepte. Forschungsber. 1896. 3, 308.

Über die Zusammensetzung einiger Gewürze siehe: Th. Arnst und F. Hart, Ztschr. angew. Chem. 1893, 136. — A. L. Winton, A. W. Ogden u. W. L. Mitchell, 22. Annual Report of the Connecticut Agricultural Experm. Station for 1898. 2, 184 und 23. Ann. Rep. for 1899; Z. U. N. 1899. 2, 939; 1900. 3, 555. — Balland: Gewürze aus den französ. Kolonien. Journ. Pharm. Chim. 1903. [6] 18, 248. 294.

Über Grenzzahlen für den Aschengehalt siehe: A. Forster, Ztschr. öff. Chem. 1898. 4, 626; A. Rau, R. Kayser, das. 1899. 5, 22; ferner T. F. Hanausek, Chem.-Ztg. 1898. 22, 975; 1899. 23, 476; F. Dietze, Pharm. Ztg. 1890. 43, 933. — A. E. Leach: Normen f. d. Gewürze in d. Vereinigten Staaten v. Nordamerika. 35. Jahresber. d. Ges.-Amtes v. Massachusetts, Boston 1904, 497; Z. U. N. 1905. 9, 694. — H. W. Wiley, U. S. Departm. of Agric. Bureau of Chemistry, Zirkular Nr. 18; Z. U. N. 1906. 11, 361.

Allgemeines über Gewürze siehe: A. L. Winton: Die Anatomie der Früchte von *Cocos nucifera* (Verwendung der Kokosnußschalen zur Gewürzfälschung. Americ. Journ. Science. 1901. 12, 265; Z. U. N. 1902. 5, 372. — A. Beythien, Z. U. N. 1903. 6, 957 (Wert der Deklaration).

### Spezielle Untersuchung einiger Gewürze

(in alphabetischer Anordnung).

#### 1. Anis.

Die getrockneten Spaltfrüchte von *Pimpinella Anisum* L., einer Umbellifere.

Die Handelsware ist mit Doldenstielen und anderen Teilen der Anispflanze mehr oder weniger, mit Staub, Erde, Ton usw. vielfach stark

verunreinigt. Mehrmals ist eine Beimischung der giftigen Früchte des Schierlings (*Conium maculatum* L.) beobachtet worden.<sup>1</sup>

Die Anisfrüchte sind graugrüne, behaarte, länglich-eiförmige oder birnförmige, 3—5 mm lange Spaltfrüchte, die meist nicht in die Teilfrüchtchen zerfallen. Jedes Teilfrüchtchen hat fünf zarte Rippen, die etwas heller gefärbt sind, wie die vier flachen, Ölstriemen enthaltenden Tälchen; auch in den Rippen finden sich Ölstriemen.

Die Coniumfrüchte sind breit eiförmig, 2—3 mm lang, braungrün, an der Oberfläche kahl, leicht in die Teilfrüchtchen zerfallend; die Teilfrüchte haben fünf wellenrandige oder gekerbte, scharf vorspringende hellbräunliche Rippen, zwischen denen sich die striemenlosen braungrünen Tälchen befinden.<sup>2</sup> Die Früchte sind geruchlos und von widrigem Geschmacke.

Wenn man bei Anwesenheit größerer Mengen von Schierlingsfrüchten die Probe mit Kalilauge befeuchtet, tritt der charakteristische Geruch nach Mäuseharn auf (Coniin).

Beurteilung: Anis muß aus den unversehrten, ihres ätherischen Öles weder ganz noch teilweise beraubten Anisfrüchten bestehen und einen kräftigen Geruch und Geschmack zeigen.

Der Gehalt des Anis an ätherischem Öl beträgt 2—3%; der Aschengehalt darf 10%, der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem 2.5% nicht übersteigen.

## 2. Cardamomen.

Die Früchte verschiedener Pflanzen aus der Familie der Zingiberaceen; sämtliche stellen dreifächerige, mit zarten Scheidewänden versehene Kapseln vor, in denen zahlreiche, in jedem Fache in zwei Reihen geordnete, scharfkantige, kleine, von einem häutigen Samenmantel umgebene Samen enthalten sind.

Im Handel finden sich hauptsächlich die sog. kleinen Cardamomen oder Malabar-Cardamomen von *Elettaria Cardamomum* White und Maton, sowie die langen oder Ceylon-Cardamomen von *Elettaria major* Smith.

Die Früchte der Malabar-Cardamomen sind eiförmig oder länglich, stumpf dreikantig, 1—2 cm lang, strohgelb bis gelbbraun; jedes Fach ist fünfsamig.

Die Früchte der Ceylon-Cardamomen sind bis 4 cm lang, ziemlich scharf dreikantig, länglich, oft sichelförmig gekrümmt, vielfach gestielt und von graubrauner Farbe; jedes Fach ist vielsamig. Die Samen sind weniger aromatisch wie die der Malabar-Cardamomen.

Als Verfälschungen sind hier zu nennen die runden Cardamomen von *Amomum Cardamomum* L. und die großen Cardamomen von verschiedenen *Amomum*-Arten; die Samen dieser Arten schmecken kampferartig.

<sup>1</sup> Pharm. Ctrh. 1886. 37, 650; 1887. 38, 308. — <sup>2</sup> A. Volkart, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1897, 314.

Als Verfälschungen des gepulverten Cardamomens kommen hauptsächlich in Betracht Beimengungen von Fruchtschalen, die kein oder nur sehr wenig ätherisches Öl enthalten, ferner Beimengungen von Getreide- oder Leguminosenmehlen, sowie von entöltem Samenpulver.<sup>1</sup>

Fruchtschalenzusätze werden an dem großzelligen, schlaffen, farblosen Parenchym mit eingeschlossenen gelben bis braunen Harzklumpen erkannt. Die Oberhaut der Fruchtschale des Ceylon-Cardamomen verrät sich auch durch einzellige, dickwandige Haare. Auch eine Bestimmung der Rohfaser kann zur Erkennung beigemengter Fruchtschalen dienen. Die Schalen enthalten etwa 30% Rohfaser.

Malabar-Cardamomen enthalten 4—8, Ceylon-Cardamomen 4—6% ätherisches Öl.

Beurteilung: Gemahlene Cardamomen dürfen nur aus den Samen hergestellt sein; sie müssen einen angenehmen, scharf aromatischen Geschmack und Geruch haben.

Der Gehalt an ätherischem Öl betrage nicht unter 3%.

Der Zusatz von Fruchtschalen zu der gepulverten Ware ist nur unter deutlicher Deklaration zulässig.

Als höchste Grenzzahlen für den Gehalt an Mineralbestandteilen, auf lufttrockne Ware berechnet, haben zu gelten 1% Asche und 4% in 10proz. Salzsäure unlösliche Asche.

Siehe noch: A. Schad: Entwicklungsgeschichtl. Unters. üb. die Malabar-Cardamomen. Inaug.-Diss. Bern. 1897. — A. Tschirch: Über Cardamomen. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1897. 35, 481. — W. Busse: Über eine neue Cardamomenart aus Kamerun. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1898. 14, 139. — R. C. Cowley u. J. P. Catford, Pharm. Journ. 1901 [4]. 13, 141. — C. Hartwich u. J. Swanlund: Über Cardamomen von Colombo, das Rhizom von Zingiber Mioga und Galanga major. Ber. deutsch. Pharm. Ges. 1903. 13, 141. — R. Thamm, Z. U. N. 1906. 12, 168.

### 3. Fenchel.

Die getrockneten reifen Spaltfrüchte von *Foeniculum capillaceum* Gilb. in zahlreichen Sorten von kultivierten wie auch von wildgewachsenen Pflanzen. Die Früchte sind an der Oberfläche glatt und kahl, grün oder bräunlich mit strohgelben Rippen. Der deutsche Fenchel ist 6 bis 10 mm, der römische bis zu 12 mm, der galizische 4—5 mm, der macedonische 6—8 mm lang. Die besseren, von Fruchstielen fast freien Sorten heißen Kammfenchel, die geringeren, in denen reichlich Fruchtsiele vorhanden sind, Strohfenichel.

Fenchel enthält 3—6% ätherisches Öl.

Die ganzen Fenchel Früchte werden, wie überhaupt die ganzen Umbelliferen-Gewürzfrüchte, häufig mit von ihrem ätherischen Öle befreiten und dann oft noch künstlich aufgefärbten Früchten vermischt.

<sup>1</sup> Vergl. B. Niederstadt, Chem.-Ztg. 1897. 21, 831. — P. Soltsien, Pharm. Ztg. 1892, 373 (Beimischung von 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Die Färbung geschieht, um den durch Destillation vom ätherischen Öle befreiten, braun gewordenen, entwerteten Früchten wieder eine schöne Farbe zu geben oder unansehnlicher, durch Feuchtigkeit dunkel gewordener oder gebliebener Ware das bevorzugte grüne Aussehen wieder zu geben, sie vollwertig erscheinen zu lassen.

Ausgeführt wird die Färbung, indem der etwas angefeuchtete und wieder lufttrocken gewordene Fenchel mit dem betreffenden Farbstoffe durchgeschaufelt wird, event. unter Zusatz von etwas Fett.

Als Farbstoffe werden verwendet: Schüttgelb, ein durch Fällung mit Alaun und Kreide oder Barytsalzen gewonnener gelber Farbstoff der Gelbbeeren und Quercitronrinde, Chromgelb; auch grüner Eisenocker ist nachgewiesen.

Vergl. A. Hilger, Chem.-Ztg. 1897. 21, 832. — Neumann-Wender, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1897. 11, 369; Österr. Chem.-Ztg. 1899. 2, 588. — Gg. Gregor, Österr. Chem.-Ztg. 1899. 2, 638.

Untersuchung: Zum Nachweise entölter Samen schüttelt man in einem Reagensglase 3—5 ccm Fenchel mit dem drei- bis vierfachen Volumen 96 proz. Alkohol und läßt kurze Zeit stehen. Extrahierte Samen färben sich, besonders auffallend in den Tälchen, dunkel bis schwarz; reine Samen behalten ihre natürliche Farbe: außerdem ist der überstehende Alkohol je nach der Größe der Beimischung extrahierter Ware stark grün bis blaßgrün gefärbt (von Chlorophyll).

Bei reinem Fenchelsamen erscheinen die Ölstriemen der Tälchen bei Betrachtung mit der Lupe schillernd, lichtbrechend, die Tälchen der extrahierten Samen sind schwarz. Die Rippen der extrahierten Samen sind infolge der Behandlung mit Wasserdämpfen mehr oder weniger verschwommen.

Siehe ferner: A. Juckenack und R. Sendtner: Zur Untersuchung und Charakteristik der Fenchelsamen des Handels. Z. U. N. 1899. 2, 69 u. 329.

Zum Nachweise von Schüttgelb und Chromgelb gibt H. Röttger etwa 20 g des Fenchels in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt, bedeckt dies mit einem Uhrglase, dreht das Becherglas um und schüttelt kräftig. Der in dem Fenchel enthaltene Staub und der Farbstoff sammeln sich auf dem Uhrglase und dem umgebogenen Rande des Becherglases. Man dreht das Becherglas langsam wieder in seine richtige Stellung, hebt das mit Staub bedeckte Uhrglas ab, sammelt den Staub, bringt ihn in ein Reagensrohr und übergießt mit etwa 1 ccm Eisessig. Man erhitzt bzw. kocht etwa  $\frac{1}{2}$  Minute und filtriert durch ein kleines Filter in ein zweites Reagensrohr. Lag Chromgelb vor, so ist der Rückstand gelb gefärbt und anderweitig zu prüfen (Behandlung mit KOH, Übersättigen mit HCl und Prüfung auf Pb und Cr). — Zu dem obigen Filtrate gibt man ein oder zwei Tropfen konz.  $H_2SO_4$ . War Schüttgelb vorhanden, so ist der Quercetinfarbstoff in dem Eisessig gelöst und die fast farblose Lösung gibt mit Schwefelsäure eine goldgelbe Färbung von Quercetinschwefelsäure.

Zur Isolierung von Chromgelb kann man auch den ganzen Fenchel mit warmer Salpetersäure behandeln, die Lösung eindampfen, mit kohlen-saurem Natron und Salpeter schmelzen usw.

Beurteilung: Fenchel muß aus den unverletzten, ihres ätherischen Öles nicht beraubten Fenchel Früchten bestehen; er muß den charakteristischen Geruch und Geschmack deutlich erkennen lassen und darf Fruchtstiele in größerer Menge nicht enthalten.

Der Aschengehalt betrage in max. 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der an in Salzsäure Unlöslichem in max. 2.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Entölter, ebenso künstlich gefärbter Fenchel ist als verfälscht zu beanstanden.

#### 4. Gewürznelken.

Unter Gewürznelken versteht man die vollkommen entwickelten, getrockneten und von ihrem ätherischen Öl noch nicht befreiten Blütenknospen von *Caryophyllus aromaticus* L. (Myrtaceae).

Neben Seychellen-Nelken kommen im deutschen Handel hauptsächlich Sansibarnelken vor.

Der Gehalt der Nelken an ätherischem Öl (hauptsächlich Eugenol, Nelkensäure) beträgt gewöhnlich 15—20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, soll aber auch bis 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> steigen können; Nelkenstiele (die Verzweigungen des Blütenstengels) enthalten 5—6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ätherisches Öl.

Verfälschungen. Dieselben bestehen in Unterschiebungen und Zusätzen von entölten Nelken, ferner in Beimengungen von Nelkenstielen, Kakaoschalen, Sandelholz, Piment, Mutternelken (getrocknete Früchte des Gewürznelkenbaumes), Mehlen von Getreide und Leguminosen, Brotrinde, Eichenrinde, Curcumawurzel usw.

Mikroskopische Untersuchung. Das Nelkenpulver, welches braun und von kräftigem Geruch und Geschmack sein soll, kennzeichnet sich durch das kleinzellige Gewebe der Oberhaut, ein etwas radial gestrecktes Parenchym mit den in zwei bis drei Reihen angeordnet liegenden eirundlichen Ölbehältern, die an beiden Enden sich zuspitzenden Bastfasern und die Bündel enger Spiralgefäße. Stärke sowie sklerotische Elemente fehlen in ganz reinem Nelkenpulver vollständig; doch werden vereinzelte knorrige Bastzellen, parenchymatische Sklereiden und Treppengefäße (von einzelnen Bruchstücken der Stiele) nie fehlen. Die Parenchymzellen enthalten gelbbraune, mit Kalilauge sich goldgelb färbende Massen, sowie Kalkoxalatdrüsen. Das Gewebe der Nelken färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau (Gerbstoff). Bringt man zu ölhaltigen Schnitten konz. Kalilauge, so entsteht nelkensaures Kali (säulen- oder nadelförmige, farblose Kristalle, deren Entstehen man in kurzer Zeit unter dem Mikroskope beobachten kann).

Beigemengte Nelkenstiele verraten sich sofort durch ihre Steinzellen und Treppengefäße, Piment durch seine Steinzellen und charakteristischen Stärkekörner; Sandelholz fällt sofort durch seine Farbe auf; Mutternelken verraten sich durch die kernigen Steinzellen, die großen eiförmigen Stärkekörner mit kleinem Kern am breiten Ende.

Zur Prüfung auf den Gehalt an Nelkenstielen vergleicht man das Pulver mit einer aus ausgesuchten reinen Nelken unter Zusatz von 10% Stielen hergestellten, gemahlene Mischung.

Chemische Prüfung: Hier ist event. außer den gewöhnlichen Arbeiten noch eine Bestimmung des ätherischen Öles auszuführen.

Beurteilung. Ganze Nelken sollen unversehrt sein, aus Kelch und Köpfchen bestehen, tiefbraune Farbe besitzen und ihres ätherischen Öles nicht beraubt sein; beim Drücken mit dem Fingernagel soll sich ätherisches Öl aus dem Gewebe des Unterkelches ausscheiden.

Der Gehalt gemahlener Nelken an ätherischem Öl soll mindestens 10% betragen (nach d. Cod. alim. Austr. 15%). Nelkenpulver darf im Maxim. 8% Asche enthalten, wovon höchstens 1% in Salzsäure unlöslich sein darf. Der Gehalt an Nelkenstielen darf 10% nicht übersteigen; mit einem höheren Gehalt an Stielen geht ein niedriger Ölgehalt und meist ein höherer Gehalt an Aschenbestandteilen Hand in Hand.

Siehe noch: H. Röttger: Die Gewürznelken, ihre Verfälschung und Beurteilung. Ber. üb. d. 11. Vers. d. fr. Vereinigung bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Regensburg 1892, 66. — Th. Waage: Caryophylli (extrah. Nelken, Kunstnelken). Ber. d. pharm. Ges. 1893, 3, 157. — H. Krämer: Prüfung v. Gewürznelken. Apoth.-Ztg. 1894, 870. — Schimmel & Co., Bericht 1895. Über Nelkenöl. — Notizbl. d. bot. Gartens usw. in Berlin 1897, 1, 275; Chem.-Ztg. 1897, 21, Rep. 229 (Gewürznelkenbau auf Sansibar). — A. Mac Gill (Analyse von Nelkenproben), Analyst 1901, 26, 123; Z. U. N. 1901, 4, 783. — R. Thamm, Z. U. N. 1906, 12, 168.

### 5. Ingwer.

Die Wurzelstöcke, Rhizome von *Zingiber officinale* Roscoe.

Man unterscheidet den gewaschenen, abgebrühten und getrockneten, ungeschälten, den vor dem Trocknen mehr oder weniger von der äußeren Korkschiicht befreien, geschälten, und den durch Chlor oder schweflige Säure gebleichten und dann gekalkten, gebleichten Ingwer.<sup>1</sup>

Bei uns kommen vorwiegend in den Handel der halbgeschälte Bengal-Ingwer und der geschälte, gekalkte Jamaika-Ingwer.

Verfälschungen des Ingwerpulvers. Mehl, Curcuma, Mandelkleie, Lein- und Rapskuchen, Olivenkerne, extrahierter Ingwer.

Mikroskopie. Kennzeichnend sind die charakteristischen Stärkekörner, mit gelbem ätherischem Öl oder braunem Harz gefüllte Zellen, Bruchstücke von Treppen- und Netzgefäßen.

Chemie. Lufttrockner Ingwer enthält 2–5%, durchschnittlich 2% ätherisches Öl.<sup>2</sup> — Der Aschengehalt soll 8%, der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem 3% nicht übersteigen. Extrahierter Ingwer wird erkannt an erniedrigtem Gehalt an Gesamtasche und besonders an wasser-

<sup>1</sup> Vergl. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892, 7, 351; Hilgers Vierteljahrsschr. 1892, 7, 278 (Ingwerkultur in Westindien). — A. H. Allen (Ingwer mit 8% Gips), Anal. 1894, 19, 218; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894, 9, 517. — <sup>2</sup> Über das Sesquiterpen des Ingweröles siehe H. v. Soden u. W. Rojahn, Pharm.-Ztg. 1900, 45, 414; Z. U. N. 1901, 4, 511.

löslichen Aschenbestandteilen; echter Ingwer enthält meist 2—3% wasserlöslicher Asche.

Ingwer-Analysen siehe: E. H. Gane, Pharm. Ztg. 1892. **37**, 282. — E. G. Clayton, Anal. 1899. **24**, 122. — A. H. Bennet, Pharm. Journ. 1901. [4]. **12**, 522. — Über extrahierten Ingwer siehe: Dyer u. Gilbard, Chem.-Ztg. 1893. **17**, 838. — A. H. Allen und C. G. Moor, Anal. 1894. **19**, 124; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. **9**, 347. — Th. P. Blunt, Analyst 1896. **21**, 249. — Liverseege, Pharm. Journ. 1896. **57**, 112; Bekurts Jahresber. 1896, 117 u. 118. — E. J. Bevan, B. Dyer u. O. Hehner, Analyst 1899. **24**, 169.

Der sog. gelbe Ingwer ist Curcuma, Gilbwurz, das Rhizom von *Curcuma longa* L. (Zingiberaceae).

Siehe noch besonders: Joh. Buchwald: Ingwer. Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1899. **15**, 229.

#### 6. Koriander.

Die getrockneten Spaltfrüchte von *Coriandrum sativum* L. (Umbelliferae). Dieselben enthalten 0.1—1.0% ätherisches Öl. Der Aschengehalt soll 7% nicht überschreiten, der Sandgehalt nicht über 2% betragen.

Siehe noch: E. Perrot: Über die Anatomie der Korianderfrucht. Bull. Sciences Pharmacol. 1901. **3**, 385.

#### 7. Kümmel.

Die getrockneten Spaltfrüchte von *Carum Carvi* L. (Umbelliferae).

Da die Früchte sehr leicht in ihre zwei Teilfrüchtchen zerfallen, besteht die Handelsware gewöhnlich nur aus letzteren; diese sind ca. 5 mm lang, glatt, kahl, meist sichelförmig gebogen. Der Gehalt an ätherischem Öl beträgt 4—7%.

Als Verfälschung ist die Beimischung von bereits extrahiertem Kümmel anzuführen; die extrahierten Früchte sind an ihrer dunklen Farbe leicht erkennbar.

Marktfähiger Kümmel muß aus den unverletzten, ihres ätherischen Öles nicht beraubten Früchten bestehen und den charakteristischen Geruch und Geschmack erkennen lassen.

Der Aschengehalt betrage höchstens 8%, der in 10 proz. Salzsäure unlösliche Anteil der Asche höchstens 2%.

Unter **Mutterkümmel**, römischem Kümmel versteht man die getrockneten reifen Spaltfrüchte von *Cuminum cyminum* L.

Siehe noch: R. Dyer u. H. Gilbard: Über ausgezogenen Kümmel. The Anal. 1886. **21**, 245; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 501.

#### 8. Macis (Muskatblüte).

Der getrocknete Samenmantel (arillus) der Muskatnuß, *Myristica fragrans*.

Die Frucht des Muskatbaumes ist eine der Aprikose ähnliche, einsamige Steinfrucht mit fleischigem Perikarp, das sich durch Aufreißen

an der Bauch- und Rückennaht zweiklappig öffnet. Der Samen mit der sehr harten, 1—2 mm dicken Samenschale ist von einer dunkelroten, fleischigen, zweig- und lappenartig zerschlitzten Umhüllung, dem Samenmantel, arillus, umgeben. Dieser Samenmantel wird zur Zeit der Reife nach Beseitigung des Fruchtfleisches vorsichtig abgelöst und gibt getrocknet die sog. Macis des Handels. Die von ihm befreiten Samen werden dann über Holzfeuer getrocknet, bis sich der Samenkern von der Samenschale losgelöst hat (klappert), darauf die Schale zerschlagen und die freigewordenen Kerne (Muskatnüsse) eine Zeitlang in einen aus Seewasser und Kalk bereiteten Brei gelegt und nun in gut ventilierten Räumen in 2—3 Wochen getrocknet.

Im deutschen Handel findet sich vorwiegend die von den Bandainseln stammende Bandamacis, in neuerer Zeit unter dem Namen Papuamacis, Makassarmacis oder Macisschalen der weniger aromatische Samenmantel von *Myr. argentea*.

Unter Bombaymacis oder wilder Macis versteht man den zur Verfälschung der Bandamacis dienenden völlig geschmack- und geruchlosen Arillus von *Myr. malabarica* Lam.

**Verfälschungen.** Als solche sind anzuführen die Zusätze von Mehl, gemahlenem Zwieback, Curcuma, Zucker, Palmkernmehl, Mohnkuchen, gefärbten Olivenkernen, Muskatnußpulver und besonders der Zusatz des Pulvers der wilden Bombaymacis.

**Mikroskopische Untersuchung.** Gepulverte Macis ist charakterisiert durch die gelblichen oder rötlichen Stückchen parenchymatischen Grundgewebes, dessen Zellen von in Fett eingebetteten, mit Jod sich rotbraun bis violettrot färbenden Amylodextrinkörperchen erfüllt sind, ferner durch die kugelig, glänzenden Ölbehälter; es finden sich auch Fragmente der Gefäßbündel, Epidermisteile, oft auch bräunlich gefärbte Teile der Samenschalenepidermis. Echte Stärke ist nicht vorhanden.

Im Pulver der Papuamacis, das sehr dunkel erscheint, treten die holzigen Teile der Samenschale in größerer Menge auf.

Bombaymacis fällt auf durch die zahlreicheren großen Sekretzellen, die mit einem gelben in Alkohol, Laugen und Säuren löslichen Inhalte gefüllt sind, der durch Alkalien orangerot gefärbt wird.

Vergl. T. F. Hanusek, Rev. intern. fals. 1887. 1, 23; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 2, 377.

Muskatnußpulver ist durch seine dünnwandigen, Fett, Eiweißkörper und Stärke enthaltenden Endospermzellen gekennzeichnet. Zwischen den Endospermfragmenten findet man auch solche des rotbraunen Perisperms, selten Gefäßbündelreste; in dem Primärperisperm sind Kristalle bemerkbar.

**Chemisches Verhalten.** Echte Macis enthält bis 24% Fett, dessen Schmelzpunkt 25—26°, dessen Jodzahl 77—80 und dessen Verseifungs-

zahl 170—178 beträgt;<sup>1</sup> ätherisches Öl ist 4—15% vorhanden. Bombaymacis enthält bis ca. 50% Fett mit der Jodzahl 50—53 und Verseifungszahl 189—191; der Gehalt an ätherischem Öl beträgt 3—4%.

P. Soltsien<sup>2</sup> gründet auf die großen Differenzen im Extraktgehalte der Macisorten eine Methode des Nachweises von Bombaymacis. Der Petrolätherextrakt reiner Macis soll nicht über 5.5% betragen.

Zur chemischen Prüfung des Macispulvers auf eine Beimischung von Bombaymacis übergießt man 3 g Macispulver mit 30 ccm absolutem Alkohol, läßt die Mischung unter öfterem Schütteln einen Tag stehen und filtriert sodann ohne Auswaschen oder Ergänzung des Filtrates.

1. 1 ccm dieses alkoholischen Auszuges wird im Reagensglase mit der dreifachen Menge Wasser gemischt und die Mischung nach Zusatz von 1 ccm einer 1 proz. Kaliumchromatlösung bis eben zum Sieden erhitzt. War die Probe rein, so bleibt die milchige Flüssigkeit rein gelb (bei Gegenwart von Curcuma wird sie rotgelb), liegt ein Zusatz von Bombaymacis vor, so wird die Flüssigkeit lehmig-ockerfarben bis sattbraun.

Vergl. R. Hefelmann, Pharm. Ztg. 1891. 36, 122. — Th. Waage, Pharm. Ctrlb. 1892. 33, 372 u. 1893. 34, 131. — P. Soltsien, Ztschr. öf. Chem. 1897, 253.

2. Man versetzt 1 ccm des alkoholischen Auszuges mit der dreifachen Menge Wasser, fügt einige Tropfen Ammoniak zu und schüttelt stark um. Reine Macis liefert eine rosagefärbte Flüssigkeit mit schwach gelblichem Tone, schon 2.5% Bombaymacis färben tieforange, 5% gelbbrot.

Die Chromatprobe hält sich mehrere Tage, die Ammoniakprobe etwa 5 Min.

3. Mit dem Macisauszuge (30 Min. lang) getränkte und getrocknete Filtrierpapierstreifen werden schnell in zum Sieden erhitztes gesättigtes Barytwasser getaucht und dann sofort auf reinem Filtrierpapier zum Trocknen ausgebreitet. Die völlig trocknen Streifen sind bei reiner Macis, wie bei Papuamacis bräunlich gelb, bei Bombaymacis ziegelrot gefärbt. Beim Betupfen der mit Barytwasser behandelten trocknen Streifen mit verdünnter  $H_2SO_4$  tritt Gelbfärbung ein.

Die Streifen halten sich jahrelang.

Bei vorstehenden Proben sind stets Vergleichsreaktionen anzustellen. Vergl. P. Schindler, Ztschr. öf. Chem. 1902. 8, 152, 288.

Bei Anwesenheit von Curcuma zeigt der obige alkoholische Auszug grünliche Fluoreszenz; zieht man den mit dem alkoholischen Auszuge getränkten, schwach getrockneten Papierstreifen durch kaltgesättigte wäßrige Borsäurelösung, so färbt sich derselbe rotbraun. Betupfen mit KOH gibt einen blauen Ring (bei Gegenwart von Bombaymacis einen roten). Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. 6, 38.

<sup>1</sup> R. Frühling u. J. Schulz, Chem.-Ztg. 1886. 10, 525. — Ed. Späth, Forschungsber. 1895. 2, 148. — F. Held u. A. Hilger, Forschungsber. 1894. 1, 136. — <sup>2</sup> Ztschr. öf. Chem. 1897, 253. — 4. Ber. d. hyg. Inst. Hamburg 1900—1902, 55; Z. U. N. 1904. 7, 566.

Reine Macis enthält höchstens 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 0.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in HCl unlösliche Bestandteile.

Eine stattgefunden Entziehung von flüchtigem Öl und Fett ist durch Bestimmung des flüchtigen und fetten Öles nachzuweisen.

Nachweis von Zucker: Nach E. Späth durch Abscheiden mit Chloroform im Sedimentierglase oder durch kurzes Behandeln mit kaltem Wasser und Polarisation der entsprechend behandelten Lösung. Vergl. bei „Zimt“.

Siehe auch: W. Ludwig u. H. Haupt: Zucker als natürlicher Bestandteil der Macis. Z. U. N. 1904. 9, 200. — Ed. Späth: Der Nachweis von Zucker in Macis und Zimt. Z. U. N. 1906. 11, 447.

Siehe ferner: F. Held: Zur chemischen Charakteristik des Samenmantels der Myristicaarten, speziell der sog. Bombaymacis. Inaug.-Diss. Erlangen 1893. — K. Th. Hallström: Vergleichende anatom. Studien üb. d. Samen d. Myristicaceen u. ihre Arillen. Arch. f. Pharm. 1895. 233, 443. — W. Busse: Über Gewürze (III. Macis). Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1896. 12, 628. — Z. U. N. 1904. 7, 590.

#### 9. Muskatnüsse.

Die Samen des Muskatnußbaumes, *Myristica fragrans* Houtt. und die weniger aromatischen sog. langen Muskatnüsse, die Samen der *M. argentea* Warbg. — Dieselben kommen meist ungemahlen in den Handel, da sich nur minderwertige, verdorbene, insektenstichige Ware zu Pulver verarbeiten läßt.

Um die Nüsse vor Insektenfraß zu schützen, werden dieselben gekalkt (in Seewasser und Kalkbrei getaucht und dann getrocknet).

Vergl. A. Tschirch, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898. 36, 21.

Die echten Muskatnüsse enthalten 8—15<sup>0</sup>/<sub>0</sub> ätherisches Öl und im Mittel 34<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Fett (Muskatbutter), das durch Auspressen der erwärmten Nüsse gewonnen wird; die langen Nüsse enthalten gleichviel Fett, aber weniger ätherisches Öl. Der Aschengehalt der Muskatnüsse beträgt höchstens 3.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> mit 0.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in HCl Unlöslichem.

Als Substitutionen der Muskatnüsse kommen künstliche Muskatnüsse vor, die aus Leguminosenmehl, Bruchstücken von echten Muskatnüssen, Pulver von schlechten Nüssen, Ton usw. unter Zusatz von Muskatbutter hergestellt werden.<sup>1</sup>

Verdorbene, von Insekten angefressene, sowie künstliche Nüsse sind durch Betrachtung der gereinigten Oberfläche und der Schnittfläche leicht zu erkennen.

Siehe noch: O. Warburg: Die nutzbaren Muskatnüsse. Ber. d. pharm. Ges. 1892, 211. — W. Busse: Über Gewürze (II. Muskatnüsse). Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1895. 11, 390. — O. Warburg: Die Muskatnuß, ihre Geschichte, Botanik usw. Leipzig 1897; kurz referiert in Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. 12, 375. — A. Brachin: Die Reservekohlenhydrate der Muskatnuß u. der Macis. Journ. Pharm. Chim. 1903. [6] 18, 16; Z. U. N. 1904. 7, 566.

<sup>1</sup> J. Vonderplanken, Ann. Pharm. 1900. 6, 1; Chem.-Ztg. 1900. 24, Rep. 31. — F. Ranwez, Ann. Pharm. 1900. 6, 1 u. 139; Chem.-Ztg. 1900. 24, Rep. 31 u. 149.

## 10. Majoran.

Das getrocknete, blühende Kraut von *Origanum Majorana* L., das als zerschnittene (aus allen oberirdischen Teilen der Pflanze hergestellte) oder als abgerebelte (nur aus den blattartigen Organen bestehende, von den Stengeln und Zweigen größtenteils befreite) Ware oder als Pulver in den Handel kommt. Nach der Herkunft unterscheidet man deutschen und französischen (nur abgerebelten) Majoran.

Majoran enthält 0.7—0.9% ätherisches Öl. Der Aschengehalt ist verschieden, je nachdem die Ware aus der ganzen Pflanze oder aus den Blättern hergestellt ist. Geschnittener Majoran soll höchstens 12% Asche und 2.5% in HCl unlösliche Bestandteile, Blättermajoran höchstens 16% Asche und 3.0% in Salzsäure unlösliche Bestandteile enthalten.<sup>1</sup>

Vergl. G. Rupp, Ztschr. angew. Chemie 1892, 681. — Ed. Späth, Forschungsber. 1896. 3, 128.

## 11. Paprika (Spanischer Pfeffer, Cajennepfeffer).

Die getrockneten, reifen Beerenfrüchte mehrerer in Ungarn kultivierter *Capsicum*arten, bes. *Capsicum annum* L. und *Caps. longum* D. C. Als Cayennepfeffer kommen kleinfrüchtige *Capsicum*arten, *Capsicum fastigiatum* Bl., *C. minimum* u. a. in den Handel.

Das gewöhnliche Paprikapulver wird aus den ganzen Früchten samt dem Samen, häufig auch noch mit dem Kelche und Fruchtstiele, hergestellt, Rosenpaprika, die feinste, durch eine hellere Farbe und milderen Geschmack ausgezeichnete Sorte soll nur aus dem Perikarp, nach Beseitigung der Samen und Samenträger, bereitet werden.<sup>2</sup>

Die scharf schmeckende Substanz des Paprikas ist das von J. C. Tresh<sup>3</sup> isolierte Capsaicin ( $C_{18}H_{14}O_2$ ); dasselbe ist nicht in der ganzen Frucht verteilt, sondern nur in den Drüsenflecken der Fruchtscheidewände enthalten (A. Meyer).<sup>4</sup>

Über den roten Farbstoff des spanischen Pfeffers siehe bei H. Molisch l. c. 52.

Verfälschungen. Als solche wurden beobachtet: Mehle, Kleien, Gries, Sandelholz, Holz-, Curcuma-, Ölkuchenmehl, Ziegelmehl, Ocker, Mennige, Schwerspat (gefärbter), Chromrot,<sup>5</sup> Teerfarbstoffe (Sulfoazobenzol- $\beta$ -Naphthol u. a.).

Vergl. Béla von Bittó, Chem.-Ztg. 1892. 16, 1836.

<sup>1</sup> Die Deutschen Vereinbarungen (II, 55) gestatten für französischen Blättermajoran 17% Asche und 3.8% Sand. — <sup>2</sup> V. Vedrödi, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. 7, 385. — W. Szigeti, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902. 5, 1208; Z. U. N. 1903. 6, 463. — <sup>3</sup> Pharm. Journ. and Transactions (1876) Nr. 315, 51; Nr. 326, 259; Nr. 337, 473; Nr. 376, 186. — J. Mörbitz, Pharm. Ztschr. f. Rußland 1897; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. 12, 376. 534. — K. Micko, Z. U. N. 1898. 1, 818; 1899. 2, 411. — <sup>4</sup> Pharm. Ztg. 1899, 130. — vergl. Molisch l. c. 53; ferner Th. Papst, Arch. f. Pharm. 1892. 230, 108. — <sup>5</sup> Vergl. H. Král, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. 7, 339; Chem. Ztg. 1893. 17, 105.

Mikroskopisch wird gemahlener Paprika erkannt an den teils freien, teils in den Parenchym- und verkorkten Collenchymzellen der Fruchtwand eingeschlossenen orangegelben und roten Öltröpfen, die durch konz.  $H_2SO_4$  indigoblau gefärbt werden; ferner an den Collenchymzellen und den sklerotisierten Zellen der Innenepidermis der Fruchtwand und den mit vielfach wulstig verbogenen Wänden versehenen Oberhautzellen (Gekrösezellen) der Samenschale. Paprika enthält nur sehr wenig feinkörnige Stärke.

Dem sog. Cayennepfeffer fehlen die unter der äußeren Oberhaut liegenden Schichten verkorkter Zellen.<sup>1</sup>

Curcuma, Nadel- und Laubholz wird leicht erkannt werden.

Siehe noch: C. Hartwich: Üb. d. Epidermis d. Samenschale von *Capsicum*. Pharm. Post. 1894. 27, 609. — T. Ed. Wallis: Die Struktur von *Capsicum minimum*. Pharm. Journ. 1901. [4] 13, 552; Z. U. N. 1902. 5, 371. — A. Nestler (Die Frucht von *Capsicum annuum*), Z. U. N. 1906. 11, 661.

Chemische Zusammensetzung. Vergl. F. Stromer, Arch. f. Pharm. 1884. 222, 710. — Béla von Bittó, Landw. Versuchszt. 1893. 42, 369; 1896. 46, 309. — V. Vedrödi, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. 7, 385; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 373. — G. Gregor, Z. U. N. 1900. 3, 460. — W. C. R. Kynaston (Cayennepfeffer), Chem. Ctrbl. 1900. 71 (1), 828. — W. H. Lenton, Pharm. Journ. 1901. [4] 13, 558; Z. U. N. 1902. 5, 371. — A. Beythien, Z. U. N. 1902. 5, 858. — K. Windisch, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904. 7, 19 u. 1905. 8, 73; Z. U. N. 1904. 8, 521 u. 1905. 10, 701. — O. v. Czadek, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1905. 8, 560; Z. U. N. 1906. 11, 350. — R. Kržížan (Gefärbter Paprika), Z. U. N. 1906. 12, 223.

Beurteilung. Paprika, ganzer wie gemahlener, muß einen brennenden Geschmack besitzen; er darf nicht schon extrahiert oder künstlich aufgefärbt sein. Wurmstichige, einfarbig gewordene Früchte sind gleichfalls zu beanstanden. Die Asche soll rein weiß sein und 6.5% der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem 1% nicht übersteigen; vergl. hierzu G. Gregor l. c. Der alkoholische Extrakt soll mindestens 25% betragen.

## 12. Pfeffer.

Unter schwarzem Pfeffer verstehen wir die getrocknete unreife, unter weißem Pfeffer die getrocknete reife, von dem äußeren Teile ihrer Fruchtschale, dem Perikarp befreite Frucht von *Piper nigrum* L.<sup>2</sup> Der Pfeffer verdankt seinen scharfen Geschmack einem ätherischen Öle, dem nach Dumas die Formel  $C_{10}H_{16}$  zukommt und dem Piperin  $C_5H_{10}N.C_{12}H_{19}O_3$ , einer schwachen Base, welche durch Kochen mit Kalihydrat in piperinsaures Kali und Piperidin zerfällt. Je schwerer, härter und dunkler die Körner, desto wertvoller sind sie; schlechte, leichte Ware schwimmt auf Wasser, gute sinkt unter; der geringeren, leichten Sorte

<sup>1</sup> Siehe T. F. Hanausek: Zur Charakteristik des Cayennepfeffers. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. 7, 297. — Gyula Istvanffi, Botan. Ctrbl. 1893. 3, 468. — <sup>2</sup> Weißer Pfeffer wird auch durch Schälen des schwarzen Pfeffers hergestellt und zwar auf nassem Wege durch Aufweichen der Körner in Meer-, Süß- oder Kalkwasser und Abreiben der Schalen zwischen den Händen, oder auf trockenem Wege durch Abrollen mittels eigener Schälmaschinen.

sind außerdem oft die Abfälle von der Herstellung des weißen Pfeffers (Pfefferschalen, Sand usw.) beigemischt. Solche Sorten müssen vor dem Mahlen gesiebt werden.

Im deutschen Handel kommen vor: Malabar-, Tellichery-, Aleppi-, Singapore-, Penang- und Lampong-Pfeffer.

Verfälschungen des ganzen Pfeffers: Vor einigen Jahren wurden aus Ton, Mehlteig usw. geformte, mit Ruß usw. gefärbte künstliche Pfefferkörner in den Handel gebracht; in neuerer Zeit stellt man diese Produkte unter Zuhilfenahme von Rückständen der Olivenölbereitung usw. her.

Vergl. A. Bertschinger, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901. 39, 245; Z. U. N. 1901. 4, 782. — Über gefälschten weißen ganzen Pfeffer siehe: B. Fischer u. C. Grünhagen, Jahresber. des chem. Unters.-Amtes Breslau 1899/1900, 35. — E. Bertarelli, Atti della Societa Piemontese d'Igiene 1900/01. — Siro Grimaldi, Staz. sperim. agrar. Ital. 1901. 34, 705; Z. U. N. 1902. 5, 370. — J. Heckmann, Z. U. N. 1902. 5, 302. — Eug. Collin: Erviop, ein angebliches Pfeffersurrogat. Répert. Pharm. 1904. [3] 16, 289. 337; Z. U. N. 1905. 9, 695.

Verfälschung des gemahlene Pfeffers: Zusatz von Pfefferabfällen, Mehl von Cerealien und Leguminosen, geulvertem Brot, Sägemehl, Nußschalen, gepulverten und gefärbten Olivenkernen, Weinberkernen,<sup>1</sup> Ölkuchen von Palmkernen, Mohn, Erdnuß, Leinsamen und Raps, Wachholderbeeren, Paradieskörnern, Koriander, Anisfrüchten.<sup>2</sup> Auffärben mit schwarzer Erde oder Ruß.<sup>3</sup> Überziehen von weißem Pfeffer mit kohlen-saurem Kalk.<sup>4</sup>

**Mikroskopische Prüfung.** In dem Pulver des schwarzen Pfeffers sind besonders charakteristisch die zahlreichen mit kleinen polyedrischen Stärkekörnern, zuweilen auch mit gelben Öltropfen und Piperin erfüllten, scharfeckigen Perispermzellen, die zahlreichen kleinen, freien Stärkekörnchen, zwischen denen sich farblose, nadelförmige oder prismatische Piperinkristalle befinden, die stark verdickten, getüpfelten, gelbwandigen, mit braunem Inhalt erfüllten Steinzellen der Sklerenchym-(Hypoderm-) Schicht, braune Epidermisfragmente und Stücke der Samenschale, einseitig verdickte, blaßgelbe Steinzellen der inneren Steinzellschicht, Bündel enger Spiralgefäße.

Dem Pulver des weißen Pfeffers fehlen die Steinzellen des Hypoderms, die braunen Stücke der Oberhaut (Epidermis) und die äußeren Parenchymschichten des Mesokarps.

Dem Pfeffer beigemischte Mehle, auch extrahierter Ingwer, werden an den Stärkekörnern erkannt; Sägemehl verrät seine Anwesenheit durch die charakteristischen Tracheiden und Gefäße; auf Nußschalen deuten farblose Steinzellen; Olivenkerne haben gleichfalls farblose Steinzellen, das Fruchtfleisch der Olive färbt sich mit konz. Schwefel-

<sup>1</sup> V. Paolini, Staz. sperim. agrar. Ital. 1901. 34, 966; Z. U. N. 1903. 6, 462. — <sup>2</sup> T. F. Hanousek, Z. U. N. 1898. 1, 490. — <sup>3</sup> E. von Raumer u. Ed. Späth, Z. U. N. 1902. 5, 409. — <sup>4</sup> H. Kreis, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902. 40, 309.

säure dunkelorange;<sup>1</sup> 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; Wacholderbeeren<sup>2</sup> an den tafelförmigen Zellen der Oberhaut, dem dünnwandigen, großlückigen Parenchym der Fruchthaut wie an den langgestreckten, dickwandigen Zellen der Samenhaut; Paradieskörner, die Samen von *Amomum Meleguetta* Rosc., werden an den größeren Stärkemehl führenden Zellen erkannt, die mit ihren Längsseiten aneinander lagern und parallele, an den Enden meist zugespitzte Bündel bilden.

**Chemische Untersuchung.** Außer der Bestimmung der Asche und des in Salzsäure Unlöslichen sind event. zu bestimmen: die Menge der Rohfaser, d. i. des Restes an organischer Substanz, der übrig bleibt, wenn man 3 g feingepulverter Substanz event. nach dem Entfetten, nacheinander je  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 1.25 proz. Schwefelsäure und 1.25 proz. Kalilauge kocht (Weender-Verfahren), 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 g des Gewürzpulvers werden mit dem doppelten Gewichte 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 Soxhletschen Apparate mit Äther extrahiert und der ätherische Auszug verdunstet (Cazeneuve und Caillol).<sup>3</sup>

Nach den Deutschen Vereinbarungen werden 10—20 g Pfefferpulver mit starkem Alkohol vollständig ausgezogen, der Alkohol verdunstet, der Rückstand (Piperin und Harz) behufs Lösung des Harzes mit einer kalten Lösung von Natrium- oder Kaliumcarbonat behandelt und die Lösung filtriert; das ungelöst bleibende Piperin wird nochmals in Alkohol gelöst und nach Verdunsten des Lösungsmittels getrocknet und gewogen.

Das Harz kann aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und durch Lösen in Alkohol, Verdunsten des Alkohols und Trocknen annähernd quantitativ bestimmt werden.

Siehe auch die Methode von F. E. Bauer u. A. Hilger, *Forschungsber.* 1896. 3, 113; ferner T. Stevenson, *Analyst* 1887. 12, 144; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1887. 2, 536. — W. Johnstone (*Flüchtiges Alkaloid im Pfeffer*,

<sup>1</sup> Vergl. Martelli, *Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk.* 1895. 9, 205 (Anwendung von Phloroglucin). — <sup>2</sup> Vergl. Ed. Späth, *Forschungsber.* 1894. 1, 37. — <sup>3</sup> *Journ. de pharm. et de chim.* [4] 25, 421.

Piperidin?), Chem. News 1888. **58**, 235; Chem.-Ztg. 1889. **13**, Rep. 85. — Herlant, Journ. de pharm. d. Anvers 1895, 55; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 31. — R. Kayser (Flüchtiges Alkaloid?), Ztschr. öf. Chem. 1904. **10**, 137.

Zum Nachweise einer **Beimischung von Pfefferschalen** und schalenhaltigen Abfällen dienen außer der Piperinbestimmung noch die Bestimmung der Rohfaser und der Stärke, sowie die Feststellung der sog. **Bleizahl** nach W. Busse,<sup>1</sup> d. h. derjenigen Menge metallischen Bleies (in Gramm ausgedrückt), welche durch die im Auszuge aus 1 g wasserfreiem Pfefferpulver erhaltenen bleifällenden Körper gebunden wird, endlich die Feststellung der bei dem Erhitzen des Pfeffers mit Salzsäure auftretenden Furfurolmengen.

**Bestimmung der Rohfaser.**<sup>2</sup> 5 g der feingepulverten, durch ein 5 mm Sieb gesiebten Pfefferprobe werden in einen Erlenmeyerschen Kolben gebracht, mit 50 ccm Alkohol und 25 ccm Äther versetzt und am Rückflußkühler im Wasserbade eine Stunde lang extrahiert. Dann wird die Alkohol-Ätherlösung vorsichtig von dem abgesetzten Pulver durch ein Asbestfilter (Trichter mit Wittscher Platte oder Goochscher Tiegel mit gereinigtem, ausgeglühtem und mit Alkohol behandeltem Asbest) abgossen, der Rückstand noch einige Male mit Äther-Alkohol nachgespült und filtriert. Das Asbestfilterchen bringt man in eine Porzellanschale, bei der für 200 ccm Flüssigkeit eine ringförmige Marke eingebraunt ist, spült darauf das entölte Pfefferpulver mit einem Teile der 200 ccm 1.25 proz. Schwefelsäure aus dem Erlenmeyerschen Kolben ebenfalls in die Schale und gießt den Rest der Schwefelsäure durch den Trichter, um an diesem Haftendes in die Schale zu bringen. Die weitere Behandlung erfolgt wie S. 472 angegeben. Vor dem Filtrieren der Säure- bzw. Kalilösung läßt man immer erst absitzen, den Rückstand in der Schale kocht man noch  $\frac{1}{4}$  Stunde mit 200 ccm Wasser und wäscht dann mit heißem Wasser aus. Das Asbestfilter mit dem Rückstande von der Schwefelsäurebehandlung gibt man in die Schale zurück und behandelt mit 1.25 proz. Kalilauge. Die sodann wieder abfiltrierte und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Rohfaser bringt man mit dem Asbestfilter verlustlos in eine Platinschale, trocknet usw.

**Bestimmung der Stärke.** Siehe S. 473.

**Bestimmung der sog. Bleizahl** nach W. Busse.

5 g feingemahlene Pfefferpulver wird mit absolutem Alkohol vollkommen extrahiert und dann im Trockenschrank vom anhaftenden Alkohol befreit. Das getrocknete Pulver wird in einer kleinen Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und mit etwa 50 ccm heißem Wasser in einen etwa 200 ccm fassenden Kolben gespült. Dann setzt man 25 ccm 10 proz. Natronlauge zu und digeriert 5 Stdn. am Rückflußkühler im Wasserbade unter öfterem Umschütteln. Sodann wird die Flüssigkeit mit konz. Essigsäure fast neutralisiert (Alkalischlassen), in

<sup>1</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1894. **9**, 509. — <sup>2</sup> Ed. Späth, Z. U. N. 1905. **9**, 589.

einen 250 ccm Meßkolben gespült und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Man schüttelt kräftig und läßt über Nacht stehen. 50 ccm Filtrat werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit Essigsäure angesäuert und dann mit 20 ccm einer 10 proz. Lösung von essigsauerm Bleiacetat von bekanntem Gehalt versetzt und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Nach dem Absetzen filtriert man und bestimmt in 10 ccm des Filtrates nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol das Blei als Sulfat.

Die Menge des erhaltenen Bleisulfates wird zur Umrechnung auf Blei mit 0.6822 multipliziert und das Produkt von der in 2 ccm der angewandten Bleiacetatlösung enthaltenen Bleimenge abgezogen. Die Differenz gibt dann die Menge Blei an, welche durch die in 0.1 g der betreffenden Pfefferprobe vorhandenen bleifällenden Körper gebunden wurde. Diese Bleimenge mit 10 multipliziert, d. h. auf 1 g Substanz berechnet, wird als sog. Bleizahl der Probe bezeichnet.

Bestimmung der Pentosane, d. h. der Stoffe, welche bei der Destillation mit Salzsäure vom spez. Gew. 1.06 Furfurol liefern.

5 g der zu untersuchenden Substanz — bei Pfeffer zuvor mit Alkohol und Äther vollkommen extrahiert — werden mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.06 in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben aus einem Bade von Roseschem Metallgemisch (1 T. Blei, 1 T. Zinn, 2 T. Wismut) destilliert. Nachdem jedesmal 30 ccm abdestilliert sind, werden mittels einer Hahnpipette, welche durch die zweite Öffnung des doppelt durchbohrten Stopfens des Destillationsgefäßes geht, wieder 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt, bis das Destillat nahezu 400 ccm erreicht hat und kein Furfurol mehr übergeht (1 Tropfen essigsäures Anilin auf Filtrierpapier mit 1 Tropfen Destillat zusammengebracht, darf keine Rotfärbung geben).

Das so erhaltene Destillat wird mit der doppelten Menge des zu erwartenden Furfurols an Phloroglucin puriss. E. Merk versetzt, das man vorher in Salzsäure von 1.06 spez. Gew. gelöst hat und soviel dieser Salzsäure zugesetzt, daß das Volumen 400 ccm beträgt; man rührt gut um, läßt 15—18 Stdn. stehen, filtriert durch ein vorher bei 97—100° getrocknetes und in geschlossenem Kölbchen (Wiegglas) gewogenes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser nach, breitet das herausgenommene Filter auf Fließpapier aus, um den größten Teil des Wassers zu entfernen, trocknet dann im Wassertrockenschrank 3½—4 Stdn. und wägt.

Das Phloroglucid wird im geschlossenen Wiegeglaß gewogen, weil es sehr hygroskopisch ist; bei zu langem Trocknen (20—24 Stdn.) findet infolge von Oxydation Gewichtszunahme statt.

Zur Prüfung, ob genügend Phloroglucin zur Fällung zugesetzt war, prüft man die Lösung nach dreistündigem Stehen mit Anilinacetatpapier auf Furfurol; wenn das Papier gerötet wird, gibt man noch weitere Phloroglucinlösung zu und prüft nach 3 weiteren Stunden nochmals.

Phloroglucin enthält oft noch geringe Mengen Diresorcin (Violett-färbung, wenn man eine kleine Menge des Präparates in 2—3 Tropfen Essigsäureanhydrid

löst u  
gering  
man  
glucin

man  
nach  
Tabe

F. E  
1141  
1906

Vert  
dem  
Prüf

Der

Der

Der

Der

löst und mit 1—2 Tropfen reiner konz.  $H_2SO_4$  versetzt). Nach Tollens ist ein geringer Gehalt an Diresorcin ohne Einfluß auf das Ergebnis; außerdem kann man das Phloroglucin durch öfteres Umkristallisieren reinigen. Reinstes Phloroglucin schmilzt bei 205—210°, unreines bei 175° und niedriger.

Aus dem gewogenen Phloroglucid (Furfurol-Phloroglucin) berechnet man nach Tollens die Menge des Furfurols durch Division mit dem nach der Phloroglucidmenge wechselnden Divisor, der aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Gewogenes Phloroglucid	Divisor für die Berechnung auf Furfurol	Gewogenes Phloroglucid	Divisor für die Berechnung auf Furfurol
0.20	1.820	0.34	1.911
0.22	1.839	0.36	1.916
0.24	1.856	0.38	1.919
0.26	1.871	0.40	1.920
0.28	1.884	0.45	1.927
0.30	1.895	0.50	1.930
0.32	1.904	0.60	1.930

(Furfurol — 0.0104)  $\times$  1.88 = Pentosane (im allgemeinen)

(Furfurol — 0.0104)  $\times$  2.13 = Pentosen (im allgemeinen).

Vergl. J. König: Die Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe 1906, 243. F. E. Bauer u. A. Hilger, Forschungsber. 1896, 3, 113; Z. U. N. 1901, 4, 1141 (Bestimmung d. Furfurols als Furfurolhydrazon). — A. Jolles, Berl. Ber. 1906, 39, 96. — E. Unger, Inaug.-Diss. München 1894; Z. U. N. 1905, 10, 762.

Siehe ferner: A. Halenke u. W. Müslinger, Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1885, 104. — A. Hebebrand: Beurt. d. Pfeffers nach dem Gehalte an Rohfaser u. Piperin. Z. U. N. 1903, 6, 345. — Ed. Späth: Prüfung u. Beurt. d. gemahlene schwarzen Pfeffers. Z. U. N. 1905, 10, 577.

**Beurteilung.** Der Maximalgehalt an Asche beträgt

für schwarzen Pfeffer 7.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub><sup>1</sup>

„ weißen „ 4.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub><sup>1</sup>

Der Maximalgehalt an in HCl Unlöslichem

für schwarzen Pfeffer 2.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

„ weißen „ 1.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Der Gehalt an Stärke schwankt

bei schwarzem Pfeffer zwischen 30 und 38<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

„ weißem „ „ 38 „ 52<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Der Rohfasergehalt schwankt

bei schwarzem Pfeffer zwischen 9 und 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

„ weißem „ „ 5 „ 7.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Der Piperinegehalt

bei schwarzem Pfeffer von 4.5—7.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

„ weißem „ „ 5.5—9.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

Pfefferschalen enthalten etwa 0.2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>

<sup>1</sup> Vergl. Stock, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892, 6, 302.

W. Busses Bleizahlen schwanken	
für schwarzen Pfeffer zwischen	0.047 und 0.075
„ weißen „ „	0.006 „ 0.027,
bei geringen, an Pfefferschalen reichen Sorten bis	0.157 g.
5 g bei 100° getrockneten Pfeffers geben Furfuroolhydraxon	
bei schwarzem Pfeffer	0.20 — 0.23
„ weißem „	0.046 — 0.052
„ Pfefferbruch, Schalen	0.41 — 0.56.

Ganzer schwarzer Pfeffer muß aus vollwertigen, Schale und Perisperm enthaltenden, ungefärbten Körnern bestehen; der Höchstgehalt an tauben Körnern, Fruchtspindeln und Stielen betrage 15%.

Ganzer weißer Pfeffer bestehe aus vollwertigen reifen oder ausgeschälten schwarzen unreifen Körnern. Tonen oder Kalken derselben ist als Fälschung zu beanstanden.

Gemahlene Pfeffer müssen aus den Früchten der oben definierten Pfefferarten hergestellt sein, ohne Beimischung von Pfefferschalen, Pfefferspindeln, Abgeseibtem, extrahierter Ware usw.

Der Gehalt an Rohfaser gehe bei schwarzem Pfeffer nicht über 17.5, bei weißem Pfeffer nicht über 7.0%.

Busses Bleizahl (in wasserfreiem Pulver) soll bei schwarzem Pfeffer nicht über 0.08, bei weißem Pfeffer nicht über 0.03 g Pb in 1 g gehen.

Siehe noch: E. Geißler: Zur Untersuchung des Pfeffers. Pharm. Ctrh. 1888, 521. — H. Röttger: Kritische Stud. üb. d. chem. Untersuchungsmethoden der Pfefferfrucht usw. Arch. f. Hyg. 1886, 4, 183. — Ders., Arch. f. Hyg. 1888, 9, 23 (Analysen). — A. W. Stokes: Quant. Best. v. Pfeffermischungen. Analyst. 1887, 12, 147; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887, 2, 378. — E. Hanausek: Über Tellicherypfeffer. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893, 7, 258. — E. von Raumer (Stärkebestimmung), Ztschr. angew. Chemie 1893, 453. — Th. Weigle, Ber. pharm. Ges. 1893, 3, 210. — W. Busse, Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1894, 9, 509. — Giuseppe Teyxeira u. Bimbi Ferruccio, Boll. chim. Farm. 1900, 39, 534; Z. U. N. 1901, 4, 382. — James W. Gladhill: Unters. v. Handelspfeffersorten. Journ. Amer. Pharm. 1904, 76, 71; Z. U. N. 1904, 8, 519. — A. Wangerin: Unters. d. langen Pfeffers. Pharm. Ztg. 1903, 48, 453; Z. U. N. 1904, 8, 520. — A. L. Winton u. E. Monroe Bailey: Analysen v. Acheen- u. Lampong-Pfeffer. Ber. d. landw. Versuchsst. Connecticut 1903, 158; Z. U. N. 1905, 9, 227. — H. Lührig u. R. Thamm: Pfeffer. Z. U. N. 1906, 11, 129.

### 13. Piment, Nelkenpfeffer (Neugewürz, Almodi).

Die getrocknete, nicht völlig reife Frucht von *Pimenta officinalis* Lindl, einer in Zentralamerika und Westindien heimischen, vorwiegend auf Jamaika kultivierten baumartigen Myrtacee.

Die Früchte des Jamaikapimentes sind ungestielt eiförmig, fast kugelig, mit einem Durchmesser von 6—7 mm, am Scheitel mit einer runden Vertiefung, die von einem ringförmigen, meist undeutlich vierteiligen Kelchreste umsäumt ist, aus deren Mitte ein Griffelrest hervorragt, am Grunde mit einer runden Stielnarbe. Die Früchte sind zwei- oder einfächerig, mit zwei flachgedrückten plankonvexen, oder wenn nur ein Fach vorhanden ist, mit einkugelligen Samen.

Als minderwertige Pimentsorten werden genannt: 1. Der großfrüchtige Tabasko-Piment von *Eugenia Tabasco*. Die kugeligen Früchte haben einen Durchmesser von etwa 8 mm, sind zweifächerig und meist zweisamig.

2. Der kleine mexikanische Kronpiment von *Pimenta acris*, dessen Früchte länglich-eiförmig, 5–10 mm lang, 5 mm breit sind; sie haben einen fünfzähligen Kelch; die oft noch gestielten Früchte enthalten 2–4 Samen.

Das ätherische Öl des Pimentes (etwa 2–3%) ist dem der Nelken sehr ähnlich und besteht wie dieses hauptsächlich aus Eugenol, das sich auf gleiche Weise wie in den Nelken (mit konz. KOH) mikrochemisch nachweisen läßt.

Verfälschungen. Wie bei Pfeffer, außerdem durch Sandelholz, Nelkenstiele, Pimentstiele, Matta (s. unten), gefärbte Olivenkerne, Kakao- schalen, Wallnußschalen, Steinnuß (*Phytelephas macrocarpa*),<sup>1</sup> durch Färbung überreifer Ware, welche eine weiße, süßschmeckende Substanz (Zucker) ausscheidet, weniger gewürzhaft und unansehnlich ist, mit Eisen- oxyd,<sup>2</sup> endlich durch Behandlung mit Harzlösungen.

Mikroskopisch charakterisiert sich das Pimentpulver durch eine kleinzellige mit Spaltöffnungen und kleinen spitzen, dickwandigen Haaren versehene Epidermis, durch eine mit großen kugeligen Ölzellen und zahl- reichen, großen, meist farblosen, von einfachen und verzweigten Poren- kanälen durchzogenen Steinzellen versehene Parenchymgewebe und durch das aus regelmäßig aneinander gereihten polyedrischen Zellen bestehende Keimparenchymgewebe. Die Zellen enthalten kleine, zwei- bis vierfach zusammengesetzte Stärkekörner mit zentralem Kern, außerdem Pigment, das sich mit Eisenchlorid blau, mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure mit schön roter Farbe löst (Pimentrot).<sup>3</sup> Piment- stiele kennzeichnen sich durch die helleren, zum Teil farblosen Bast- fasern und durch die zarter ausgebildeten, wenig stark gefärbten Holz- elemente, ferner durch die hellen einzelligen Haare, die an einer Seite meist kolbenartig verdickt und von verschiedener Form sind.<sup>4</sup>

Beurteilung. Piment, ganzer wie gemahlener muß den bekannten würzigen Geschmack und Geruch haben; er darf nicht extrahiert oder gefärbt sein; sein Gehalt an ätherischem Öle betrage mindestens 2%. Der Gehalt an Pimentstielen und Blättern soll nicht über 2%, der an überreifen Früchten nicht über 5% betragen. Der Aschengehalt von gemahlenem Piment betrage höchstens 6.0, der an in Salzsäure Unlös- lichem höchstens 0,5%.

Siehe noch: R. Thamm, Z. U. N. 1906. 12, 168.

#### 14. Safran.

Safran heißen die getrockneten, ihres Farbstoffes und ätherischen Öles noch nicht beraubten Narben von *Crocus sativus* L. Die Narben

<sup>1</sup> T. F. Hanaušek, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1894. 8, 95. — <sup>2</sup> P. Süß, Pharm. Ctrh. 1905. 46, 159. — <sup>3</sup> Vergl. T. F. Hanaušek: Farb- stoff des Piments. Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 51. — <sup>4</sup> Vergl. Ed. Späth, Forschungsber. 1895. 2, 419.

sind einzeln oder noch zu drei mit dem Griffelende zusammenhängend, dünn, am oberen (freien) Ende trichterförmig erweitert, daselbst fein gekerbt und an der Innenseite aufgeschlitzt.

Bei uns vorkommende Handelssorten sind der österreichische (teuerste, braunrote, weil nur aus den vom Griffel abgetrennten Narben bestehend), der französische (Gatinois) und der spanische, bei welchen der Narbe noch ein verschieden langes Stück des gelben fadenförmigen Griffels anhängt.

Nach C. Hassack (Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892. 6, 358) kommen auf 100 g trockner Ware etwa 60—65 000 Narben.

Seine Verwendung als Gewürz verdankt der Safran einem zur Gruppe der Terpene gehörigen Öle mit charakteristischem Geruche und Geschmacke, von dem es etwa 10% enthält; außerdem wird der Safran wegen seines Farbstoffes (Crocin, Phlychroit) geschätzt. — Vergl. R. Kayser, Berl. Ber. 1884. 17, 2228.

Wladimir Tichomirow (Arch. Pharm. 1903. 241, 656) beschreibt zwei in der Krim und im Kaukasus wild wachsende Krokusarten, *Crocus sativus*  $\beta$ -Pallacii Maw und *C. speciosus* Marschall-Bieberstein, welche einen zum Teil vorzüglichen Safran liefern. Vergl. auch S. Mokrshezky, Farmaz. Journ. 1903. 42, 1485; Z. U. N. 1904. 8, 523.

**Verfälschungen des Safrans.** Als solche sind zu nennen: die Beimischung von größeren Mengen der (meist künstlich gefärbten) Griffel der Safranblüte (auch wohl „Feminell“ genannt, z. B. bei Vogel);

Wiederauffärben von extrahiertem Safran mit fremdartigen Farbstoffen (Teerfarben: Aurantia, Martiusgelb,<sup>1</sup> Corallin, Dinitrokresolkali, Fuchsin<sup>2</sup> usw., mit den Farbstoffen der Calendula, des Carthamus, des Campecheholzes);

Anfeuchten des Safrans mit Honig,<sup>3</sup> Sirup, Öl,<sup>4</sup> Glycerin, Gelatine und Beschweren durch Aufstreuen von Mineralstoffen (Gips, Schwergspat, Kreide, Kochsalz, Ammonnitrat, Magnesiumsulfat, Borax<sup>5</sup> usw.); Bestreuen mit Mehl (Zurückhalten von Feuchtigkeit);<sup>6</sup>

Zusatz von dem Safran ähnlichen oder ähnlich gemachten Pflanzenteilen (zerschnittenen Blüten des Granatbaumes, der Pfingstrose, Blüten von Calendula officinalis (Feminell) und Carthamus tinctorius (Saffor), Wickenkeimlingen, Maisnarben, Schnittlauchwürzelchen usw.).

Im gepulverten Safran finden sich außerdem gefärbtes Mehl, Curcuma, Sandelholz usw.

Siehe auch: Heim: Ein Ersatzmittel für Safran (*Tritonia aurea*). Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1896. 10, 103. — Über „Safran-essenz“ siehe W. Fresenius u. L. Grünhut l. c. — A. Nestler: Zur Kenntnis der Safranfälschungen. Z. U. N. 1905. 9, 337.

**Mikroskopische Prüfung:** Man betrachtet Proben in Paraffinöl (gleichmäßige Färbung der Fragmente), in konz. Schwefelsäure (blaue

<sup>1</sup> G. Possetto (Martiusgelb, Tropäolin, Nachweis derselben), Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1891. 5, 45; Chem.-Ztg. 1891. 15, Rep. 96. — <sup>2</sup> Chicote, Journ. pharm. chim. 1896, 117; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. 11, 36 (Fuchsin u. Nachweis). — <sup>3</sup> Collardot, Rev. intern. fals. 1891/92. 5, 4. — <sup>4</sup> H. Bremer (Nachweis von Fett), Forschungsber. 1896. 3, 439. — <sup>5</sup> W. Fresenius u. L. Grünhut, Z. U. N. 1900. 3, 522. — M. Blarez, Annal. chim. analyt. 1901. 6, 182. — R. Kržizan, Z. U. N. 1905. 10, 249. — <sup>6</sup> T. F. Hanausek, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892. 6, 489.

Strömchen des Safrans) und in Chlorhydrat; Betrachtung der mit Wasser ausgezogenen Probe: langgestreckte zartwandige Parenchymzellen, von Spiralgefäßbündeln durchsetzt. Die Zellen sind mit rotem Farbstoff erfüllt, der in Wasser, Alkohol, Glycerin, Alkalien löslich, in fetten Ölen unlöslich ist und sich mit konz.  $H_2SO_4$  blau färbt. Die mehr quadratischen Zellen der Epidermis zeigen keine Streifung, die Pollenkörner sind glatt und kugelig, Stärke ist nicht vorhanden.

Ältere Safrane halten oft beim Auswaschen mit Wasser den Farbstoff so zäh in den Gefäßen zurück, daß der Ungewübte diese für Harzgänge des Saflors halten könnte.

Ringelblumenblätter (*Calendula*) haben längsgestreifte Epidermiszellen, an der Basis der Zungenblättchen farblose, vielzellige Haare. Der Farbstoff wird mit Alkalien grün; der des Safrans bleibt gelb.

Im ganzen, in Wasser aufgeweichten Safran werden Ringelblumenblätter leicht erkannt.

Saflor behält bei der Behandlung mit Wasser seine karminrote Farbe, wird außerdem erkannt an den langgestreckten Oberhautzellen mit nicht selten welligen Umrißlinien, den braunen Harzschläuchen und den dreiseitigen, mit Warzen besetzten Pollen.

Sandelholz fällt durch seine Farbe, seine Holzfasern, die gehöft getüpfelten Gefäßfragmente und großen Parenchymzellen auf.

Curcuma wird mikroskopisch leicht erkannt, ist außerdem durch die bekannte Reaktion des Farbstoffes im alkoholischen Auszuge nachzuweisen.

Die Griffel der Safranblüte haben die gleichen Gewebe wie die Narben, aber keinen roten Farbstoff.

Bezüglich anderer Fälschungsmittel siehe die unter „Literatur“ erwähnten Lehrbücher.

**Chemische Untersuchung.** Nachweis fremder Farbstoffe.<sup>1</sup> Reiner Safran gibt mit konz.  $H_2SO_4$  Blaufärbung. Den wäßrigen Safranauszug prüft man folgendermaßen:

A. Safranauszug verändert, mit verdünnter  $HCl$  versetzt, die Farbe nur wenig, auf Zusatz von  $KOH$  wird die Lösung goldgelb.

Die Lösung wird auf Zusatz von  $HCl$  entfärbt, Kalilauge stellt die ursprüngliche Farbe wieder her: Dinitrokresolkalium.

Durch Salzsäure entstehen gefärbte Niederschläge: Hexanitrodiphenylamin, Dinitronaphtolkalium.

B. Safranauszug mit Zink und  $HCl$  oder schwelliger Säure behandelt, gibt ein farbloses Filtrat, das sich weder auf Zusatz von Aldehyd, noch bei längerem Stehen an der Luft wieder färbt.

Durch Reduktionsmittel entfärbte (Anilin-)Rosanilinfarbstoffe oxydieren sich nicht an der Luft zu gefärbten Verbindungen, wohl aber Azofarbstoffe.

<sup>1</sup> Vereinb. für das Deutsche Reich II, 67.

Durch schweflige Säure entfärbte Rosanilinfarbstoffe werden auf Zusatz von Aldehyd wieder rot.

C. Safranauszug mit Barymhyperoxyd und Salzsäure behandelt gibt eine farblose Lösung.

Sulfosäuren der Azofarbstoffe werden hierdurch nicht entfärbt.

D. Das Na-Salz des Sulfanilsäureazodiphenylamins wird durch verdünnte HCl violett gefärbt; gegen konz.  $H_2SO_4$  verhält sich dieser Farbstoff wie reiner Safran.

Das Na-Salz des Xylidinsulfosäureazo- $\beta$ -naphthols gibt mit verdünnter HCl einen braunroten Niederschlag, durch konz.  $H_2SO_4$  wird die Farbstofflösung kirschrot.

E. Corallin wird von Wasser nicht gelöst, Ammoniak löst es mit karminroter Farbe; ein Zusatz von Säuren zu dieser Lösung bewirkt eine gelbe Fällung, desgl. Zinnchlorür.

F. Pikrinsäure. HCl erzeugt keinen Niederschlag; mit Zn-Staub gekocht tritt Entfärbung ein; eine Probe der Lösung, mit KOH und KCN gekocht, wird purpurrot, desgl. mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Siehe noch: G. Possetto sowie Chicote (Noten S. 494). — A. Alessi, Chem.-Ztg. 1894, 18, Rep. 132.

Für die Erkennung fremder Farbstoffe ist auch die Kapillaranalyse nach F. Göppelsröder wertvoll.<sup>1</sup>

Man behandelt den wäßrigen Safranauszug (5 g Safran werden mit 50 ccm Wasser [ohne Kochen] 24 Stdn. lang digeriert) mit wenig Alkali in der Wärme und neutralisiert sodann; es scheidet sich das Crocetin, das durch Kalilauge aus dem Crocinfarbstoff des Safrans abgespalten wird, aus und die nur noch schwach von etwas Crocetin gefärbte Lösung wird der Kapillaranalyse unterstellt. Teerfarbstoffe bleiben bei dieser Behandlung in Lösung und können auf kapillaranalytischem Wege rein erhalten und getrennt werden.

Nachweis von extrahiertem Safran (Edw. Dowzard).<sup>2</sup> 0.2 g gepulverter Safran werden in einem kleinen Glaszylinder mit 20 ccm 50 proz. Alkohol übergossen und der verstöpselte Zylinder  $2\frac{1}{2}$  Stdn. in Wasser von  $50^\circ$  gestellt, die Lösung dann abgekühlt und filtriert. 10 ccm Filtrat = 0.1 g Safran werden nun mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt und die Tiefe der Färbung mit einer Chromsäurelösung verglichen, welche 78.7 g Chromsäure im Liter enthält; 100 ccm dieser Lösung entsprechen in ihrer Farbentiefe 0.15 g Roh-Crocin in 100 ccm  $H_2O$ .

Besaßen z. B. 10 ccm einer Safranlösung auf 50 ccm aufgefüllt dieselbe Farbentiefe wie 40 ccm der Chromsäurelösung (auf 50 ccm aufgefüllt), so ist  $100 : 40 = 0.15 : x = 0.06$ , d. h. 50 ccm enthalten 0.06 g Crocin;  $0.1 : 100 = 0.06 : x = 60$  d. h. die Safranprobe enthielt 60% Crocin.

Gute Safranproben sollen nach Dowzard nicht unter 50% Crocin enthalten, doch dürfte die Menge des Farbstoffes auch nach Jahrgang, Klima, Boden usw. wechseln.

<sup>1</sup> F. Göppelsröder: Über Kapillaranalyse usw. Wien 1889; Basel 1906. — R. Kayser, Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1-91, 100; Ber. üb. d. 13. Vers. 1894, 25. — <sup>2</sup> Pharm. Journ. 1898. [4] 443; Z. U. N. 1899. 2, 522.

Nach dem deutschen Arzneimittelbuch sollen 100 000 T. Wasser durch 1 T. Safran deutlich und rein gelb gefärbt werden.

Der Nachweis mineralischer Beimengungen geschieht durch die Aschenbestimmung, ferner durch die Analyse des in Salzsäure löslichen und besonders des in HCl unlöslichen Teiles,<sup>1</sup> sowie des bei Behandlung mit Wasser entstandenen Sedimentes.

Unter Umständen kann eine Cellulosebestimmung von Wert sein, z. B. bei der Bestimmung von Sandelholz; Safran hat etwa 5% Rohfaser, Sandelholz etwa 62%.

Vergl. A. d. Beythien, Z. U. N. 1901. 4, 368.

**Beurteilung.** Safran muß aus den ihres Farbstoffes und ihres ätherischen Öles noch nicht beraubten Narben von *Crocus sativus* oder gleichwertiger Arten bestehen; der Geruch muß stark aromatisch, der Geschmack bitter und gewürzhaft sein. Eine geringe Beimengung von Safrangriffeln (bis zu 10%) zu naturellem Safran ist nicht zu beanstanden; elegierter Safran muß vollkommen frei von Griffeln und Griffelresten sein. Der Wassergehalt (im Wassertrockenschranke bestimmt) betrage nicht über 15%, der Aschengehalt nicht über 8%, der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem nicht über 1.0%. Die Asche ist auf anormale Bestandteile zu prüfen. Die Safranasche enthält Tonerde, die der *Calendula* ist mangan-, die des Saflors eisenhaltig.

Siehe noch: G. Kuntze: Chem. pharmakognostische Studien über die Safransorten des Handels. Inaug.-Diss. Erlangen 1886. — E. Vinassa: Untersuchungen von Safran und sog. Safransurrogaten. Arch. f. Pharm. 1892. 231, 353. — M. Kronfeld: Geschichte des Safrans und seiner Kultur in Europa, nebst Ulr. Petraks Anleitung zum Safranbau, und einem Anhang: Die Safranfälschungen von T. F. Hanausek. Wien 1892.

### 15. Senfmehl.

Dasselbe wird gewonnen aus den Samen<sup>2</sup> von *Brassica nigra* Koch (schwarzer oder brauner Senf), *Sinapis alba* L. (weißer oder gelber Senf) und *Sinapis juncea* L. (Sareptasenf, russischer Senf).

Eingemachter Senf, Tafelsenf ist aus dem Senfmehl mit Essig (Gewürz, Zucker, Salz) hergestellt.

Der scharfe Geruch und Geschmack des schwarzen und des Sareptasenfes ist durch die Gegenwart eines ätherischen Öles, Allylsenföls ( $C_3H_5.CNS$ ) veranlaßt. Dieses ist in den Samen nicht fertig gebildet vorhanden, sondern es entsteht, neben Glykose und Kaliumbisulfat, durch Einwirkung des Fermentes Myrosin bei Gegenwart von Wasser auf das in diesen Samen (nicht im weißen Senf) enthaltene Glykosid Sinigrin (myronsaures Kali).

Dem Sinigrin des schwarzen Senfes entspricht im weißen Senf ein analog zusammengesetztes Glykosid, das Sinalbin, welches in wäßriger Lösung durch

<sup>1</sup>  $BaSO_4$ : Schmelzen des in HCl Unlöslichen mit der vier- bis fünffachen Menge  $Na_2CO_3$ , Digerieren der Schmelze mit  $H_2O$ , Filtrieren, Nachweis der  $H_2SO_4$  im Filtrate, Lösen des Rückstandes in HCl, Fällung des  $Ba(Sr.Ca)$  mit  $H_2SO_4$ , Identifizierung des  $BaSO_4$  durch Digerieren mit kohlensaurem Ammon usw. —  
<sup>2</sup> Meist aus den Preßrückständen der geschroteten Samen.

Myrosin in Glykose, saures schwefelsaures Sinapin und nicht flüchtiges Sinalbinsinfol  $C_7H_7O_2NS$  zerfällt.

Vergl. J. Gadamer, Arch. f. Pharm. 1896. **235**, 44.

Aus schwarzem Senf erhält man durch Destillation mit Wasserdämpfen ca. 1% ätherisches Öl, aus weißem Senf wird keines gewonnen.

Beide Senfsorten enthalten ca. 30% durch Äther extrahierbares fettes Öl, das englische Sareptasenmehl ist seines fetten Öles schon beraubt.

Siehe auch: C. Hartwich u. A. Vuillemin: Beitr. zur Kenntnis der Senfsamen. Apoth.-Ztg. 1905. **20**, 162. 175. 188. 199.

**Verfälschungen und Zusätze.** Leinkuchen, Rapskuchen wie Preßrückstände anderer ölhaltiger Samen, Weizen-, Mais- und anderer Mehle, Curcuma sowie Teerfarbstoffe, Konservierungsmittel (Salicylsäure, Benzoesäure usw.).

**Mikroskopie.** Senf ist stärkefrei. Beigemengte Stärke und Curcuma werden leicht erkannt. Leinsamen zeigt eine charakteristische Faserschicht und Pigmentzellen. Die mikroskopische Unterscheidung von weißem und schwarzem Senf, wie von anderen Cruciferensamen ist schwierig.

Vergl. Fr. Nobbe in Dammers Lexikon der Verfälschungen. Berlin 1887, 777 u. 828. — L. Wittmack: Über die Unterschiede zwischen Raps, Rüben u. Kohlsamen; Sitzungsber. d. Ges. naturforschender Freunde in Berlin 1887, Nr. 3. — O. Burchard: Über den Bau der Samenschale einiger Brassica- u. Sinapisarten. Journ. f. Landw. 1894, 125.

**Chemische Untersuchung.** Hier kann außer der Aschenbestimmung noch eine Bestimmung des Fettes, der Stärke (nach dem Entfetten) und des Senföles sowie künstlicher Farbstoffe erforderlich sein.

Die Bestimmung des Senföles kann nach folgendem Verfahren geschehen:

a) Nach A. Schlicht,<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 661:

20–25 g Senfmehl werden in einem Glaskolben mit warmem Wasser zu einem Brei angerührt, der Kolben mit einem doppelt durchbohrten, gutschließenden Korkstopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung eine gebogene Glasröhre bis auf den Boden des Kolbens geht, durch dessen andere Öffnung eine unter dem Pfropfen abgeschnittene Glasröhre zu einem Liebig'schen Kühler führt und mit diesem luftdicht verbunden wird. Nach Verlauf einer halben Stunde wird Wasserdampf eingeleitet, der nach Verdichtung im Kühler in einer mit diesem durch Korkpfropfen verbundenen Vorlage (Kolben oder Péligotsche Röhre) von etwa 300 ccm Inhalt aufgefangen wird. Die Vorlage ist mit 50 ccm einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat (20 mal so viel als Senföl angenommen werden kann) und  $\frac{1}{4}$  des Permanganats an Kalihydrat gefüllt. Nachdem 150 bis 200 ccm Wasser überdestilliert sind, wird das Destillat kräftig durchgeschüttelt, erwärmt, das überschüssige Kaliumpermanganat mit reinem Alkohol — 25 ccm desselben reduzieren 5 g des Permanganats — reduziert, das Ganze auf ein bestimmtes Volum gebracht, gemischt, durch ein trocknes Filter filtriert und in einem aliquoten Teile (etwa der Hälfte) die Schwefelsäure bestimmt. Da jedoch der aus dem zugesetzten Alkohol entstehende Aldehyd Kaliumsulfat reduziert haben kann, so setzt man zu dem abgemessenen Teile nach Ansäuern mit Salz-

<sup>1</sup> Das abgeänderte Verfahren von V. Dirks, Landw. Versuchsst. 1883. **28**, 179; Ztschr. anal. Chem. 1883. **22**, 461.

säure etwas Jod und fällt erst nach dem Erwärmen die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Gefundenes  $\text{BaSO}_4 \times 0.4249 = \text{Senföl}$ .

Nach neuerer Vorschrift (Ztschr. öff. Chem. 1903. 9, 37) digeriert Schlicht 25 g, bei starker Senföulentwicklung auch weniger, Senfsamenpulver zunächst mit Wasser 4 Stunden bei Zimmertemperatur, bringt dann die Masse zum Sieden und erhält 15 Min. darin. Nach völligem Abkühlen setzt man Myrosinlösung zu und läßt gewöhnliche Temperatur 16 Stdn. einwirken. Oder man digeriert den gepulverten Senfsamen mit 300 ccm Wasser, in dem 0.5 g Weinsäure gelöst sind, 16 Stdn. bei Zimmertemperatur. In beiden Fällen war der Entwicklungskolben von vornherein mit der eine alkalische Permanganatlösung enthaltenden Vorlage verbunden. Nach dem Digerieren wird in beiden Fällen unter Vermeidung jeglicher Kühlung möglichst viel aus dem Entwicklungskolben abdestilliert usw. wie oben.

b) Nach O. Förster, Landw. Versuchsst. 1888. 35, 209; 1898. 50, 417; J. König, Unters. landw. wichtiger Stoffe 1891, 254.

Etwa 5 g Senfpulver werden mit 100 ccm Wasser bei 20–25° mindestens 2 Stdn. im verschlossenen Kolben stehen gelassen, dann nach Zusatz von 10 ccm Alkohol und 5 g Olivenöl der Destillation unterworfen, wobei 50 ccm Destillat in 25 ccm Ammoniak eingeleitet werden. Eintauchenlassen des Kühlrohres und Vorlage eines zweiten Kälbehens mit Ammoniak, um jegliche Verluste zu vermeiden.<sup>1</sup> Das Destillat wird auf 100 ccm verdünnt und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) — die Abscheidung wird durch Erwärmen beschleunigt — wird abfiltriert, mit  $\text{NH}_3$ -haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, im Porzellantiegel verascht und das reduzierte Silber gewogen.  $\text{Ag} \times 0.4938 = \text{Senföl}$ .

Oder man gibt zum ammoniakalischen Destillate  $\frac{1}{10}$  Norm.-Silberlösung und bestimmt das überschüssige Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, volumetrisch mit Rhodanammium.

c) M. Passon (Ztschr. angew. Chem. 1896, 422) destilliert das Senföl in Eisessig über und ermittelt in letzterem den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl;  $\text{N} \times 7.0715 = \text{Senföl}$ .

Vergl. E. Haselhoff, Z. U. N. 1898. 1, 235. — Ferner: Eug. Dieterich, Helfenberger Annalen 1886, 59; Erstes Dezennium d. Helf. Ann. 1897, 241. — A. Vuillemin: Senfölbestimmungen. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. Pharm. 1904. 42, 141.

#### Nachweis künstlicher Färbung von Speisesenf und Senfpulver.

Zur orientierenden Prüfung verrührt Verf. eine kleine Probe Senf in einem weißen Porzellanschälchen mit einigen Tropfen Salzsäure (1:3) (Tropäoline) bezw. mit Ammoniak (Curcuma).

Zu eingehenderer Prüfung schüttelt P. Süß<sup>2</sup> etwa 50 g Speisesenf mit 75 ccm 70 proz. Alkohol, läßt 10 Minuten stehen und filtriert. Von dem Filtrate prüft man aliquote kleine Mengen mit 10 proz. Salzsäure und mit 10 proz. Ammoniak. Bei Anwesenheit von Tropäolinen, Methylorange usw. erfolgt auf Zusatz von Salzsäure Rot- oder Violettfärbung. Ammoniakzusatz würde die Gegenwart von Curcumafarbstoff verraten.

<sup>1</sup> Das Allylsenföl  $\begin{matrix} \text{C} = \text{S} \\ = \text{N} - \text{C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$  bildet mit dem Ammoniak Allylthioharn-

stoff, Thiosinamin  $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{S} \\ | \\ \text{NH.C}_3\text{H}_5 \end{matrix}$ . — <sup>2</sup> Pharm. Ctrh. 1905. 46, 291.

In einem weiteren Teile des Filtrates färbt man nach Zusatz von etwas Weinsäure einen weißen Wollfaden aus (Erwärmen auf dem Wasserbade). Ein alkoholischer Auszug von reinem Senfsamen gibt der Wolle eine am Tageslichte verblässende, nach Behandlung mit Äther verschwindende gelbe Färbung; daher zum Nachweis von Teerfarbstoffen der Wollfaden (wie oben) mit Salzsäure auf Farbenänderung zu prüfen ist. In einem dritten Teile des Filtrates läßt man einen Streifen Filtrierpapier (4 bis 5 cm breit, 20—25 cm lang) etwa 1 cm tief eintauchen und 24 Stdn. die Flüssigkeit bzw. den Farbstoff aufsaugen (Kapillaranalyse). Den getrockneten Streifen kann man dann durch Betupfen mit Salzsäure und Ammoniak weiter prüfen. Hat Ammoniak Curcuma angezeigt, so behandelt man einen Teil des Streifens mit Borsäurelösung und nach dem Trocknen mit 1 Tropfen Ammoniak.

P. Köpke<sup>1</sup> erwärmt Speisesenf mit wäßrigem Ammoniak, wodurch auch der von der Substanz des Senfes fixierte Farbstoff gelöst und eine konzentrierte Farbstofflösung erzielt wird. Die filtrierte Lösung erhitzt man zum Sieden, verjagt das Ammoniak und färbt nach Zusatz von Kaliumbisulfat mit Wolle aus.

Siehe auch: P. Bohrisch: Nachw. einer künstl. Färbung von Senf. Z. U. N. 1904. 8, 285. — W. Schmitz-Dumont: Nachw. v. Teerf. im Senf. Ztschr. 5ff. Chem. 1904. 10, 487.

**Beurteilung:** Senfpulver (braunes wie gelbes) darf nicht mehr als 4.5% Mineralbestandteile (auf lufttrockne Substanz berechnet) und 0.5 in Salzsäure (10 Proz.) Unlösliches enthalten.

Zusätze von fremden Farbstoffen, Farbe- und Konservierungsmitteln (Curcuma usw.) zum Senfpulver wie zum Speisesenf (Tafelsenf, Mostrich) sind als Fälschung zu erachten, ebenso Zusätze von Mehlen, Kleie usw.

Siehe noch: A. Beythien: Über gefärbten Senf. Z. U. N. 1904. 8, 283. A. E. Leach: Zusammensetzung u. Verfälschung von Senfpulver. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. 26, 1203; Z. U. N. 1905. 9, 229. — A. L. Winton, E. M. Bailey, A. W. Ogden u. K. G. Barber: Über Mostrich. Jahresber. d. landw. Versuchsst. Connecticut II. 1904, 177.

#### 16. Thymian.

Das getrocknete, blühende Kraut von *Thymus vulgaris* L., einer immergrünen Labiate.

Deutscher Thymian enthält getrocknet etwa 1.5%, französischer bis zu 2.5% ätherisches Öl.

Der Aschengehalt betrage höchstens 8.0%, der Sandgehalt 2.0% (Cod. alim. Austriac.).

#### 17. Vanille.

Die nicht völlig ausgereiften und getrockneten, schotenartigen Kapsel- früchte von *Vanilla planifolia* Andrews (Orchidaceae).

Die Vanille ist eine Schmarotzerpflanze, welche mit Luftwurzeln an den Bäumen schattiger, feuchter Wälder emporklimmt; bei der Kultur

<sup>1</sup> Pharm. Ctrrh. 1905. 46, 293.

wird sie gern auf Kakaobäume verpflanzt. Die Heimat der Pflanze ist Mexiko, sie wird aber überall in den Tropen kultiviert, besonders in Südamerika, auf Réunion (Bourbon), in Afrika, auf Tahiti, Java, Ceylon. Die mexikanische Vanille gilt als die beste, in unserem Handel findet sich fast ausschließlich die Bourbon-Vanille.

Siehe noch: M. Greshoff, Mitteil. üb. Javavanille. *Pharmac. Weekblad* 40, 981—999; *Chem. Ctrbl.* 1904. I, 203.

Die Vanille des Handels stellt lineale, bis 25 cm lange, 8—10 mm breite, am Grunde verschmälerte, flach gedrückte, an der Oberfläche runzlige, fettglänzende, biegsame, zähe, dunkelrote bis schwarzbraune, manchmal mit glänzenden, farblosen Vanillinkristallen bedeckte einfächerige Kapseln (fälschlich Schoten genannt) dar.<sup>1</sup> Die wäßrige Lösung der Kristalle färbt sich mit Eisensalzen violett. Der angenehme Geruch der Vanille rührt von dem beim Trocknen erst entstehenden Vanillin her,<sup>2</sup> das bis zu 4.5% vorhanden sein kann.

Als **Verfälschung** wurde extrahierte, mit Perubalsam bestrichene oder mit Benzoesäurekristallen, sogar mit Glaspulver bestreute Vanille beobachtet;<sup>3</sup> ferner werden Substitutionen der echten (Bourbon-)Vanille mit Früchten anderer Vanillearten (La Guayra-, Pompona-, brasilianische Vanille) vorgefunden, die sog. Vanillons oder Vanillos. Diese enthalten neben dem Vanillin noch Piperonal und besitzen ein heliotropartiges, an Benzoeharz erinnerndes Aroma und sind für Speisezwecke unbrauchbar; sie sind meist viel kürzer und stets bedeutend breiter als die echte Vanille. Die Frucht der Pompona- oder La Guayra-Vanille ist 14 bis 15 cm lang und bis 2.5 cm breit.

Vanillepulver kommt wohl kaum im Handel vor; für den Küchengebrauch kauft man ganze Vanillestücke oder das künstliche Vanillin oder Cumarin. Da von Vanille immer nur geringe Mengen verwendet werden, so sind für den Nachweis gepulverter Vanille in Schokolade usw. stets größere Mengen des Objektes zu durchsuchen. Anhaltspunkte für den mikroskopischen Nachweis der Vanille hat man nach A. E. Vogl<sup>4</sup> besonders in Stücken der Gefäßbündel, des Parenchyms mit Raphidenschläuchen und einzelnen Raphiden, in Stücken der äußeren Epidermis mit den Kalkoxalatkristallen, der inneren Papillenepidermis und event. in den Samen bzw. ihrer Testaepidermis.

#### Nachweis von Benzoesäure.

Man mischt eine schwache Lösung von Phloroglucin in Alkohol mit dem gleichen Volumen Salzsäure und gibt zu der Mischung einen Kristall des vermutlichen Vanillins. Bestand derselbe wirklich aus Vanillin, so

<sup>1</sup> Überreife Vanille springt in zwei Klappen auf. — <sup>2</sup> Vergl. W. Busse, *Z. U. N.* 1900. 3, 21. — H. Lecomte, *Compt. rend.* 1901, November; *Z. U. N.* 1902. 5, 1159. — <sup>3</sup> *Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk.* 1895. 9, 363. — O. L., *Pharm. Ztg.* 1900. 45, 415. — <sup>4</sup> Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel. Wien 1899.

färbt sich die Mischung sofort schön rot; bestand der Kristall aus Benzoesäure, so bleibt die Mischung farblos (H. Lecomte).<sup>1</sup>

#### Bestimmung des Vanillins.

Extraktion von etwa 5 g zerkleinerter, mit Sand gemischter Vanille mit Äther. Ausschütteln des Äthers mit einer Mischung von Natriumbisulfidlauge und gleichen Teilen Wasser. Zersetzen der Bisulfidlösung mit verdünnter  $H_2SO_4$  und nach Beseitigung der schwefligen Säure nochmaliges Ausschütteln mit Äther. Verdunsten der ätherischen Lösung bei 40–50° C., Trocknen im Exsikkator und Wiegen des zurückgebliebenen Vanillins.

Vergl. W. Busse: Studien über Vanille. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1898. 15, 1. — R. Hefelmann, Apoth.-Ztg. 1898. 13, 420. — F. Dietze, Pharm. Ctrh. 1898. 39, 485. — J. Hanus, Z. U. N. 1900. 3, 531. 657; 1905. 10, 585. — A. Moulin, Bull. Soc. Chim. Paris 1903. 29, 278; Z. U. N. 1904. 8, 523.

Über Vanille-Extrakte und deren Untersuchung siehe: W. H. Hess u. A. B. Prescott, Journ. Amer. Chem. Soc. 1899. 21, 256 u. 719; Z. U. N. 1899. 2, 946. — A. L. Winton u. M. Silvermann, Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24, 1128; Z. U. N. 1903. 6, 465. — A. E. Leach, State Board of Health of Massachusetts. 34. Jahresber. 1903, 480; Z. U. N. 1904. 8, 523. (Nach Leach stellen die meisten Vanilleextrakte des Handels nicht Präparate aus der Vanillebohne dar, sondern alkoholische Lösungen von künstlichem Vanillin oder Cumarin. L. gibt Unterscheidungsmerkmale an.) — A. L. Winton u. E. Monroe Bailey, Journ. Amer. Chem. 1905. 27, 719; Z. U. N. 1906. 11, 350 (Die Bestimmung von Vanillin, Cumarin und Acetanilid in Vanilleextrakten).

Künstliches Vanillin wird aus dem Coniferin (im Cambialsafte der Coniferen) gewonnen, technisch dargestellt wird es durch Oxydation von Eugenol. Siehe: Tiemann u. Haarmann, Berl. Ber. 1874. 7, 613; 1875. 8, 509. 1115. 1127. 1135; 1876. 9, 52. 409. 824. 1278.

**Beurteilung.** Die Vanille muß einen aromatischen Geruch und Geschmack zeigen; sie muß aus unversehrten, nicht extrahierten Kapsel Früchten der *Vanilla planifolia* bestehen; aufgesprungene, dünne, gelblichbraune, steife Früchte, sowie heliotropartig riechende Früchte sind keine marktfähige Ware. Mit Perubalsam bestrichene, mit Benzoesäure oder mit künstlichem Vanillin bestäubte Ware ist zu beanstanden.

Der Aschengehalt der Vanille darf 5% nicht übersteigen. Gute Vanille soll mindestens 2% Vanillin enthalten.

Siehe noch: P. Carles: Vanillin u. Vanille. Rep. de Pharm. 1902. [3] 14, 5.

#### 18. Zimt.

Die getrocknete, von der Oberhaut bezw. dem Periderm mehr oder weniger entblöbte, ihres ätherischen Öles noch nicht beraubte Rinde verschiedener zu den Laurineen gehörenden Cinnamomumarten.<sup>2</sup>

Im Handel kommen hauptsächlich drei verschiedene Sorten vor:

1. Der Ceylonzimt, *Cinnamomum zeylanicum* Breyne, die feinste und teuerste Sorte, außen hellbraun, zu mehreren ineinander geschachtelt, von beiden Seiten her eingerollte Rinden von 1/2 mm Dicke.

<sup>1</sup> Bull. Scienc. Pharmacol. 1901. 3, 12. — <sup>2</sup> Vergl. R. Pfister: Zur Kenntnis der Zimtrinden. Forschungsber. 1894. 1, 6. 25. — C. Hartwich, Arch. f. Pharm. 1901. 239, 181.

2. Der chinesische Zimt (Zimtkassie, gemeiner Zimt), *Cinnamomum Cassia* Blume, Rinden von 1—3 mm Dicke, meist einfach gerollt und an der Außenseite teils noch mit Korkgewebe überzogen.

3. Holzzimt, Malabarzimt von *Cinnamomum Burmanni* Blume und anderen Arten, äußerlich dem chinesischen Zimt ähnlich, meist noch mit Korkgewebe und grauem Flechtenanflug überzogen.

Zur Vermahlung gelangt meistens der chinesische Zimt, gewöhnlich Bruchware, der oft noch die Abfälle von der Ceylonzimterzeugung beigemischt werden.

*Cinnamom chips*<sup>1</sup> nennt man die Abfälle und Späne, die sich beim Schneiden und Abschälen der *Cortex Cinnamomi ceylanici* ergeben (Rindenbruch, Korkpartien, Holzspäne, abgeschnittene Spitzen der Zweige); dieselben werden auf Ceylon zur Gewinnung des Öles benutzt.

Der Gehalt der verschiedenen Zimtsorten an ätherischem Öl beträgt durchschnittlich 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

**Verfälschungen.** Mehl und Kleie von Cerealien, Sandelholz, Ölkuchen, Zimtmatta (Hirsespelzenmehl), extrahierter Galgant,<sup>2</sup> Walnußschalen,<sup>3</sup> Mandelschalen, Kakaoschalen, Haselnußschalen,<sup>4</sup> Zucker, entölter Zimt und Zimtbruch,<sup>5</sup> Chips, Eisenocker, Zigarrenkistchenholz usw.

**Mikroskopische Untersuchung.** Als Unterscheidungsmerkmale obiger Zimtarten werden in den deutschen Vereinbarungen aufgeführt:

Ceylonzimt: Bastfasern durchaus ganz getrennt, langgestreckt; Inhalt der Parenchymzellen hellbraungelb. Steinzellen sehr zahlreich, sehr dickwandig mit verzweigten Porenkanälen, Stärkekörner klein, nadelförmige Oxalatkristalle.

Zimtcassia, chinesischer Zimt: Bastfasern nicht oder nur einzeln getrennt, dicker und meist länger, mit gelblichen Wänden; Steinzellen kleiner, gelblich, weniger verdickt, mit meist einfachen Porenkanälen. Stärkekörner größer, regelmäßiger; Inhalt der Parenchymzellen braunrot bis rotbraun.

Holzcassia: Bastfasern breiter entwickelt, nicht oder nur einzeln getrennt, meist mit Bastparenchym verbunden; mehr oder weniger Reste des Korkes; Inhalt der Parenchymzellen gelbbraun.

Alle drei Zimtrinden färben sich bei Behandlung mit konz. Salzsäure intensiv blutrot. Die Membran der Stein- und Bastzellen färbt sich bei längerer Einwirkung von HCl violett (Ligninreaktion, Anwesenheit geringer Mengen von Phloroglucin oder verwandter Körper). Ungefärbt gebliebene Teile im Zimtpulver deuten auf Brotrinde, Ölsamenkuchen, Baumrinde, Mandelschalen usw. (H. Molisch l. c).

Siehe auch: B. Fischer u. C. Grünhagen, Jahresber. d. chem. Unters.-Amt. Breslau 1900/01 (Die Weizenstärke ähnlichen Stärkekörner in *Cassia lignea*). — A. Beythien, Bericht d. chem. Unters.-Amt. Dresden 1902, 18 (Zimt mit ca. 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Stärke).

Mandelkleie ist durch die großen braunen Schilferzellen gekennzeichnet. — Chips wird erkannt an der Anwesenheit von Holzelementen

<sup>1</sup> T. F. Hanausek, Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1896, 34. — <sup>2</sup> W. Schmitz-Dumont, Ztschr. öff. Chem. 1903, 9, 32. — <sup>3</sup> B. Gichard, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895, 9, 281. — <sup>4</sup> J. Malfatti, das. 1891, 5, 133. — <sup>5</sup> Th. Waage, Ber. d. pharm. Ges. 1893, 3, 159.

(mit leiterförmig durchbrochener Querwand versehenen, einfach und gehöft-getüpfelten Tracheen mit Libriform und Holzparenchym, sowie mit reich getüpfelten Markstrahlzellen) und von kleinen dickwandigen Haaren der Epidermis.

Gequollene Stärke deutet auf stattgefundene Beraubung des ätherischen Öles durch Destillation mit Wasserdämpfen.

**Chemische Untersuchung.** Hier sind außer den allgemeinen Methoden zu erwähnen:

**Bestimmung des Zimtaldehyds** (nach J. Hanus). In einen größeren Kolben (Erlenmeyer), der wie bei der Bestimmung des ätherischen Öles (S. 471) mit einem doppelt durchbohrten Stopfen usw. versehen ist, gibt man 8—10 g Zimtpulver und 100 ccm Wasser. Nachdem zum Kochen erhitzt ist (Vorsicht, Schäumen!), leitet man einen starken Wasserdampfstrom ein und destilliert 400 ccm ab. Das Destillat wird im Scheidetrichter 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther in einem Erlenmeyer-Kolben vereinigt und auf dem Wasserbade abdestilliert. Zu dem zurückgebliebenen Öl gibt man 85 ccm Wasser, schüttelt tüchtig um, bis das Öl gleichmäßig emulgiert ist und fügt etwa 0.25 g Semioxamacid in 15 ccm heißem Wasser hinzu. Der Niederschlag wird nach 24 Stdn. filtriert und bei 105° im Lufttrockenschranke getrocknet. Das gefundene Azon ergibt, mit 0.6088 multipliziert, die Menge des Aldehyds in Grammen.

Über die Darstellung des Semioxamacid siehe bei J. Hanus, Z. U. N. 1903. 6, 817 u. 1904 7, 669. — Duyk (Annal. Chim. anal. appliq. 1899. 4, 223; Chem.-Ztg. 1899. 23, Rep. 264) führt das Zimtaldehyd mit salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumacetat in das Hydrazon über.

**Nachweis von Zucker.** Vorprüfung: Schütteln mit Chloroform, wobei sich der Zucker abscheidet. Prüfung des Sedimentes mit der Lupe (Zuckerkristalle). — Zum quantitativen Nachweise werden 20 g Zimtpulver in einem Zylinder mit 100 ccm Wasser vermischt und einige Minuten tüchtig geschüttelt; nach 10 Min. wird das Schütteln wiederholt, dann filtriert. Vom Filtrate werden 25 ccm in ein Kölbchen gebracht, mit 2.5 ccm Bleiessig versetzt und die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit im 220 mm-Rohre polarisiert. Rechtsdrehung zeigt zugesetzten Rohrzucker an. Ceylonzimt zeigt schwache Linksdrehung.

Vergl. Ed. Späth, Forschungsber. 1896. 3, 291. — R. Hefelmann, Pharm. Centrbl. 1896. 27, 699. — O. v. Czadek, Ztschr. landw. Versuchsw. in Österr. 1903. 6, 522; Z. U. N. 1904. 7, 51. — Ed. Späth, Z. U. N. 1906. 11, 447.

Über die Bestimmung der Alkalität der Asche, der wasserlöslichen und wasserunlöslichen und die Bedeutung dieser Zahlen siehe H. Lährig und R. Thamm, Z. U. N. 1906. 11, 129.

Über den Nachweis schleimreicher Rinden im gepulverten Handelszimt siehe: J. Hockauf, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 74; Z. U. N. 1902. 5, 1159.

**Beurteilung.** Zimt sowie Zimtpulver muß ausschließlich aus den von ihrem ätherischen Öl nicht befreiten Rinden der drei obengenannten

Cinnamomum-Arten bestehen. Zusätze von Sorten wilder Zimtrinden, sowie von sehr schleimreichen und kaum nach Zimt schmeckenden Rinden sind nicht statthaft.

Der Aschengehalt von Zimt (lufttrockne Ware) soll 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der Gehalt an in Salzsäure unlöslicher Asche 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nicht übersteigen. Zimtasche enthält viel Mangan.

In den deutschen Vereinbarungen sind noch Grenzzahlen aufgeführt betreffs des Gehaltes an Asche und in Salzsäure löslicher Asche für aus Zimtbruch hergestelltes Zimtpulver, und zwar darf hiernach Cassiabuch 8.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 4.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in HCl Unlösliches, Ceylonbruch 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 2.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Salzsäure Unlösliches enthalten.

Verf. hält die Zulassung von Bruchzimt mit solchem Aschen- bzw. Sandgehalt für überflüssig, denn das konsumierende Publikum wird solche Ware niemals kaufen, wenn es von deren Zusammensetzung Kenntnis hat. Zimt mit 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sand ist kein marktfähiges Gewürz. Die Zulassung solcher Ware bedingt eine Schädigung reeller ehrlicher Gewürzmüller und der Konsumenten, eine Begünstigung der Schleuderkonkurrenz gewissenloser Fälscher. Obige Grenzzahlen für reinen Zimt sind so hoch, daß noch gerade genug Bruchware mit vermahlen werden kann.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch sagt: Die Asche soll von grauweißer Farbe sein und nicht über 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen, in HCl unlöslich 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Guter Zimt enthält nicht mehr als 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche. — Der Codex Austr. läßt, wie die früheren bayr. Vereinbarungen, 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in HCl Unlösliches zu. — Vergl. R. Hefelmann, Pharm. Ctrh. 1896. 37, 699 (Die Vereinbarung der Großimporteure läßt bei marktfähigem Zimtbruch einen Sandgehalt bis 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zu). — G. Rupp, Z. U. N. 1899. 2, 209.

Walnußschalen enthalten etwa 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 0.05<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sand, Haselnußschalen 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 0.08<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sand, Mandelschalen etwa 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Asche und 0.2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Sand.

Der Gehalt des Zimtes an ätherischem Öl soll nicht unter 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, der an alkoholischem Extrakt nicht unter 18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen.

Siehe noch: K. Micko: Über eine falsche Zimtrinde (mit wenig gewürzhaftem Geschmack und sehr schleimhaltig). Z. U. N. 1900. 3, 305. — W. Schmitz-Dumont: Eine vermeintliche Zimtfälschung. Ztschr. öff. Chem. 1904. 10, 315.

#### Matta. Speciol.

Matta ist eine von Österreich aus in den Handel kommende, zur Fälschung von Gewürzen dienende pulverige Masse, die aus verschiedenen minderwertigen und wertlosen Substanzen (getrocknete Birnen, Kleie, Hirse, brandige Gerste, Schwerspat, Bleichromat usw.) besteht und in verschiedenen, dem zu fälschenden Gewürze nahekommenden Farben hergestellt wird, weshalb man auch Pfeffer-, Piment-, Cassia- usw. Matta unterscheidet.

Speciol ist nach Guido Volpino<sup>1</sup> ein zimtfarbiges Pulver, das hauptsächlich aus Nelken, ferner aus Zimt, Muskatnuß und geringen Mengen von Maisstärke sowie Olivenschalen hergestellt ist.

<sup>1</sup> Giorn. Farm. Chim. 1902. 52, 502; Pharm. Ctrh. 1903. 44, 46.

Vergl. Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 53; 1887. 2, 55. 57. — M. Mansfeld, Jahresber. d. Untersuchungsanstalt d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1901, 9; Z. U. N. 1902. 5, 373.

## Zusatz.

Grenzzahlen für den Gehalt der gepulverten Gewürze an Asche und Sand in Prozenten der lufttrocknen Ware.<sup>1</sup>

	Nach d. deutsch.	Nach d. österr.	Nach d. schweiz.
	Vereinbarungen		
Anis	10.0 (2.5)	10.0	—
Cardamomen	10.0 (2.5)	—	—
Fenchel	10.0 (2.5)	10.0	—
Ingwer	8.0 (3.0)	8.0	8.0 (3.0)
Koriander	7.0 (2.0)	6.0	—
Kümmel	8.0 (2.0)	7.0	—
Majoran	14.0 (3.5—4.0)	—	—
„ geschnitten, deutscher	10.5 (2.0)	10.0 (2.0)	—
„ „ „ französis.	13.0 (2.5)		
„ Blätter, deutscher	15.0 (2.8)	15.0 (2.5)	—
„ „ „ französis.	17.0 (3.8)		
Macis	3.0 (1.0)	2.5	2.0 (0.5)
Muskatnuß	3.5 (0.5)	2.7—6.0	5.0 (0.5)
Nelken	8.0 (1.0)	8.0 (1.0)	7.0 (1.0)
Paprika	6.5 (1.0)	6.0	5.0 (0.5)
Pfeffer, schwarzer	7.0 (2.0)	5.0 (2.0)	6.5 (2.0)
„ weißer	4.0 (1.0)	3.0	3.5 (1.0)
Piment	6.0 (0.5)	6.0	6.0 (0.5)
Safran	8.0 (0.5)	8.0	8.0 (0.5)
Senf	4.5 (0.5)	5.0	5.0
Zimt	—	5.0 (1.0)	7.0 (2.0)
Cassia-Röhren	5.0 (2.0)	—	—
„ Bruch	8.5 (4.5)	—	—
Ceylon-Röhren	5.0 (2.0)	—	—
„ Bruch	7.0 (2.5)	—	—

## 2. Kochsalz, Chlornatrium.

Das Kochsalz des Handels enthält neben hygroskopischem und chemisch gebundenem Wasser eine geringe Menge Salze, die nicht Chlornatrium sind. J. König fand in Kochsalz verschiedener Herkunft bis zu 2.5% anderweitige Salze (Chlormagnesium, Natrium-, Calcium- und Magnesiumsulfat), bis zu 3.06% hygroskopisches und bis 3.1% gebundenes Wasser.

Die chemische Untersuchung von Kochsalz beschränkt sich — Verunreinigungen und Fälschungen kommen kaum vor — auf:

a) die Bestimmung des Wassers (langsames Erwärmen, Erhitzen bis zur schwachen Rotglut);

<sup>1</sup> Der Sandgehalt ist hinter dem Aschengehalt in Klammern angegeben.

b) die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes. 20–25 g 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 usw. 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 Kalkes und der Magnesia abzieht und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0.4368 den Gehalt an Natron ( $Na_2O$ ) berechnet.

Das Kochsalz ist in der Nahrung des Menschen unentbehrlich, es ist ein Nährsalz;<sup>1</sup> andererseits ist es das allgemeinste Würzmittel und übt auf die Verdauungstätigkeit einen wesentlich günstigen Einfluß aus.

### 3. Essig. *Reinfeld p. 358. Verbindungen II. p. 78.*

**Literatur:** J. Bersch: Die Essigfabrikation. Wien bei Hartleben. — P. Bronner: Lehrb. d. Essigfabrikation. Braunschweig 1876. — P. Hassack: Gärungsessig. Wien, Hartlebens Verlag 1904. — Leuchs: Die Essigfabrikation. — Pasteur: Der Essig, seine Fabrikation und Krankheiten. Übersetzt von Borgmann, 1878. — Siehe auch die Literatur in den Vereinbarungen für das Deutsche Reich.

Unter Essig, Speiseessig verstehen wir jenes bekannte essigsäure Genuß- und Konservierungsmittel, das entweder direkt durch die sog. Essiggärung aus alkoholischen Flüssigkeiten, oder indirekt durch Verdünnen von sog. Essigsprit entstanden ist.

Man unterscheidet je nach den Rohstoffen, die zur Herstellung des Essigs dienen: Branntwein- oder Spritessig (in konzentriertem Zustande: Essigsprit, dreifacher Essig), Wein-, Obstwein-, Bier-, Malz-, Trester-, Stärkezucker-, Honig-Essig.

Kräuteressig wird durch Ausziehen von Kräutern mit Essig hergestellt.

Essigessenz ist eine aus den Produkten der trocknen Destillation des Holzes hergestellte hochprozentige (60–80%) Essigsäure.

Der Essig ist also der Hauptsache nach eine verdünnte Essigsäure, welche durch Oxydation von Äthylalkohol gewonnen wird. Diese Oxydation wird in der Technik durch die sog. Essigsture bewirkt, bei welcher die Essigbakterien (die Essigmutter, *Mycoderma aceti*) die Übertragung des Sauerstoffes bewerkstelligen. Verdünnte alkoholische

<sup>1</sup> von Voit, *Physiol. d. allg. Stoffwechsels*, 363.

Flüssigkeiten (Branntwein, Wein, Obstwein, Bier usw.) — der Alkoholgehalt darf nicht unter 2 Vol.-Proz. und nicht über 12 Vol.-Proz. betragen — werden mit etwas Essig und dem Ferment versetzt und bei günstiger Temperatur (18—35° C.) und reichlichem Luftzutritt stehen gelassen. Wird dabei reiner Äthylalkohol verwendet, so erhält man farblosen oder schwach gelblich gefärbten Essig; werden Bier, Wein, Fruchtsäfte verwendet, so besitzt das gewonnene Produkt mehr oder weniger Geruch, Geschmack und Farbe des benutzten Materiales.

Nach den gesetzlichen Bestimmungen muß der für die Essigbereitung verwendete Spiritus denaturiert werden.

Dies geschieht durch Vermischung von

- a) 100 T. absol. Alkohol mit 300 T. Wasser und 100 T. Essig von 6 % Essigsäure;
- b) 400 T. absol. Alkohol mit 100 T. H<sub>2</sub>O und 100 T. Essig von 8 % Essigsäure;
- c) Branntwein mit 200 T. Essig von 3 % oder 30 T. Essig von 6 % Essigsäure, oder mit 70 T. Wasser und 100 T. Bier bezw. reinem Naturwein.

Direktes Sonnenlicht verhindert die Bildung und das Wachstum von *Mycoderma aceti* (M. Giunti,<sup>1</sup> G. Tolomei<sup>2</sup>).

Seit 1823 wird in Deutschland das von Schützenbach erfundene Verfahren der „Schnellessigfabrikation“ angewendet, nach welchem zurzeit die größte Menge des im Handel vorkommenden Essigs gewonnen wird.

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 aufgegossene alkoholische Flüssigkeit, das „Essiggut“ (6—10 Proz. Alkohol mit 20 % fertigem Essig, oft mit Bier als Nährflüssigkeit) langsam in den mittleren Raum des Fasses hinabtropft. Dieser Raum ist mit Buchenholzhobelspänen 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 zweiten, 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; aus

<sup>1</sup> Le staz. sperim. agrar. Ital. 1889. 18, 172. — <sup>2</sup> Das. 1891. 20, 380.

dem gleichen Grunde darf auch fertiger Essig nicht mit dem lebenden Essigferment in Berührung bleiben.

Der nach dem Schnell Essigverfahren gewonnene Essig hat meist einen Gehalt von 4–6% Essigsäure. Um einen stärkeren (doppelt- oder dreifachen Essig von ca. 12%) zu erzielen, gibt man zu dem einfachen Essig weitere kleine Mengen von Alkohol und läßt die Flüssigkeit nochmals den Bildner passieren. Essige mit über 12% Essigsäure kann man nicht direkt aus Alkohol erzielen, einestheils weil ein hierzu erforderter Gehalt des Essiggutes an etwa 10% Alkohol die Essigpilze schwächen bzw. töten, andererseits auch ein Essigsäuregehalt von 14% den Essigsäurepilz töten würde.

Als Störungen des Betriebes sind zu verzeichnen:

die Überoxydation. Die Leistungsfähigkeit der Bildner wird zu wenig in Anspruch genommen, daher die aus dem Alkohol gebildete Säure in Ermangelung von Alkohol in Kohlensäure und Wasser gespalten wird;

die Aldehydbildung, welche durch eine über die Leistungsfähigkeit der Bildner hinausgehende Alkoholzufuhr bedingt ist;

die Verschleimung der Bildnerfüllung; Infektion durch fremde Bakterien, Hefen- und Schimmelpilze.

Ferner können den Betrieb stören die Essigale (*Anguillula aceti* oder *oxyphila*), die Essigfliege (*Drosophila funebris*) und die Essigmilben.

Die speziell an Essigsäure angepaßten Essigale können in 9–10 proz. Essig leben, doch vermehren sie sich in solchem Essig nur sehr wenig, erst unter 6% Essigsäuregehalt ist ihre Vermehrung eine große und zwar um so größer, je weniger Essigsäure vorhanden ist. Erwärmung des Essigs auf 45° tötet die Essigale in einer Minute; Luftabschluß tötet sie in etwa 3 Tagen. Eine Säureverzehrung durch Essigale findet nicht statt. Durch ihre Bewegung hemmen sie aber die Bildung der Essigbakterienhäute, weshalb sie, in großer Menge vorhanden, schädlich wirken können; außerdem kann bei Vorhandensein großer Mengen möglicherweise auch eine Schwächung des Betriebes durch den Verbrauch von Essigbakterien zur Ernährung der Ale herbeigeführt werden.

Die Essigfliege, welche insbesondere in nicht genügend sauber gehaltenen Betrieben sich findet, schädigt den Betrieb nicht direkt, allein sie kann fremde Bakterien und Pilze auf die Maische, den Essig und die Gerätschaften übertragen, außerdem in den Flüssigkeiten ertrinken und diese durch Hinterlassung ihrer Absonderungen verunreinigen. Reinlichkeit, gute Ventilation, gedämpftes Licht in den Essigstuben, Fliegenleim können das Überhandnehmen dieser Insekten einschränken.

Gleichfalls in unsauber gehaltenen Fabriken findet man die Essigmilbe, welche wegen ihres Aufenthaltes an schmutzigen Stellen stets reichlich Bakterien und Pilze mit sich führt. Wenn dieselbe in dem Inneren der Bildner sich ansiedelt, so kann sie eine Infektionsgefahr mit sich bringen, mindestens ist ihre Gegenwart daselbst ekelregend.

Über Essigale siehe die Monographie von Czernat, welche sich im Auszuge findet in: Pasteur: Der Essig, übersetzt von E. Borgmann; ferner G. Lintner, Deutsche Med. Ztg. 1890, 25 und W. Henneberg, Deutsche Essig-

industrieltg. 1899. 3 u. 1900. 4. Über die Essigfliege siehe W. Henneberg, Deutsche Essigindustrie 1902.

Der Weinessig wird gewöhnlich nach dem älteren sog. Orleansverfahren in der Weise hergestellt, daß man ein Faß von 200–400 Liter Inhalt etwa zu  $\frac{1}{3}$  mit heißem, starkem Essig füllt, nach etwa 8 Tagen Wein zugibt 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 kann man den ersten fertigen Essig ablassen und wieder Wein nachfüllen.

Die gewerbsmäßige Herstellung von Trester-, Hefe- oder Rosinenwein für die Essigbereitung ist verboten. Vergl. Kulisch, Deutsche Essigind. 1905. 9, 66.

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 Trockne verdampft, der Rückstand auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Dadurch werden die organischen Beimengungen zerstört und essigsaures Natron bleibt zurück, aus dem dann durch Destillation mit Schwefelsäure die Essigsäure abgeschieden wird. Diese wird durch nochmalige Destillation über chromsaures Kali gereinigt.

Siehe noch: Über die Essigsäuregärung bei F. Lafar, Technische Mykologie I, 342; — ferner E. Ch. Hansen, Ber. d. deutsch. bot. Ges. 11, 69. — M. Wermischeff, Ann. de l'Inst. Pasteur 1893. 7, 213; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 254. — W. Henneberg: Reinkultur in der Essigfabrikation. Ztschr. landw. Gewerbe 1905, 95.

Über Tresteressig siehe J. Bersch, Industrieblätter 1886, 38.

Über Honigessig: Colard, Rev. internat. des falsific. 1893/94. 7, 151; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 425. — H. Kämmerer, Mitt. d. städt. Unters.-Anst. in Nürnberg 1889. — J. J. Hofmann, Pharm. Weekblad 1905. 42, 704; Z. U. N. 1906. 11, 356.

Über Malzessig: O. Hehner, Ztschr. f. Spiritus-Ind. 1891. 14, 105.

Über Weinessig: H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1889. 34, 14; Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 253. — C. Silva, Le staz. Sperim. Agrar. Ital. 25, 89; Chem. Ctrbl. 1894. I, 247. — S. Steiner, Chem. Ctrbl. 1885, 170. — K. Farnsteiner, Z. U. N. 1899. 2, 198. — A. Fröhner: Zur Analyse des Weinessigs. Z. U. N. 1903. 9, 361. — W. Fresenius. Zur Beurteil. d. Weinessigs. Z. U. N. 1905. 10, 121.

Über Behandlung von frisch bereitetem Essig: J. Bersch, Ztschr. landw. Gewerbe 1888. 8, 16.

#### Wirkung des Essigs auf die Verdauung.

Essig steigert die Peristaltik und erzeugt leicht Diarrhöen; die Amylumverdauung und die Peptonisierung werden durch ihn verlangsamt, daher im Gebrauch desselben Maß zu halten ist.

Siehe noch A. Stutzer, Landw. Versuchsst. 38, 257.

Verunreinigungen, Verfälschungen des Essigs. Verunreinigt kann der Essig sein durch Metallsalze, die derselbe aus den Auf-

bewahrungsgefäßen oder von den Abzapfhähnen, Trichtern, Gummischläuchen aufgenommen hat.

Gefälscht wird Essig durch Zusatz von Wasser, von Mineralsäuren oder organischen Säuren, von scharfen Pflanzenextrakten, schädlichen

(Sprite) **Über die chemische Unterscheidung von Gärungsessig und Essigessenz** veröffentlicht

Dr. H. Fincke eine lesenswerte Abhandlung. Der Verfasser gründet die Unterscheidung der genannten Essigsorten auf die Bestimmung der Ameisensäure, die in dem aus Holzeisig gewonnenen Präparate stets vorkommt, und gibt dazu folgende Methoden an:

1. Bestimmung der Ameisensäure in Essigsäure und in farbloser Essigessenz. 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 100 Kubikzentimeter Wasser, 5 g Natriumacetat und 10 bis 20 ccm Quecksilberchloridlösung (10 prozentig, unter Zusatz von Natriumchlorid hergestellt) in einem Erlenmeyer-Kolben am Rückflußkühler zwei Stunden im siedenden Wasser erhitzt. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wird von der noch warmen Flüssigkeit im Gooch-Tiegel mit Asbestfüllung oder auf gewogenem Filter ab-

filtriert, mit warmem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach einstündigem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank gewogen. Durch Multiplikation mit 0,0977 ergibt sich die Ameisensäuremenge.

2. Bestimmung der Ameisensäure in Essig und Essigsprit und in gefärbter oder aldehydhaltiger Essigessenz. Die Flüssigkeitsmenge, die zweckmäßig so gewählt wird, daß sie 5,0–10,0 Essigsäure enthält, wird in genau vorgeschriebener Weise mit Wasserdämpfen überdestilliert und in einem eine Calciumkarbonataufschwemmung enthaltenden Kolben aufgefangen. Das Filtrat der Calciumkarbonataufschwemmung säuert man nun mit Salzsäure schwach an, versetzt mit 10 bis 20 ccm Quecksilberchloridlösung, erhitzt zwei Stunden im siedenden Wasserbade und bringt das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wie oben angegeben zur Wägung.

Aus den zahlreichen ausgeführten Bestimmungen geht hervor, daß bei dem jetzigen Reinheitszustande der Essigsäure in den meisten Fällen nicht nur Gärungsessig und verdünnte Essigessenz auf diesem Wege unterschieden, sondern auch Zusätze von Essigessenz zu Gärungsessig festgestellt werden können. (Die d. Essigindustrie 1911, Nr. 19.) (Fortsetzung folgt.)

tiger Sorten

ge von etwa senden.

n in gleicher e ( $K_2O$ ;  $P_2O_5$ )

rakt nach dem ampt wiederum

Titration von olphitalein als wendung der alkali = 0.06

in Gewichts- Menge Essig-

nachweises löst Bayer u. Co. m Essig, der ieser Lösung. ufärbung ein

Essigprobe ist

00) zu mineral- (g) nach sich. Annuario della 1.

Rosanilinchlor- lich die Flüssig- utralisation mit 1893. 3, 176;

, Pharm. Ctrlh. 8. — Jöhning, 886. 1, 127. —

1 Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1885, 6.

bewahrungsgefäßen oder von den Abzapfhähnen, Trichtern, Gummischläuchen aufgenommen hat.

Gefälscht wird Essig durch Zusatz von Wasser, von Mineralsäuren oder organischen Säuren, von scharfen Pflanzenextrakten, schädlichen Farbstoffen, sowie durch Beimischung minderwertiger Sorten (Spritessig) zu besseren Sorten (Weinessig).

### Untersuchung des Essigs.

Probeentnahme. Essigproben sind in einer Menge von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter in mit Korkstopfen verschlossenen Flaschen einzusenden.

1. **Spezifisches Gewicht, Extrakt und Asche** werden in gleicher Weise wie beim Weine bestimmt. Einzelne Mineralbestandteile ( $K_2O$ ;  $P_2O_5$ ) bestimmt man in bekannter Weise.

P. Küpke (Pharm. Ctrbl. 1905. 46, 84) feuchtet den Extrakt nach dem erstmaligen Eindampfen nochmals mit 2—5 ccm Wasser an und dampft wiederum ein, um die Essigsäure völlig aus dem Rückstande zu vertreiben.

2. **Säuregehalt.** Derselbe wird bestimmt durch Titration von 10—20 ccm Essig mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator oder bei stark gefärbten Essigproben unter Anwendung der sog. Tüpfelmethode auf Lackmuspapier. — 1 ccm Normalalkali = 0.06 Essigsäurehydrat ( $C_2H_4O_2$ ).

Zur Umwandlung der so gefundenen Volumprozent in Gewichtsprozent dividiert man die für 100 ccm Essig gefundene Menge Essigsäurehydrat durch das spezifische Gewicht.

3. **Freie Mineralsäure.** a) Behufs qualitativen Nachweises löst man 0.1 g Methylviolett (B 2, Nr. 56 der Farbenfabrik Bayer u. Co. in Elberfeld) in 1 Liter Wasser und setzt zu 20—25 ccm Essig, der auf 2% Essigsäuregehalt verdünnt ist, 4—5 Tropfen dieser Lösung. Bei Gegenwart von Mineralsäuren tritt Grün- oder Blaufärbung ein (H. Stockmeier).<sup>1</sup>

Ein Vergleich mit einer mit Mineralsäure versetzten Essigprobe ist zu empfehlen.

Zusatz einiger Tropfen verdünnter Tropäolinlösung (Tropäolin 00) zu mineral-säurehaltigem Essig zieht das Auftreten roter Wolken (Fällung) nach sich. K. Heumann, Berl. Ber. 1881. 14, 286. — Vergl. T. Gigli, Annuario della Soc. chim. di Milano 1899. 5, 27; Chem.-Ztg. 1899. 23, Rep. 301.

Gibt man zu 1 ccm Essig 1 Tropfen einer alkoholischen Rosanilinchlorhydratlösung (25 g Fuchsin in 100 ccm 90 proz. Alkohol), so färbt sich die Flüssigkeit bei Anwesenheit von Mineralsäure schmutzig gelb; nach Neutralisation mit Alkali erscheint die Fuchsinfarbe wieder. G. Griggi, Selmi 1893. 3, 176; Chem.-Ztg. 1893. 17, Rep. 276.

Andere qualitative Prüfungsmethoden siehe bei: J. Neßler, Pharm. Ctrbl. 1877, 329. — W. Bachmeier, Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 228. — Jöhning, Chem. techn. Central-Anzeiger 4, 507; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 127. —

<sup>1</sup> Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1885, 6.

*Über die chemische Unterscheidung von Gärungsessig und Essigessenz* veröffentlicht Dr. H. Fincke eine lesenswerte Abhandlung. Der Verfasser gründet die Unterscheidung der genannten Essigsorten auf die Bestimmung der Ameisensäure, die in dem aus Holzessig gewonnenen Präparate stets vorkommt, und gibt dazu folgende Methoden an:

1. Bestimmung der Ameisensäure in Essigsäure und in farbloser Essigessenz. 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 100 Kubikzentimeter Wasser, 5 g Natriumacetat und 10 bis 20 ccm Quecksilberchloridlösung (10 prozentig, unter Zusatz von Natriumchlorid hergestellt) in einem Erlenmeyer-Kolben am Rückflußkühler zwei Stunden im siedenden Wasser erhitzt. Das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wird von der noch warmen Flüssigkeit im Gooch-Tiegel mit Asbestfüllung oder auf gewogenem Filter ab-

filtriert, mit warmem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und nach einstündigem Trocknen im Wasserbadtrockenschrank gewogen. Durch Multiplikation mit 0,0977 ergibt sich die Ameisensäuremenge.

2. Bestimmung der Ameisensäure in Essig und Essigsprit und in gefärbter oder aldehydhaltiger Essigessenz. Die Flüssigkeitsmenge, die zweckmäßig so gewählt wird, daß sie 5,0–10,0 Essigsäure enthält, wird in genau vorgeschriebener Weise mit Wasserdämpfen überdestilliert und in einem eine Calciumkarbonataufschwemmung enthaltenden Kolben aufgefangen. Das Filtrat der Calciumkarbonataufschwemmung säuert man nun mit Salzsäure schwach an, versetzt mit 10 bis 20 ccm Quecksilberchloridlösung, erhitzt zwei Stunden im siedenden Wasserbade und bringt das ausgeschiedene Quecksilberchlorür wie oben angegeben zur Wägung.

Aus den zahlreichen ausgeführten Bestimmungen geht hervor, daß bei dem jetzigen Reinheitszustande der Essigsäure in den meisten Fällen nicht nur Gärungsessig und verdünnte Essigessenz auf diesem Wege unterschieden, sondern auch Zusätze von Essigessenz zu Gärungsessig festgestellt werden können. (Die d. Essigindustrie 1911, Nr. 19.) (Fortsetzung folgt.)

und sicher arbeitenden Füllapparat, welcher allen billig zu fordernden Ansprüchen genügt, ist wiederholt gestellt worden, und mancher Fachmann hat sich mit der Herstellung solcher Apparate befaßt.

In ausführlicher und erschöpfender Weise hat Stabsapotheker Th. Budde-Berlin die Ampullenfrage in Heft 45 der „Veröffentlichungen aus dem Gebiete des Militärsanitätswesens“ behandelt (vergl. Pharm. Ztg. 1911, Nr. 19); das Studium dieser Arbeit sei jedem Interessenten warm empfohlen. Nur die Frage des Ampullenfüllapparates scheint noch in

56. Jahrgang Nr. 46.

dieses Gemisch unter häufigem Umschütteln längere Zeit einer Temperatur von 35° ausgesetzt. Andererseits werden 50,0 (frisch hergestelltes) Schwefelkalium in 40,0 heißer Natronlauge gelöst und mit 200,0 Spiritus längere Zeit erhitzt. Diese Lösung sowie eine Auflösung von 100,0 Resorcin und 20,0 Salicylsäure in 200,0 Spiritus werden der obigen Teerlösung zugefügt, die ganze Menge durchgeschüttelt und zum Absetzen beiseite gestellt. Zuletzt werden noch einige Tropfen Rizinusöl und eine geringe Menge ätherischer Öle zugesetzt (Hahn-Holfert-Arends, Spezialitäten und Geheimmittel). Lithantrol ist nach den Angaben in Gehees Codex ein mit Seife behandeltes Teerprodukt.

Nr. 669. *Thioestrin*. Was ist Thioestrin?

Antwort. Thioestrin Dr. Pfeffer ist ein neues Schwefelpräparat von nicht näher bekannter Zusammensetzung, das in Form einer Einreibung gegen Gicht, Rheumatismus usw. Verwendung finden soll.

Nr. 670. *Viskose*. Um einige nähere Angaben über Viskose wird gebeten.

Antwort. Viskose heißt eine aus Baumwolle, Leinen und Holzzellulose durch Behandlung mit Ätzalkalien und Schwefelkohlenstoff erhaltene schleimige, gelatineartige, grünlichweiße Masse, die zum Überziehen von Geweben, zur Appretur, Leimung von Papierstoffen, weiter als

C. Pollacci, Riv. Viticolt. et Enologia Ital. 1886. 10, 627; Chem. Ctrbl. 1887, 260. — Nickel, Pharm. Ztg.; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 604. — Schuhmacher-Kopp, Chem. Ztg. 1903. 27, 1176. — G. A. Venturi, Staz. sperim. agrar. Ital. 1903. 36, 743; Z. U. N. 1904. 7, 571. — D. Ganassini, Boll. Chim. Farm. 1903. 42, 241; Z. U. N. 1904. 7, 571. Siehe auch die Vereinbarungen für das Deutsche Reich II, 83.

b) Quantitative Bestimmung der freien Mineralsäuren. Nach A. Hilger.<sup>1</sup> Sein Verfahren beruht darauf, daß Natriumacetat bei Siedhitze bezw. 60—70° vollkommen durch Schwefelsäure zersetzt wird. — Man 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Farbenübergange, der sehr scharf eintritt, versetzt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure werden vom verbrauchten Normalalkali abgezogen, der Rest an Normalalkali auf die vorhandene Mineralsäure (Salz- oder Schwefelsäure) berechnet.

1 ccm Normalalkali = 0.049 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0.03645 HCl.

Nach M. Vizern.<sup>2</sup> Man bestimmt in 50 ccm Essig die Gesamtmenge an Mineralsäure, also Schwefelsäure durch Füllen mit salzsaurer Chlorbaryumlösung, Salzsäure nach Neutralisieren mit Alkali und Wiederansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung. Wenn keine freien Säuren dieser Art vorhanden sind, so entstehen nur geringe Trübungen. Dann werden 50 ccm Essig in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und im Glührückstande ebenfalls Schwefelsäure und Salzsäure bestimmt. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung gibt die Menge freie Säure, da diese durch Glühen des Rückstandes verflüchtigt wurde.

Über die Bestimmung freier Schwefelsäure siehe noch B. Kohnstein, Dingl. pol. Journ. 1885. 256, 128. — Ph. Schidrowitz, Analyst. 1903. 28, 233; Z. U. N. 1904. 7, 571.

Zur Bestimmung freier Salzsäure oder Salpetersäure destilliert man 300—500 ccm Essig mit vorgelegtem Kühler und bestimmt im Destillate etwa vorhandene Salzsäure quantitativ mit Silberlösung in bekannter Weise; Salpetersäure wird nach den bei „Wasser“ angegebenen Methoden bestimmt.

4. **Fremde, freie organische Säuren.** Oxalsäure wird an dem auf Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak entstehenden Niederschlage erkannt. Der Niederschlag kann abfiltriert und gewogen werden. 1 CaO = 2.25 krist. Oxalsäure, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. (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“.

<sup>1</sup> Arch. f. Hyg. 1888. 8, 448. — <sup>2</sup> Journ. pharm. Chim. 1886. 6, Sér. 13, 394; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 126.

Zur Prüfung auf freie Apfelsäure dampft man eine größere Menge Essig ein und fällt mit Bleiacetat, das bei Gegenwart von Apfelsäure einen weißen voluminösen Niederschlag gibt. Man filtriert denselben ab, zerteilt ihn in Wasser und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff; das Filtrat vom Schwefelblei wird zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und zur annähernden quantitativen Bestimmung der Apfelsäure titriert, oder man erwärmt das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Calciumcarbonat, filtriert und weist das entstandene apfelsaure Calcium mikroskopisch nach.

A. E. Leach (State Board of Health of Massachusetts. 34. Jahresber. 1903; Z. U. N. 1904. 8, 645) gibt zu dem Essig in einem Reagensglase einige Tropfen 10 proz. Chlorcalciumlösung und macht mit Ammoniak leicht alkalisch. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Gibt man nun zu dem Filtrate das dreifache Volumen Alkohol, so entsteht bei Anwesenheit von Apfelsäure, ein dicker flockiger Niederschlag.

**5. Nachweis von Metallen** (Kupfer, Blei, Zinn, Zink). Qualitativ prüft man mit Schwefelwasserstoffwasser, auf Kupfer (bei farblosem Essig) mit Ferrocyanalkalilösung. Die quantitative Bestimmung geschieht nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse.

Man dampft 250 oder 500 ccm Essig ein und nimmt den Rückstand bei extraktarmen Essigen mit Salzsäure auf; bei extraktreichen Proben verascht man den Rückstand unter Zusatz von Soda und Salpeter. Die salzsaure Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt usw.

Geringe Kupfermengen können auch kolorimetrisch bestimmt werden. Vergl. unter „Branntwein“.

**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. Die Natur der scharf schmeckenden Stoffe wird in den meisten Fällen auf chemischem Wege nicht zu ermitteln sein. Man vergl. event. G. Dragendorff: Gerichtlich chemische Ermittlung von Giften. Göttingen.

**7. Nachweis und Bestimmung von Konservierungsmitteln.** Salicylsäure und Benzoesäure, welche man dem Essige durch Ausschütteln mit Äther entzieht, ferner Borsäure werden wie bei „Milch“, S. 188 u. 189, nachgewiesen.

Formaldehyd scheidet man durch Destillation des Essigs ab und weist es in dem Destillate nach durch Ausführung der auf S. 117 angegebenen Reaktionen.

Nach K. Farnsteiner<sup>1</sup> kann auch Essig, der frei von Formaldehyd ist, eine schwache Formaldehydreaktion geben.

**8. Prüfung auf Teerfarben.** Siehe bei „Wein“.

**9. Nachweis und Bestimmung von Alkohol.** Alkohol wird qualitativ nachgewiesen, indem man das Destillat des Essigs mit einigen Tropfen Jod in Jodkalium (1 T. Jod auf 5–6 T. H<sub>2</sub>O) versetzt, verdünnte Kalilauge zufügt, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist,

<sup>1</sup> Forschungsber. 1897. 4, 8.

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 zweiten Destillation unterworfen und auf 100 ccm aufgefüllt. Bestimmung des spezifischen Gewichtes, Alkoholtabelle von Windisch; Division durch 5.

Über den Nachweis von Methylalkohol im Weinessig siehe R. Robine, Annal. chim. anal. 1901. 6, 127. 171; Z. U. N. 1901. 4, 197.

10. Prüfung auf Aldehyd. Siehe bei „Spiritus“.

Vergl. C. Böttinger, Chem.-Ztg. 1900. 24, 793.

11. Weinstein, Dextrin. Wie bei „Wein“.

Zur Bestimmung von Weinstein dampft man etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Essig auf 100 ccm ein, setzt nach dem Erkalten ein gleiches Volumen Alkohol zu und läßt eine Zeitlang stehen. Der sich ausscheidende Weinstein wird gesammelt und wie bei „Wein“ bestimmt.

Dextrin wird beim Vermischen des Essigs mit dem gleichen Volumen Alkohol ausgeschieden. Siehe bei „Wein“.

12. Ermittlung der Abstammung des Essigs. Ob ein Essig ein Holz-, Obst-, Wein- oder Spritessig ist, läßt sich nicht immer sicher entscheiden. Eventuellen Aufschluß können geben die Bestimmung von Alkohol, Aldehyd, Extrakt, Asche und einzelne Bestandteile derselben (Kali, Phosphorsäure), Glycerin, Weinstein, freie Weinsäure, Äpfelsäure, Dextrin. Über den Nachweis und die Bestimmung dieser Substanzen vergl. unter „Wein“.

Als Anhaltspunkte für die Ermittlung der Abstammung des Essigs dienen folgende Angaben:

Sprit- oder Branntweinessig hat wenig Extrakt und wenig Asche mit neutraler oder schwach alkalischer Reaktion; er kann Alkohol und Aldehyd enthalten.

Bier-, Wein-, Obst- und Malzessige liefern erheblich mehr Extrakt und eine alkalisch reagierende, Kali und Phosphorsäure enthaltende Asche; auch diese Essige können Alkohol und Aldehyd enthalten.

Weinessige enthalten gewöhnlich Weinstein, etwas Glycerin und zuweilen freie Weinsäure.<sup>1</sup>

Obstessige enthalten gewöhnlich noch freie Äpfelsäure.<sup>2</sup>

Bier-, Malz- und Stärkezuckeressige enthalten meistens Dextrin; in Bier- und Malzessigen sind auch gelöste Proteinstoffe bzw. Amide vorhanden.

<sup>1</sup> Vergl. H. Weigmann, Rep. anal. Chem. 1886. 6, 402; H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1889. 34, 14. — <sup>2</sup> Vergl. A. W. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 1898. 20, 3; Chem.-Ztg. 1898. 22, Rep. 59; Franc G. Ryan, Amer. Journ. Pharm. 1899. 71, 71; Z. U. N. 1899. 2, 954; R. E. Doolittle u. W. H. Hess: Obstweinessig, seine festen Bestandteile und Aschenbestandteile. Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. 22, 218; Z. U. N. 1900. 3, 719.

Holzeßige können an der eventuellen Gegenwart von Phenolen, Kreosot usw. erkannt werden.

**Phenole** erkennt man durch Prüfung des ätherischen Auszuges der Essige mit Bromwasser.

Zu beachten ist, daß die vorstehend als charakteristisch bezeichneten Stoffe auch fehlen können und in Mischungen wenig Handhabe bieten; außerdem gibt ihre Anwesenheit keinen sicheren Beweis für das Vorliegen einer bestimmten Essigsorte (z. B. Weinessig), da die charakteristischen Bestandteile auch beigemischt sein können.

Über den Nachweis von Essigessenz in Gärungseßig siehe: F. Rothenbach, Deutsche Essigind. 1902. 6, 49 u. 59. — Eug. Schmidt, Z. U. N. 1906. 11, 386.

#### Beurteilung des Essigs.

1. Speiseessig soll einen reinen, seiner Bezeichnung entsprechenden Geruch und Geschmack besitzen; er soll nach der Neutralisation weder scharf noch brenzlich schmecken, wenn er nicht als gewürzhaltig deklariert ist.

2. Derselbe soll klar und durchsichtig sein. Essige, welche Essigale oder Pilzwucherungen enthalten, sind als unappetitlich, als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden.

3. Speiseessig soll im allgemeinen 3.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, keinesfalls unter 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Essigsäurehydrat enthalten, Doppelessig mindestens 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, dreifacher Essig oder Essigsprit mindestens 10.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Siehe auch G. Popp, Z. U. N. 1903. 6, 952.

4. Essige, welche Mineralsäuren oder fremde organische Säuren enthalten, sind als gefälscht zu beanstanden; Zusätze von scharfschmeckenden Stoffen sind zu beanstanden, ebenso die Anwesenheit von Schwermetallen wie von Holzteerbestandteilen (Phenolen, Kreosot usw.).

5. Essige, welche Konservierungsmittel enthalten, müssen dementsprechend bezeichnet sein.

6. Die Bezeichnung: Reiner Weinessig, Prima Weinessig, Weinessig ff. usw. ist nur Produkten beizulegen, welche aus einer nur aus Wein (i. Sinne d. Ges.) hergestellten Essigmaische stammen. Weinessig schlechthin muß aus einer Maische hergestellt sein, die mindestens 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wein enthielt, dessen Alkohol in Essigsäure umgewandelt ist; auch dies Produkt muß Geruch und Geschmack nach Weinessig besitzen.

Eine Mischung von 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Branntweinessig und 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wein ist kein Weinessig. — Vergl. K. Farnsteiner, Forschungsber. 1896. 3, 54. — A. Jonscher, Ztschr. öff. Chem. 1905. 11, 468.

7. Die Frage, ob Bier-, Wein-, Spirit- usw. Essig vorliegt, kann nicht immer mit Sicherheit beantwortet werden.

8. 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.

Siehe auch: A. E. Leach u. H. C. Lythgoe: Apfelweinessig u. Vorschläge für Reinheitsnormen. Journ. Amer. Chem. Soc. 1904. **26**, 375; Z. U. N. 1905. **9**, 236.

9. Essigessenzen dürfen nur in dicht verschlossenen Behältern bezw. Flaschen in den Handel gebracht werden. Diese Behälter sind mit folgender Aufschrift in roten Buchstaben auf weißem Grunde zu versehen: „Vorsicht! Essigessenz! Nur nach starker Verdünnung mit Wasser zu Genußzwecken zu verwenden!“

## Die alkoholischen Genußmittel.

### 1. Bier.

**Literatur:** A. Jørgensen: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. — J. König: Chemie der menschl. Nahrungsmittel. — Carl Lintner, Lehrb. d. Bierbrauerei 1877. — E. Leiser-Heiss, Die Malz- u. Bierbereitung 1900. — C. J. Lintner, Grundriß d. Bierbrauerei (Thaerbibliothek). — P. Lindner: Mikrosk. Betriebskontrolle in dem Gärungsgewerbe. — Moritz und Morris: Handb. der Brauwissenschaft, bearb. von W. Windisch 1893. — E. Prior: Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres 1896. — J. E. Thausing: Theorie und Praxis der Malzbereitung u. Bierfabrikation. — W. Windisch: Das chem. Laboratorium des Brauers.

Bier ist ein durch weinige Gärung aus Gerstenmalz oder für bestimmte Biersorten auch aus Weizenmalz unter Zuhilfenahme von Wasser, Hopfen und Hefe hergestelltes, noch in schwacher Nachgärung befindliches Getränk, das neben Alkohol und Kohlensäure noch geringe Mengen unvergorener, aber teils noch vergärbare Extraktstoffe enthält.

Vorstehende Definition hat nur Gültigkeit für Bayern, Württemberg und Baden, in welchen Ländern die Verwendung von Malzsurogaten gesetzlich verboten ist. In anderen Ländern können auch die steueramtlich zulässigen Ersatzmittel für Malz wie Reis, Mais, Hirse, stärke-mehlhaltige Früchte, sogar Rüben- und Stärkezucker, Maltose und Syrupe verwendet werden.

Von allen alkoholischen Getränken wird das Bier in den größten Quantitäten genossen. Der Bierkonsum belief sich 1899 pro Kopf der Bevölkerung in Deutschland auf 125.0 Liter, wogegen der Verzehr von Wein sich auf 6.44, der von Branntwein auf 8.8 Liter pro Kopf und Jahr stellt.

## A. Rohmaterialien.

### 1. Das Brauwasser.

Jedes gute Trinkwasser hat auch als tauglich zum Brauen und Mälzen zu gelten (Lintner).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nicht jedes gute Brauwasser besitzt die Eigenschaften eines guten Trinkwassers.

Wasserqualitätsmaterialien: 1. Ammoniak  
2. Kupfer  
3. Zinn  
4. Zinn Bier.

517

Gutes Brauwasser soll nach Lintner<sup>1</sup> in 100 000 T. nicht mehr enthalten als

50 Gew.-T. Gesamtrückstand,  
5 Gew.-T. Chlor,  
2—4 Gew.-T. Salpetersäure (wenn das Wasser nur Spuren von Chlor und organischen Substanzen enthält),  
8 Gew.-T. Schwefelsäure (bei Abwesenheit von tierischen Stoffen und deren Umwandlungsprodukten).

Zur Oxydation der organischen Stoffe in 100 000 T. sollen nicht mehr als 0.2 T. Sauerstoff = 1.0 Kaliumpermanganat erforderlich sein.

Der Härtegrad des Wassers soll 16—18 nicht übersteigen; bei vorwiegendem Gehalt von doppeltkohlensaurem Kalk wird man noch 20—25° zugeben können; Magnesia soll nicht mehr als 4 Gew.-T. in 100 000 T. enthalten sein.

Wasser, welche viel Kalk- und Magnesiacarbonate enthalten, verlangsamen und beeinträchtigen das Quellen und Keimen der Gerste; nachteilig auf den Keimungsprozeß wirken Natrium, besonders aber Calcium- und Magnesiumchlorid.<sup>2</sup> Sehr weiches Wasser entzieht der Gerste viel Salze, deren Gegenwart in derselben auf den späteren Keimungsprozeß und in der gärenden Würze von Bedeutung ist; der Einfluß weichen Wassers wird jedoch überschätzt (E. Prior).<sup>3</sup>

Brauwasser sei frei oder fast frei von Eisenverbindungen.

Ist das Eisen als kohlensaures Eisenoxydul vorhanden, so scheidet es sich in Berührung mit der Luft als Oxydhydrat aus und läßt sich leicht durch Filtration entfernen. In Moorwässern kommt es öfter als schwefelsaures Eisenoxydul vor.

Vergl. R. E. Evans: Einfluß des Eisens bei der Bierbereitung. *Brewing Trade Review* 1905, 578; *Wochenschr. f. Brauerei* 1905, 22, 699.

Vor allem muß das im Brauereibetriebe zu verwendende Wasser — besonders bei den Operationen, wo dasselbe nicht gekocht wird (Wässern der Hefe, Reinigen der Bottiche usw.) — möglichst frei sein von in Würze und Bier entwicklungsfähigen Keimen (Schimmel-, Sproß- und Spaltpilzen). Eine Untersuchung des Wassers auf solche Keime ist stets auszuführen. Sie geschieht nach Emil Chr. Hansens Methode.<sup>4</sup>

In 20 bzw. 25 Stück Freudenreich-Kölbchen werden je 20 ccm Würze oder Bier gegeben; nach dem Sterilisieren fügt man je einen Tropfen ( $\frac{1}{25}$  ccm) des betreffenden Wassers zu und läßt die Fläschchen 8 Tage bei 25° im Thermostaten und 8 Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen. Die Zahl der Fläschchen, in welchen die Nährlösung angegriffen erscheint, wird mit 5 bzw. 4 multipliziert, um das Ergebnis in Prozenten auszudrücken.

Es ist demnach jedes Wasser, welches klar, farb- und geruchlos ist, nicht übermäßig viel Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium

<sup>1</sup> *Ztschr. ges. Brauw.* 1879, 62; 1880, 2. — <sup>2</sup> *Das.* 1878, 33. 373; 1880, 7; 1881, 130. — <sup>3</sup> E. Prior: *Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres.* Leipzig 1896, 96. 286. — <sup>4</sup> *Ztschr. ges. Brauw.* 1888, 1; Prior l. c. 15.

enthält und frei von Eisen ist, als für Brauzwecke geeignet anzusehen. Die mäßig harten Wasser, namentlich wenn die Härte vorwiegend durch Calciumsulfat bedingt ist, verdienen den Vorzug, weil die Würze bei Verwendung härteren Wassers stärker mit Kalkverbindungen angereichert wird, mit Salzen, welche die Hefe zu ihrer Ernährung bedarf.

In Anerkennung der Bedeutung des Kalkgehaltes härtet man in England das weiche Wasser durch Zusatz von Gips. Dies Verfahren wird nach der Stadt Burton, in welcher es zuerst angewendet wurde, Burtonisieren genannt.

Über den Einfluß des Gipsgehaltes eines Brauwassers sagt Lintner:<sup>1</sup>

1. Die Extraktausbeute wird dadurch wesentlich vermindert; 2. der Gehalt der Würze an Proteinen 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 Einmaischen (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.

Siehe auch: W. Windisch u. H. Boden: Über d. Einfluß des Gipses auf d. Stärke- u. Eiweißabbau beim Maischprozesse. Wochenschr. f. Brauerei 1904. 21, 775. 787. 799. 823. 837. — A. Fernbach: Über d. Einfluß d. Zusammensetzung d. Wassers auf d. Verzuckerung. Wochenschr. f. Brauerei 1906. 23, 159.

## 2. Die Gerste.

Von den verschiedenen Gerstensorten hat für die Bierbereitung die zweizellige 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 mißfarbenen Körnern, soll keinen dumpfen Geruch und keine Pilzbildungen zeigen; das Endosperm soll eine mehlige 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.

Mangelhafte, schlechte Gerste erkennt man besonders am erdigen, modrigen Geruch, meist auch an den braunen Spitzen der Körner, die durch Pilzwucherungen hervorgerufen werden sollen. Auch ein zusammengeschrumpfter, dunkelgefärbter Keimling deutet auf nachteilige Veränderungen der Gerste (unreif geerntete, feucht geerntete Gerste, Lagerung in schlecht ventilierten, dumpfen Räumen).

Die Zusammensetzung der Gersten verschiedener Länder, selbst diejenige eines und desselben Landes ist eine wesentlich verschiedene. Deutsche Gerstensorten ergaben nach J. König: Wasser = 8.70—21.59%; N-Substanz = 6.70—15.81%; Fett = 0.80—3.08%; N-freie Extraktstoffe = 59.35—72.14%; Holzfaser = 3.31—9.63%; Asche = 1.56 bis 6.50%.

<sup>1</sup> Der Bierbrauer 1876, 241.

C. J. Lintner<sup>1</sup> führt für die mittlere Zusammensetzung guter Braugerste folgende Zahlen an:

Wasser	Protein	Stärke	Sonstige N-freie Stoffe	Fett	Rohfaser	Asche
14%	9%	62%	3.5%	2.5%	6.5%	2.5%

Der Gehalt der Gerste an N-Substanz ist bei glasigen Körnern größer als bei mehligem. Stickstoff- (Chilisalpeter-) und Phosphorsäuredüngung erhöhen den N-Gehalt der Gerste; bei Braugersten ist aber ein niedriger N-Gehalt erwünscht. Fr. Farsky<sup>2</sup> hat nachgewiesen, daß durch Beregnen der Gerste sowohl die Eiweißstoffe als auch die Kohlehydrate Zersetzungen unterliegen, und die Löslichkeit der organischen Stoffe zunimmt.

J. König<sup>3</sup> teilt folgende von M. Märker ausgeführte Analysen von normaler und beregneter Gerste mit:

Gerste	Amide	Eiweiß		Maltose	Dextrin	Stärke	
		löslich	unlös.			löslich	unlös.
Normal	1.5%	4.6	91.5	3.12	2.14	1.76	62.02
Ausgewachsen	22.2	1.8	72.8	14.70	2.44	1.17	52.34

In der ausgewachsenen Gerste fand also eine Zunahme an Amiden und Maltose, eine Abnahme von unlöslichem Eiweiß und Stärke statt.

Die Protein- und Stickstoffsubstanzen der Gerste bestehen aus: Glutenskasein, 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%.

Unter den löslichen Stickstoffverbindungen findet sich ein von der Diastase verschiedenes Enzym, die Glykase; diese besitzt ein Umwandlungs-, aber kein Lösungsvermögen für Stärke, kann dieselbe also erst dann in Dextrose überführen, wenn sie durch Diastase in Maltose und Dextrin umgewandelt ist.

Die von Cuisinier<sup>4</sup> entdeckte Glykase wurde eingehend studiert von R. Géduld<sup>5</sup> und von M. W. Beyerink.<sup>6</sup>

Amide sind in ungekeimter Gerste nur in geringen Mengen vorhanden, werden aber beim Keimprozesse in reichem Maße gebildet. Siehe obige Tabelle.

Über Hordenin, ein Alkaloid aus Gerstenkeimen siehe: E. Léger, Compt. rend. 1906. 42, 108; Wochenschr. f. Brauereien 1906. 23, 58. — L. Camus, Compt. rend. 1906. 42, 110; Wochenschr. f. Brauereien 1906. 23, 83.

<sup>1</sup> l. c. 3. — <sup>2</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1886. 3, 610. — <sup>3</sup> J. König l. c. I, 518. — <sup>4</sup> Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1886. 8, 257; nach Rev. universelle de la Brasserie. — <sup>5</sup> Wochenschr. f. Brauerei 1891. 12, 545; nach Destill. française. — <sup>6</sup> Ctrbl. f. Bakt. u. Paras. 1895. II. Abt. 221.

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 freien Extraktstoffe aus

In der lufttrockenen Substanz:			In der Trockensubstanz:		
Maltose	Dextrin	Stärke usw.	Maltose	Dextrin	Stärke usw.
1.51%	6.39%	59.09%	1.76%	7.43%	67.75%

Siehe auch G. Döll: Über die wasserlöslichen Kohlehydrate des Malzes u. der Gerste. Chem.-Ztg. 1893. 17, 67. 100 (hier weitere Literatur!).

Im Fett der Gerstenkörner hat Aug. Stellwaag<sup>1</sup> 13.62% freie Fettsäuren, 77.78% Neutralfett, 4.24% Lecithin und 6.08% Cholesterin bzw. Phytosterin gefunden.

Die Acidität eines wäßrigen Gerstenauszuges, welche früher ihrem Gehalte an Milchsäure zugeschrieben wurde, fand E. Prior<sup>2</sup> in der Hauptsache durch die Anwesenheit primärer Phosphate und zum kleineren Teile durch flüchtige und fixe organische Säuren bedingt.

Die prozentische Zusammensetzung der Gerstenasche siehe S. 299.

Siehe noch: F. Schönfeld: Die Braugerste, ihre Eigenschaften und ihre Bewertung. Wochenschr. f. Brauerei 1903. 20, 347. 353 und: Braugerste im Bild, das. 1904. 21, 77. — H. Heine: Die Braugerste, ihre Kultur und Eigenschaften f. die Malzbereitung. Gekrönte Preisschr. Berlin, P. Parey. 2.50 Mk.

### Prüfung der Gerste.

1. **Keimfähigkeit.** Von einer genau 6 Stdn. bei Zimmertemperatur in Brunnenwasser eingeweichten Gerste zählt man nach Abgießen des Wassers 500 Körner ab und breitet diese auf mehrfach zusammengelegtes Filtrierpapier, überdeckt wieder mit Filtrierpapier, feuchtet dies mäßig an, bedeckt mit einer Glasglocke und läßt bei 15—20° C. 3 Tage stehen. Nach dieser Zeit zählt man die gekeimten Körner.

Man kann auch eine Doppelglasschale (sog. feuchte Kammer) verwenden.

Von guter Gerste keimen mindestens 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 (der keimfähigen) Körner.

2. Das **Hektolitergewicht** wird mittels eigener Wagen bestimmt. Ein Hektoliter mittelschwerer Gerste wiegt 65—67 kg, schwere Gerste wiegt 68, 70, selten 75 kg.

3. **Wassergehalt.** Trocknen von 3—5 g in einer Mühle zerkleinerter Gerste bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz.

Der normale Wassergehalt liegt zwischen 12 und 16%; gleich nach der Ernte ist er natürlich höher.

<sup>1</sup> Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1886. 8, 175. — <sup>2</sup> Bayr. Brauerjournal 1896. 5, 181; Prior l. c. 40.

4. **Asche, Phosphorsäure.** Verbrennen der zur Trockensubstanzbestimmung (Wassergehalt) verwendeten Portion.

In der mehrere Male mit Salpetersäure eingedampften (um in der Hitze gebildete Pyrophosphate in dreibasische Phosphate überzuführen), dann 2 Stdn. bei  $150^{\circ}$  erhitzten (Unlöslichmachung der Kieselsäure) und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommenen Asche kann man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmen. Vergl. bei „Bier“.

5. **Bestimmung des Stärkemehls.** 3 g 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. Soxhletschen Dampftopf verbracht, in welchem durch drei- bis vierstündiges Erhitzen bei drei 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 Stdn. 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 Fehlingsche Lösung, 60 ccm Wasser, 25 ccm Zuckerlösung werden 2 Minuten lang gekocht usw. Dextrose  $\times 0.9 =$  Stärkemehl.

Folgende Methode von Märker soll genauer sein:

3 g fein gepulverter Substanz werden in einem kleinen zylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäß mit 50 ccm Wasser durch 20 Min. andauerndes Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf  $70^{\circ}$  C. abgekühlt, mit 5 g Malzextrakt (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehles in einem Wasserbad bei  $70^{\circ}$  C. gehalten. Alsdann fügt man 5 ccm 1 proz. Weinsäure hinzu, bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäß in einen Soxhletschen Dampftopf und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf drei Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäß wieder in das  $70^{\circ}$  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. Gew. 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 g der nach Lintner jun. bereiteten Diastase. Siehe S. 123.

6. **Stickstoff.** Nach Kjeldahl in 1—2 g gepulverter Substanz. Vergl. S. 108. Beim Abdestillieren des Ammoniaks werden 15—20 ccm

Normal-Schwefelsäure vorgelegt. Die nicht an  $\text{NH}_3$  gebundene Säure titriert man mit  $\frac{1}{2}$ - oder  $\frac{1}{4}$ -Normallauge zurück.

Gute Braugerste soll nicht mehr als 10.5% Stickstoffsubstanzen in der Trockensubstanz enthalten.

Vergl. Lintner, Ztschr. ges. Brauw. 1903. 26, 729.

**7. Bestimmung des Eiweißstickstoffes.** Nach Stutzer.<sup>1</sup> 1–2 g Substanz übergießt man im Becherglase mit 100 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm Essigsäure, läßt absitzen, 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 (stärkemehreiche Substanzen 10 Minuten lang im Wasserbade), setzt 10 ccm des unten näher beschriebenen Kupferoxydhydrates, das 0.3–0.4 g 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  $\text{N} \times 6.25 = \text{Eiweiß}$ .

Kupferoxydhydrat zur Eiweißbestimmung nach Stutzer:

100 g  $\text{CuSO}_4$  werden mit 5 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 2.5 ccm Glycerin zugesetzt; dann fällt man das  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  mit soviel verdünnter  $\text{NaOH}$ , daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, in einer Schale mit Wasser, das pro Liter 5 g 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 g  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  enthalten.

**8. Bestimmung der löslichen Eiweißverbindungen.** Man bringt 20 g gepulverte Substanz in eine Kochflasche, digeriert mit 200 ccm Wasser bei 50° C. im Wasserbade, 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° C., durch Glühen dieses Trockenrückstandes die löslichen Mineralbestandteile.

Delbrück maischt zur Bestimmung der löslichen Proteinsubstanzen 50 g des feingemahlten Kornes mit wenig Wasser zu einem dicken Brei, verdünnt auf 500 ccm, erwärmt 4 Stdn. bei 50° C. im Wasserbade

<sup>1</sup> Journ. f. Landw. 1881, 473; Repert. anal. Chem. 1885. 5, 162.

und füllt nach dem Erkalten zu 1 Liter auf. In 50 ccm des Filtrates wird der N nach Kjeldahl bestimmt.

Siehe noch: P. Lindner: Einfache Methode zur Orientierung üb. d. Eiweißgehalt der Gerste mit Hilfe der Pappenheimschen Triacidlösung. Wochenschr. f. Br. 1904. 21, 397. 802.

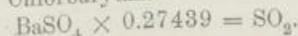
9. **Prüfung auf Schwefelung.** Um der Gerste, besonders mißfarbig gewordener, eine frischere, hellere Farbe zu geben, wird dieselbe hie und da geschwefelt; durch diese Manipulation wird die Keimfähigkeit der Gerste vermindert (nach Eckenroth um 10%).

Zum Nachweise stattgefundenener Schwefelung behandelt man 20 g feingemahlener Gerste in einem Kolben  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter öfterem Umschütteln mit 200 ccm kaltem Wasser, filtriert, gibt 50 ccm des klaren Filtrates in ein 150 ccm Erlenmeyer-Kölbchen und setzt ca. 1.5 g chemisch reines, schwefelfreies Zink und 25 ccm reine, von schwefeliger Säure freie Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 hinzu. (Blinder Versuch! 50 ccm  $H_2O$ , 1.5 g Zn und 25 ccm HCl)

Das Kölbchen wird mit einem Wattepfropf verschlossen, dessen Unterseite mit einer Lösung von basischem Bleiacetat befeuchtet ist. War die Gerste geschwefelt, so wird das Schwefeldioxyd durch Einwirkung des Wasserstoffs in Schwefelwasserstoff verwandelt, das sich durch die Bräunung oder Schwarzfärbung des Pfropfens zu erkennen gibt.

Vergl. L. Aubry, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1883. 5, 145; E. Prior, Bayr. Brauerjournal 1892. 1, 661 und dessen Chemie und Physiol. des Malzes und des Bieres S. 270.

Zur quantitativen Bestimmung werden 10 g Gerste in einem Kolben mit 250 ccm Wasser übergossen und nach Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom destilliert. Auffangen des Destillates in Jodlösung; Oxydation der schwefeligen Säure zu Schwefelsäure; Fällung mit Chlorbaryum.



10. **Beschaffenheit des Mehlkörpers.** Hierüber gibt das Farinatom Aufschluß. Vergl. E. Prior l. c. 55.

### 3. Der Hopfen.

Unter „Hopfen“ versteht man die unbefruchteten Fruchzapfen (Hopfenkätzchen, Hopfendolden) der kultivierten weiblichen Hopfenpflanze, *Humulus Lupulus L.*, einer *Urticacee*.

Zur Vermeidung von Samenbildung hält man die männlichen Hopfenpflanzen aus den Hopfengärten möglichst fern.

Der Hopfen gedeiht am besten in sonniger Lage auf warmem, mäßigfeuchtem, kalkhaltigem Lehm Boden.

Der feinste Hopfen wird in Böhmen (Saaz, Auscha) geerntet; berühmt sind auch die bayrischen Hopfen aus der Gegend von Spalt und der Hollertau (Wolnzach), ferner die von Hersbruck, Altdorf und Bamberg. Auch in Posen, Württemberg, Baden, im Elsaß und in Lothringen wird Hopfen gebaut.

Der Zusatz von Hopfen zum Bier geschieht aus folgenden Gründen:<sup>1</sup>

1. Der Hopfen verleiht dem Biere 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.

Unter den chemischen Bestandteilen des Hopfens sind zu unterscheiden die allgemeinen Pflanzenbestandteile (Stickstoffsubstanzen, Fett, stickstofffreie Extraktstoffe, Cellulose, Asche) und die spezifischen, für die Bierbereitung wirksamen Bestandteile des Hopfens, hauptsächlich das Hopfenmehl, welches sich in Form von gelblichen Kügelchen an der Unterseite der Brakteen befindet.

Das Hopfenmehl, auch Lupulin genannt, ist keine bestimmte chemische Verbindung, sondern ein Drüsensekret, der Träger verschiedener aromatischer und bitterer Hopfenbestandteile. Die Menge desselben schwankt zwischen 6 und 17<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

G. Barth<sup>2</sup> gibt für das Lupulin folgende prozentige Zusammensetzung an:

In Äther löslich: 63.93 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> .					
Wachs	$\alpha$ -Harz (durch Bleifällung nach Hayduck)	$\beta$ -Harz (durch Titration n. Abzug des $\alpha$ -Harzes)	Asche	Sonstige Bestandteile: Fett, Öl u. dgl.	
0.18	11.55	43.31	0.17	8.72	
In Äther unlöslich:					
Stickstoffsubstanz	Pentosane (nach Tollens)	Sonstige N-freie Extraktst. + Rohfaser	Asche in Salzsäure löslich / unlöslich		
4.78	2.34	10.89	2.75	15.31	

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 Geruch verleiht. Nach A. C. Chapman<sup>3</sup> sowie C. Bartelt<sup>4</sup> besteht das ätherische Öl des Hopfens aus Myrcen, Humulen, Linalool, Isononylsäurelinalyl-

<sup>1</sup> Moritz u. Morris: Handb. d. Brauwissenschaft 174. — <sup>2</sup> Ztschr. ges. Brauw. 1900. 23, 504. 554. 572. 594 (Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens). Hier auch die frühere Literatur! — <sup>3</sup> Journ. of the Fed. Ind. of Brewing 1898; Ztschr. ges. Brauw. 1898. 21, 339. — Proceed. Chem. Soc. 1903. 19, 72; Z. U. N. 1904. 7, 507. — <sup>4</sup> Wochenschr. f. Br. 1905. 22, 262. 765.

ester, geringen Mengen eines Diterpens und Spuren eines Geranylesters. Myrcen und Humulen machen 80—90% des ganzen Öles aus. Der Gehalt des Hopfens an Hopfenöl wird zu 0.2—0.8% angegeben.

b) Die Hopfenbittersäuren, ebenfalls vorwiegend im Hopfenmehle vorhanden. Im Hopfen sind mindestens zwei Bittersäuren zu unterscheiden, welche bezüglich ihres chemischen Verhaltens große Übereinstimmung zeigen, durch ihre physikalischen Eigenschaften, ihre Elementarzusammensetzung und ihre Spaltungsprodukte sich jedoch als wesentlich verschiedene Körper erweisen.

Vergl. G. Barth u. J. C. Lintner: Zur Kenntnis der Lupulinsäure. Berl. Ber. 1898. 32, 2022. — C. J. Lintner u. J. Schnell: Zur Kenntnis der Bitterstoffe des Hopfens. Ztschr. ges. Brauw. 1904. 27, 666.

c) Die Hopfenharze. Auch von diesen sind verschiedene zu unterscheiden. M. Hayduck<sup>1</sup> isolierte aus einem ätherischen Hopfenauszuge zwei in Petroläther leicht lösliche Weichharze, von denen das eine durch Bleiessig fällbar ist, ferner ein festes, sprödes Harz, das durch Bleiessig nicht fällbar und in Petroläther unlöslich ist. Die beiden Weichharze allein geben dem Biere den gewünschten, bitteren Geschmack; sie besitzen auch die wichtige Eigenschaft, Spaltpilzgärungen zu unterdrücken. Das vollständig geschmacklose Hartharz ist für das Bier wertlos.

d) Die Hopfengerbsäure, welche aus der Bierwürze einen Teil der Eiweißstoffe fällt und auf das Bier konservierend einwirkt. Der Gerbstoffgehalt des Hopfens schwankt zwischen 1.88 und 5.13%.

Vergl. M. Hayduck: Über den Hopfengerbstoff. Wochenschr. f. Br. 1894. 11, 409; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 251.

e) Alkaloide. M. Greshoff ist der Ansicht, daß der Hopfen ein flüchtiges Alkaloid enthalte, wogegen die Anwesenheit fester Alkaloide nicht erwiesen sei. Bislang hat man keines in reinem Zustande herstellen und analysieren können.

Die Angaben über ein von W. Williamson als Hopein bezeichnetes Alkaloid waren nicht zutreffend. Vergl. E. Prior l. c. 256.

P. Gries und G. Harrow<sup>2</sup> wiesen in Hopfenauszügen Cholin nach. A. Bungener<sup>3</sup> fand im Hopfen etwa 1% Asparagin.

Die Hopfenasche ist besonders reich an Kali (16.30—51.60%) und Phosphorsäure (6.20—22.60%). J. Brand<sup>4</sup> wies in der Asche der Hopfenzapfen (auch der Blätter, Stiele und Zweige) Borsäure nach, die auch in geringer Menge in das Bier übergehen kann.

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

Siehe noch: Lermer u. G. Holzner: Beiträge zur Kenntnis des Hopfens. Ztschr. ges. Brauw. 1893. 15, 259; 1894. 16, 179; 1895. 17, 83. 93. 105. — M. Greshoff: Chemische Studien des Hopfens. Inaug.-Diss. Jena 1885. —

<sup>1</sup> Wochenschr. f. Br. 1888. 5, 937; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. 3, 421. — <sup>2</sup> Berl. Ber. 1885. 18, 717. — <sup>3</sup> Ztschr. ges. Brauw. 1885. 7, 267. — <sup>4</sup> Das. 1892. 14, 426.

H. Zirngibl: Die Feinde des Hopfens aus dem Tier- u. Pflanzenreiche. Berlin bei P. Parey. — Koloman Farkas: Ü. d. physiol. Wirkung einiger Bestandteile des Hopfens. Arch. ges. Physiol. 1902. 92, 61; Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 54. 75. 85. — Th. Remy: Versuche, den Bitterstoff- und Aroma-Charakter des Hopfens durch chemische Hilfsmittel näher zu bestimmen. Wochenschr. f. Br. 1902. 19, 614.

Über die Behandlung und Konservierung des Hopfens siehe E. Prior 1 c. 267 u. f.

#### Chemische Untersuchung des Hopfens.

Dieselbe kann im allgemeinen wenig Auskunft über die Qualität desselben geben; sie erstreckt sich auf:

1. **Wasserbestimmung.** Trocknen von 4—5 g zerzupfter Hopfenzapfen auf Uhrgläsern im Vakuum über frischer konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bis zwei an zwei aufeinander folgenden Tagen ausgeführte Wägungen Gewichtskonstanz ergeben.

2. **Bestimmung der Asche.** In bekannter Weise.

3. **Petroläther-Extrakt.** Man wiegt etwa 5 g getrockneter Hopfenzapfen in eine Extraktionshülse von Schleicher und Schüll und extrahiert im Soxhletschen Apparate 8—10 Stdn. mit niedrig siedendem Petroläther. Zurückwiegen der extrahierten Hopfenmenge.

Durch Alkohol würde dem Hopfen auch das für die Brauerei wertlose, in Petroläther unlösliche Hartharz entzogen.

4. **Gerbsäuregehalt.** Derselbe wird bestimmt nach der Methode von Neubauer-Löwenthal in der von B. Schröder verbesserten Form:<sup>1</sup> Titration eines wäßrigen Hopfenauszuges vor und nach seiner Behandlung mit Hautpulver mit einer auf reines Tannin eingestellten Chamäleonlösung unter Anwendung von Indigo als Indikator.

Erforderliche Lösungen:

a) Kaliumpermanganatlösung: 1.667 g  $\text{KMnO}_4$  in 1 Liter  $\text{H}_2\text{O}$ .

b) Indigolösung: 10 g indigochwefelsaures Natron wird in 1 Liter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) gebracht, dazu 1 Liter destilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben, stark geschüttelt, bis Lösung erfolgt ist, dann filtriert. Die Beziehung zwischen Indigolösung und  $\text{KMnO}_4$ -Lösung wird ermittelt, indem man 20 ccm Indigolösung mit  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser versetzt und mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung titriert, bis die anfangs tiefblaue Farbe in grün, gelbgrün und schließlich goldgelb umgeschlagen ist. Vergl. bei „Wein“. 20 ccm Indigolösung reduzieren ca. 10.7 ccm obiger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung.

c) Hautpulver: dies muß weiß und fein wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Bestandteile abgeben, die Chamäleon reduzieren. (Blinde Bestimmung mit 3 g Hautpulver!)

d) Reinstes Tannin.

Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung. Man löst 2 g lufttrocknes Tannin in 1 Liter Wasser und bestimmt den Gesamt- $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch von 10 ccm dieser Lösung unter Zusatz von 20 ccm Indigolösung (und  $\frac{3}{4}$  Liter  $\text{H}_2\text{O}$ ), deren bekannter Reduktionswert (s. oben) abzuziehen ist.

Ferner bestimmt man den  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch der Tanninlösung nach dem Behandeln mit Hautpulver, indem man 50 ccm Tanninlösung mit 3 g Hautpulver,

<sup>1</sup> Ber. üb. die Verhandl. der Kommission zur Feststellung einer einheitlichen Methode d. Gerbstoffbestimmung. Berlin 1883; Ztschr. anal. Chem. 1886. 25, 121.

das zuvor eingeweicht und dann wieder gut ausgepreßt war, unter öfterem Schütteln (in einem Stöpselglase) 18–20 Stdn. behandelt, dann filtriert und 10 ccm des Filtrates mit  $\text{KMnO}_4$  und Indigo titriert. Beträgt der  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch des Hautfiltrates nicht mehr als 10% des Gesamt- $\text{KMnO}_4$ -Verbrauches, so ist das Tannin zur Titerstellung brauchbar. Man bestimmt dann den Wassergehalt des Tannins (Trocknen bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte) und berechnet aus dem obigen Versuche (Gesamt- $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch) den Titer nach Trockensubstanz des Tannins; der so erhaltene Titer gibt, mit 1.05 multipliziert, den wahren Titer der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung für Gerbstoff.

**Ausführung der Titration.** Neubauer läßt das Chamäleon anfangs langsam (1 Tropfen in der Sekunde) zufließen unter fortwährendem heftigem Umrühren der Flüssigkeit (in einem Becherglase mit weißer Unterlage, oder in einer Porzellanschale), bis die Flüssigkeit hellgrün geworden ist (Tröpfelmethode); von da ab gibt man die  $\text{KMnO}_4$ -Lösung langsamer zu, bis die Flüssigkeit rein gelb wird. — v. Schröder läßt anfangs immer 1 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung einfließen und rührt nach jedem Zusatz 5–10 Sekunden um (Einkubikzentimeter-Verfahren).

Bei der Ausführung der Gerbstoffbestimmung müssen stets möglichst die gleichen Bedingungen eingehalten werden, wie bei der Titerstellung!

Die Gerbstofflösung muß einen derartigen Gehalt haben, daß 10 ccm derselben 4–10 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung reduzieren.

Der auf Gerbstoff zu prüfende Hopfenauszug wird bereitet, indem man den zur Befreiung von wachs- und harzartigen Substanzen zuerst mit Äther extrahierten Hopfen in lufttrocknem Zustande in einer Schrotmühle grob zerkleinert und von dem Pulver 10 g sechsmal mit je 100 ccm Wasser im kochenden Wasserbade, das erste Mal 1 Stunde, die folgenden fünfmal je  $\frac{1}{2}$  Stunde extrahiert, die Flüssigkeit auf 500 ccm auffüllt, wozu der sechste Auszug verwendet wird, und filtriert.

Man titriert nun 10 ccm des Auszuges vor und nach der Behandlung mit Hauptpulver. Die Differenz beider Ergebnisse gibt den  $\text{KMnO}_4$ -Verbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Andere Verfahren der Gerbstoffbestimmung: siehe Ed. Kokosinsky, Ztschr. ges. Brauw. 1890. 12, 571; Moritz u. Morris, Handb. d. Brauwissenschaft 453. — Ruoss, Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 717; Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 47.

### 5. Prüfung auf Schwefelung.

Hopfen wird vielfach zur Vermeidung nachteiliger Veränderungen während des Trocknens gleichzeitig geschwefelt. Durch das Schwefeln wird aber auch die Farbe (nach welcher der Hopfen zum Teil beurteilt wird) günstig beeinflußt und die Beimischung geringwertiger oder im Verderben begriffener Hopfen zu guter Ware ermöglicht. Vergl. Prior l. c. 269. Siehe auch H. Kämmerer: Das Schwefeln des Hopfens. Ber. über d. 4. Vers. bayr. Vertr. der angew. Chemie. Nürnberg 1885, 12.

10 g Hopfen werden mit einer Schere zerschnitten, in einem Kolben mit 200 ccm Wasser übergossen und nach Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom destilliert usw. Vergl. bei „Gerste“.

Der Hopfen kann zuweilen, bei nicht sorgfältiger Schwefelung, freien Schwefel in feiner Verteilung aufnehmen. Solcher Hopfen entwickelt bei der Gärung Schwefelwasserstoff.

Zur Prüfung auf freien Schwefel mischt man den Hopfen in einem Kolben mit frischer, dickbreiiger Hefe und läßt das sich entwickelnde Gas auf einen mit Bleiessig befeuchteten Wattepfropfen einwirken.

6. **Hopfenmehl.** (Mechanische Analyse nach Haberlandt.<sup>1)</sup> Eine gute Durchschnittsprobe, 10—20 g, wird nach dem Trocknen über einem Haarsiebe 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 Min. abgebürstet, wobei das Lupulin durch das Sieb fällt. Nun werden die einzelnen Teile gewogen.

Um den Lupulingehalt genauer zu erfahren, kann man nach F. Reinitzer<sup>2</sup> das nach der Haberlandtschen Methode gesammelte Lupulin inkl. Hülsen in einem Wäggläschen wiegen, mit Hilfe von Chloroform auf ein Filter bringen, das Filter zusammenfalten und im Soxhletschen Apparate mit Chloroform extrahieren. Dann nimmt man das Filter mit den Lupulinhüllen aus dem Apparate, läßt an der Luft trocknen, bringt die Hüllen mittels eines Pinsels in das Wägglas zurück, trocknet bei 100° und wiegt.

Man erfährt so das Gewicht der Lupulinhülsen und aus der Differenz den Lupulingehalt.

#### Beurteilung des Hopfens.

Der Hopfen muß vor allem mehltreich sein, frei von Schimmel und Mehltau 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 rau 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).

Kennzeichen alten Hopfens: 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 gibt er kein Harz an die Hand ab.

Die Lupulindrüsen von frischem Hopfen sind (unter dem Mikroskope gesehen) glänzend und glatt und geben beim Drücken eine grünlichgelbe Substanz ab, die Drüsen von altem Hopfen sind zusammengeschrunpft und runzlich, ihr Inhalt dicker und dunkler.

<sup>1</sup> Wiener landw. Ztg. 1875, Nr. 44. — <sup>2</sup> Allgem. Br.- u. Hopfenztg. 1889, 1335; E. Prior l. c. 265.

Bezüglich der Beurteilung des chemischen Befundes sei noch angeführt:

Der Wassergehalt betrage 10—17%, der Aschengehalt 6 bis 10%, der Gerbsäuregehalt liege zwischen 2 und 6%.

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	„

Vergl. noch: C. Fruwirth: Hopfenbau u. Hopfenbehandlung, 1888. Thaer-Bibliothek. P. Parey. — Th. Remy, Wochenschr. f. Br. 1898. 15, 530. 556. 583. 605; 1899. 16, 281.

#### 4. Die Hefe.

Die in der Brauerei in Betracht kommende Hefe ist die Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, von welcher es zwei Arten gibt, 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 Hefezellen 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 M. Rees, sowie die neueren Forschungen von Pasteur (*Etudes sur la bière*) und E. Ch. Hansen haben jedoch die Richtigkeit jener Anschauung dargetan: die beiden Hefen sind zwei morphologisch verschiedene Varietäten, können nicht ineinander übergeführt werden und besitzen ganz verschiedene Eigenschaften.

Die chemische Zusammensetzung der Hefe schwankt sehr je nach dem Alter derselben, dem Ernährungszustande, der Nährflüssigkeit usw.

Der Wassergehalt der Hefe beträgt 75—83%.

C. Nägeli und O. Loew<sup>1</sup> fanden folgende Zusammensetzung für die Trockensubstanz einer untergärigen Hefe mit 8% N:

Stickstoffsubstanz:			Fett	Extraktive- stoffe	Zellen- membr. u. Pflanzen- schleim	Asche
gewöhnl. Albumin	Gluten- kaseinhalt. Körper	Peptone, durch Blei- essig fällbar				
36.0 %	9.0 %	2.0 %	5.0 %	4.0 %	37.0 %	7.0 %

<sup>1</sup> Ann. de Chem. 1878. 193, 322.

Röttger, Nahrungsmittelchemie. 3. Aufl.

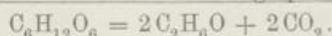
Die Kohlehydrate der Hefe bestehen hauptsächlich aus Cellulose, dann aus Pflanzen-(Pilz-)schleim, Glykogen und Hefengummi.

In den Extraktivstoffen fanden sich Leucin, Traubenzucker, Bernsteinsäure, Cholesterin, Guanin, Xanthin, Sarkin, Spuren von Alkohol.

Nach Hoppe-Seyler und A. Stutzer enthält die Hefe phosphorhaltiges Nuclein.<sup>1</sup>

Die prozentische Zusammensetzung der Asche beider Hefen scheint dieselbe zu sein; der Gehalt an Reinasche beträgt 7.5—8.2%, der Kaligehalt der Asche 28.3—39.8%, der Phosphorsäuregehalt 50.9 bis 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 usw. (Brefeld<sup>2</sup>, L. v. Udránsky<sup>3</sup>); in der Praxis sehen wir unter den 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<sub>2</sub> gebildet werden; C. J. N. Balling erhielt aber aus 100 Malzextrakt: 48.391 Alkohol, 46.285 CO<sub>2</sub>, 5.324 Hefe. Auf 1 Gewichtsteil Alkohol berechnet, erhält man also folgende Verhältnisse:

$$1 \text{ Alkohol} = 2.0665 \text{ Malz} = 0.9563 \text{ CO}_2 = 0.1100 \text{ Hefe.}$$

Die Menge der Nebenprodukte beträgt nach Pasteur rund 5% des vergorenen Zuckers.

Neben der durch die Saccharomycesarten 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 usw. erstes Gesetz. Eine durch wilde Hefe verunreinigte, entartete Hefe muß durch neue ersetzt werden.

<sup>1</sup> Siehe L. Liebermann: Üb. d. Nuclein der Hefe. Ztschr. f. Spirit-Ind. 1889. 12, 239; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 79. — <sup>2</sup> Landw. Jahrb. 1874. 3, 95; 1875. 4, 151; vergl. Moritz u. Morris l. c. 265. — <sup>3</sup> Ztschr. physiol. Chem. 1889. 13, 539; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. 4, 330.

*Die Hefemasse  
ist von der feinsten  
Frage*

Früher führte man in solchen Fällen Hefe aus einer anderen Brauerei in den Betrieb ein, in neuerer Zeit aber verwendet man die nach E. Chr. Hansens Methode gezüchtete Reinhefe.

Daß zur Verhinderung bezw. zur Unterdrückung von schädlichen Nebengärungen gelegentlich auch Antiseptika (Flußsäure, Schwefelsäure usw.) Verwendung finden, können wir hier nur erwähnen.<sup>1</sup>

**Die Hefenreinzucht.** Die gewöhnliche in der Brauerei benutzte Hefe besteht nicht aus einer bestimmten Saccharomycesart, sondern aus einem Gemische verschiedener Arten, unter denen allerdings die gewöhnliche Bierhefe überwiegt. E. Chr. Hansen hat nun gezeigt, daß dies Gemisch von Hefen Varietäten enthält, von denen jede einzelne bestimmte Eigenschaften besitzt, bestimmte Veränderungen in der Würze und im Bier (in bezug auf den Bruch der Würze, auf die Klärung, den Vergärungsgrad, Geschmack und Geruch des Bieres, auf die Widerstandsfähigkeit gegen Hefetrübungen usw.) hervorzurufen imstande ist. Es gelang ihm durch Abänderung der bis dahin benutzten Reinzuchtmethoden (Nägelis Verdünnungsmethode, Kochs Gelatineplattenmethode usw.) eine Reihe von Hefenrassen aus je einer einzigen Hefenzelle rein zu züchten und in einem von ihm konstruierten neuen Hefereinzuchtapparate in größerer Menge rein herzustellen. Hierdurch wurde es möglich, statt der bisherigen aus einem Gemische verschiedener Arten bestehenden Anstellhefe eine absolut reine Heferasse mit ganz bestimmten Eigenschaften in den Brauereibetrieb wie überhaupt in die Gärungsbetriebe einzuführen.

Die Bedeutung der Hansenschen Hefereinzucht liegt also darin, daß es nunmehr möglich ist, eine der betreffenden Brauerei passende, im Betriebe bewährte, dem in der Brauerei vorhandenen Nährboden am besten zusagende Hefe auszuwählen und aus dieser eine Reinzucht herzustellen. Nach Hansens Vorschlage wird zu diesem Zwecke am besten von der Oberfläche der gärenden Würze, nach dem Ankommen der Gärung, dem Bottich eine Probe entnommen, die dann event. durch Versuche im Kleinen noch einer engeren Auswahl unterworfen wird, ehe man die Reinzüchtung im großen vornimmt.

Näheres über die Ausführung der Hefereinzucht findet sich: Alfr. Jörgensen: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. Berlin, bei Paul Parey. — P. Lindner: Mikrosk. Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin, bei P. Parey. — C. J. Lintner, Grundriß der Bierbrauerei.

Eine Besprechung der **Gärungstheorien** würde zu weit führen; ich verweise bezüglich der älteren Theorien besonders auf Moritz und Morris, Handb. d. Brauwissenschaft, E. Prior l. c., J. König l. c., E. O. von Lippmann: Chemie d. Zuckerarten. 3. Aufl. 1904. I, 374. 437 usw.

Durch die neueren Untersuchungen von E. Buchner sind die älteren Theorien von Liebig, Pasteur, C. von Nägeli usw., nach denen die

<sup>1</sup> Vergl. Märker: D. Flußsäureverfahren in d. Spiritusfabrikation. Berlin 1891.

Gärung von dem lebenden Plasma der Hefezelle untrennbar war, umgestoßen. Die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ist als ein enzymatischer Vorgang aufzufassen, ist als eine Spaltung zu betrachten, welche durch ein von der Hefe erzeugtes Enzym, die Zymase, bewirkt wird, und nicht an die Anwesenheit des lebenden Hefenprotoplasmas gebunden ist. Aus der Hefe, auch aus abgetöteter, kann durch Auspressen bei hohem Druck ein Saft (Hefepreßsaft) gewonnen werden, der auch nach dem Sterilisieren eine kräftige Gärwirkung besitzt. Durch Fällen des Preßsaftes mit Alkoholäther gewinnt man einen Niederschlag, der neben Eiweißstoffen und anderen Enzymen alle Zymase enthält, getrocknet werden kann und nach dem Lösen in Wasser oder 10 proz. Glycerin dem ursprünglichen Preßsaft gegenüber eine kaum geschwächte Gärkraft aufzuweisen hat.

Näheres über E. Buchners Arbeiten siehe referiert im Jahresberichte für Agrikulturchemie, sowie in der Z. U. N.

#### Prüfung der Hefe.

1. Über die mikroskopische Prüfung der Hefe (Hefenreinzucht) siehe:

A. Jörgensen: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie; E. Prior l. c. 530. — P. Lindner: Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin 1905. — Moritz u. Morris l. c. 290. — J. König: Die menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel. — J. König: Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblicher wichtiger Stoffe.

2. Prüfung der Hefe auf Gärkraft.

Nach Meißl<sup>1</sup> wägt man zunächst 400 g Rohrzuckerraffinade, 25 g saures phosphorsaures Ammon und 25 g saures phosphorsaures Kali ab und mischt sorgfältig. Sodann richtet man sich ein kleines Erlenmeyersches Kölbchen von 70—80 ccm Inhalt, das mit einem doppelt durchbohrten 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 Kautschukkappe verschließbar ist; die zweite Bohrung dient zur Aufnahme eines kleinen Chlorcalciumrohres oder eines sog. Gärventiles, das mit Schwefelsäure gefüllt ist. In dem Kölbchen werden 4.5 g der obigen Mischung in 50 ccm gipshaltigem Wasser (70 T. destilliertes Wasser und 30 T. gesättigte Gipslösung) gelöst, in die Lösung bringt man 1 g der zu prüfenden Hefe und schüttelt zur Verteilung der Klümpchen. Das Kölbchen mit Inhalt wird nun gewogen, dann in Wasser oder einen Thermostaten von 30° gestellt und 6 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nun wird das Kölbchen rasch abgekühlt, die Kautschukkappe weggenommen, die CO<sub>2</sub> ausgesogen und der Apparat gewogen. Der Gewichtsverlust ist die durch die Gärung entwickelte Kohlensäure. Diese mit 100 multipliziert und durch 1.75 dividiert,

<sup>1</sup> Ztschr. ges. Brauw. 1884. 6, 312; cf. Will: Die Prüfung der Hefe auf Gärkraft. Ber. üb. d. 8. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Chem. in Würzburg, 72.

ergibt die Prozente Gärkraft, bezogen auf eine Normalhefe, d. h. eine solche, die unter gleichen Umständen 1 Liter  $\text{CO}_2 = 1.75 \text{ g}$  liefert.

## B. Der Brauprozeß.

Die Bierbereitung zerfällt in 1. die Malzbereitung (Einweichen, Keimenlassen, Darren der Gerste), 2. die Herstellung der Würze (Maischen, Kochen und Hopfen, Köhlen), 3. Vergärenlassen der gehopften Würze, Lagern des Bieres.

### 1. Die Malzbereitung.

Unter Malz (ganz allgemein) versteht man Getreide, das bis zum Höhepunkt der Diastaseentwicklung dem Keimprozesse unterworfen wurde, in der Brauerei speziell gekeimte und nach Erreichung des gewünschten Vegetationsstadiums zur Unterbrechung des Keimprozesses getrocknete, gedarrte Gerste.

Die geputzte, sortierte Gerste wird in das im sog. Quellstock (Weichstock), einem Bottich aus Holz oder Zement, jetzt meist aus Eisen (innen lackiert, und konisch verjüngt) befindliche Wasser von  $10 - 12^\circ \text{C}$ . geschüttet und umgerührt, damit taube und schlechte Körner (Schwemmlinge) an die Oberfläche steigen und abgehoben werden können. Das Wasser, das möglichst frei von organischen Stoffen und Organismen sein soll, wird alle 12—24 Stunden erneuert. 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 Quelldauer schwankt je nach der Temperatur und der Beschaffenheit (Alter, Größe usw.) der Körner zwischen 2—4 Tagen. Wenn sich die Körner zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen, wird das Wasser aus dem Quellstock abgelassen.

Weil der beim Weichen des Kornes sich entwickelnde Keim für sein weiteres Wachstum des Luftsauerstoffes bedarf, bei dem jedesmaligen Wasserwechsel der alten Weichmethode aber die Sauerstoffzufuhr nur eine beschränkte ist, wendet man in neuerer Zeit nach W. Windisch die sog. Luftwasserweiche an. Bei dieser wird entweder Luft von unten in den Weichstock geblasen oder (einfacher!) durch abwechselndes Stehenlassen der eingeweichten Gerste etwa 6 Stunden mit und ohne Wasser dem Korn Gelegenheit gegeben, mit Luft in Berührung zu kommen. Bei dieser Behandlung beginnt das Spitzen des Kornes schon nach 24 bis 36 Stunden; es kommt dann auf die Tenne, muß aber, da es die für das weitere Wachstum auf der Tenne erforderliche Wassermenge noch nicht aufgenommen hat, durch Bespritzen der Haufen noch nachträglich Wasser zugeführt bekommen.

Zur Verhütung von Schimmelbildung auf der Tenne wird die Behandlung der Gerste mit Kalkwasser empfohlen (nach dem Waschen und ersten Einweichen).

*Nachher noch weiter  
alles Körner  
je nach Keim  
spezifische Gerste  
getrocknet.*

*Quellstock, in der  
den Keimling ist  
nicht gemacht ist,  
daß es sich nicht  
Korn herausragt,  
das nicht durchfließen  
kann, da in dem  
Quellstock nur a  
geringeren Wassermenge  
steht, wobei die  
Körner in kaltes  
Wasser übergeben  
sollt.)*

Siehe noch: C. Bleisch u. H. Will, Ztschr. ges. Brauw. 1902. 25, 17. — Otto Jakob, das. 25, 289. — W. Windisch, Wochenschr. f. Brauerei 1901. 18, 573; 1902. 19, 81. 93.

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 30—50 cm hohen Haufen (Naßhaufen) zum Keimen aufgeworfen, um die für die Verzuckerung nötige Diastase zu bilden. Die Haufen werden alle 10—12 Stunden umgeschaufelt und nach etwa 36 Stunden, wenn mit dem Spitzen, dem Hervorbrechen der Würzelchen, der Haufen sich erwärmt, 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.

Nur durch richtiges und rechtzeitiges Wenden, d. h. richtige Regulierung der Temperatur, Feuchtigkeit und Luftzufuhr in den Haufen, wird ein gleichmäßig gewachsenes Malz mit angenehmem frischem Geruche erzielt. Das Malz nach beendeter Keimung noch länger auf der Tenne liegen zu lassen, ist unzweckmäßig, da es dadurch nur an Qualität verliert.

Bezüglich der beim Mälzen sich abspielenden Vorgänge sei erwähnt, daß das ruhende Korn bereits ein Enzym vorgebildet enthält, die Glu-kase, welche aber die Stärke des Mehlkörpers unverändert läßt und erst die durch Einwirkung von Diastase auf Stärke entstandenen Produkte (lösliche Stärke) zu Glykose hydrolisiert. Während der Keimung entsteht nun ein weiteres Enzym, die Diastase, welche die Stärke des Mehlkörpers zu lösen und zu Dextrinen und Maltose abzubauen vermag. Von H. T. Brown und H. Morris ist in keimender Gerste noch ein cellulose-lösendes Ferment nachgewiesen, das von ihnen Cytase benannt wurde. Speziell durch die Wirkung des letzteren wird das erzielt, was der Mälzer eine gute „Auflösung“ des Mehlkörpers nennt, welche durch die Lösung der Zellwände der Endospermzellen zustande kommt und sich dadurch zu erkennen gibt, daß sich der Mehlkörper zwischen den Fingern leicht zerreiben läßt.

Das ebenfalls beim Keimen entstehende Enzym „Peptase“ verwandelt unlösliche Eiweißstoffe in lösliche Peptone und Amidokörper.

Siehe noch: Fr. Weiss: Über die proteolytischen Enzyme von keimender Gerste. Dissert. Kopenhagen 1902; Chem. Ztg. 1902. 26, Rep. 357. — A. L. Ling und Th. Rendle: Über die im Malze vorgebildeten Zucker. Wochenschr. f. Brauerei 1904. 21, 354.

Grünmalz Das 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, künst-

lich erzeugte Temperatur (in Darren mit allmählich steigender Temperatur bis  $100^{\circ}\text{C}$ .)<sup>1</sup> angewendet, so erhält man das Darrmalz.

Durch das Darren des Grün- oder Schwelkmalzes wird diesem der rohe, bohnenartige Geschmack genommen; an seine Stelle tritt das Malzaroma, das den Charakter des Malzes und des Bieres bestimmt und das entsteht durch die Bildung von Röstprodukten der löslichen Kohlehydrate des Malzes, insbesondere der Lävulose. Der Gehalt an reduzierendem Zucker (Invertzucker) wird vermehrt, die Diastasewirkung wird vermindert, die löslichen Proteinstoffe werden teils unlöslich, teils peptonisiert; der Wassergehalt sinkt auf 1.5–3.0%; die Wurzelkeime werden spröde und lassen sich beim späteren Putzen des Malzes leicht entfernen.

Siehe noch: A. Hilger und van der Becke, Arch. f. Hyg. 1890. 10, 477. — A. Schulte im Hofe, Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1898. 21, 231. 246. — B. Tollens, Wochenschr. f. Br. 1898. 15, 679. — Über das Vorkommen von Furfurol im Malze siehe J. Brand, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1898. 21, 255; C. Heim, das. 155. 258. — F. Schönfeld: Einfluß d. Darrens auf die Keimfähigkeit. Z. U. N. 1903. 6, 710.

Die Vorrichtungen zum Trocknen des Malzes, die Darren bestehen im wesentlichen aus zwei Teilen, der Darrfläche (siebähnlich durchlöcherter Metallplatten oder Drahtgeflecht), auf der das zu darrende Malz lagert, und einer Heizvorrichtung, durch welche das Malz erwärmt wird. Bei der Rauchdarre werden die heißen Feuerungsgase durch einen Heizkanal in einen oberhalb befindlichen, trichterförmig sich erweiternden Raum (Sau) geführt, auf dem sich die Darrplatte befindet. Das Malz nimmt einen Rauchgeschmack an, der sich dem Biere mitteilt. Bei den Luftdarren kommen die Verbrennungsgase nicht in unmittelbare Berührung mit dem Malze, sondern es wird durch diese ein Strom erwärmter Luft erzeugt, welche die Darrfläche durchdringt.

Siehe auch: J. J. Baker und W. D. Dick: Über die Verunreinigung des Malzes mit Arsen beim Schwefeln des Malzes auf der Darre. Journ. of the Society of Chemical Industry 1904. 23, 174; Wochenschr. f. Brauerei 1904. 21, 172. — W. Windisch: Über Arsen im Malz. Wochenschr. f. Br. 1901. 18, 30.

Farbmalz wird bereitet durch Rösten des Malzes in Rösttrommeln bei  $170$ – $200^{\circ}\text{C}$ . (Bildung von Karamel, Assamar usw.).

Da mit dem Eintritt der heißen Jahreszeit die Tennen zu warm werden, kann die Tennenmälzerei nicht das ganze Jahr hindurch betrieben werden. Diesem Mangel ist durch Einführung der pneumatischen Mälzerei abgeholfen, welche zugleich eine Ersparnis an Raum und Arbeitskraft bedingt und das Verletzen der Körner und die Schimmelbildung mehr oder weniger ausschließt. Das Prinzip der pneumatischen Mälzerei beruht auf der Anwendung eines mit Feuchtigkeit gesättigten Luftstromes von konstanter Temperatur, den man durch das in hoher Schicht ausgebreitete Keimgut führt. Je nachdem der zur Aufnahme des Keimgutes bestimmte Raum die Form eines viereckigen, offenen Kastens oder die einer Trommel besitzt, unterscheidet man die Kastemälzerei (Saladinsche Mälzerei) oder die Trommelmälzerei (Gallandsche Mälzerei).

<sup>1</sup> Bei zu rasch gesteigerter Temperatur (in noch zu feuchtem Zustande des Malzes) tritt Verkleisterung der Stärke, Bildung von Glasmalz ein, außerdem ein zu großer Verlust an Diastase. — Steinmalz besteht aus Körnern, die auf der Tenne nicht keimten, keine „Auflösung“ des Mehlkörpers erreichten.

*Darrmalz*  
190

*Farbmalz*  
170-200

Bei der Saladinschen Mälzerei befindet sich die eingeweichte Gerste in 10—15 m langen, 3 m breiten und 1.5 m hohen eisernen oder zementierten, oben offenen Kästen, deren Böden durchlocht sind. In den unter jedem Kasten befindlichen Luftraum wird mittels eines Ventilators durch mit Wasser besetzte Kokstürme geleitete, feuchte, auf ca. 15° C. temperierte Luft gedrückt, welche dann das Keimgut durchstreicht; die kohlenstoffreiche schlechte Luft des Mälzungsraumes wird durch einen Exhaustor abgesaugt. Die Auflockerung geschieht durch eine Anzahl korkzieherförmiger Schnecken, die an einem über dem Keimkasten hinlaufenden, langsam sich vorwärts bewegenden Wagen befestigt sind und durch horizontale Schneckenräder und eine endlose Schraube bewegt werden.

Bei der Gallandschen Mälzerei befindet sich das Keimgut in einer Trommel *A*, welche aus zwei aus Eisenblech gearbeiteten Zylindern besteht, von denen der äußere massiv, der innere, zur Aufnahme des Keimgutes bestimmte, fein gelocht

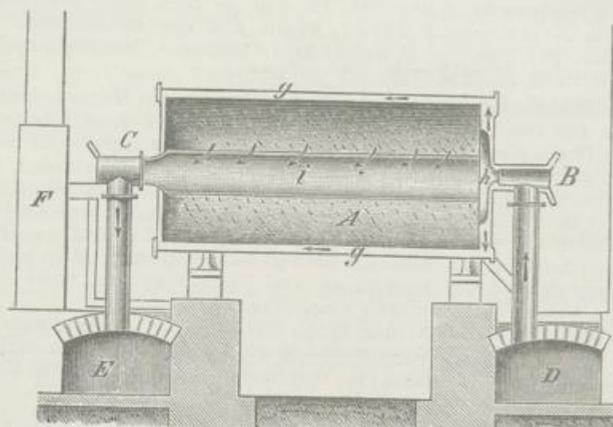


Fig. 15.

ist. In der Achse des Zylinders liegt ein ebenfalls gelochtes Mittelrohr *i*. Der Raum zwischen den Zylindern bildet die Luftkammer *k*, welche mit der Luftzuleitung *D* in Verbindung steht, wogegen das Mittelrohr mit der Luftabsaugleitung *E* verbunden ist. Das Wenden der keimenden Gerste geschieht durch eine langsame Drehung der Trommel, zu welchem Zwecke dieselbe auf zwei Paar Rollenböcken gelagert und mittels Schneckenradgetriebe in etwa 40 Min. einmal herumdrehbar ist. (Siehe Fig. 15.)

Zum Zwecke der Reinigung, Anfeuchtung und Temperierung der von einem Ventilator *F* durch den Apparat gesaugten Außenluft passiert diese vor ihrem Eintritt in die Luftzuleitung einen gemauerten oder eisernen Koksturm. In diesem sind zwei Roste, auf dem mit einem kleinen Zwischenraume Koksschichten von verschiedener Höhe lagern, über welche in feiner Verteilung Wasser (event. erwärmtes) von ca. 12° C. niederrieselt. So wird die durchstreifende Luft mit Feuchtigkeit gesättigt und auf eine Temperatur von 13—14° gebracht.

Vergl. Wochenschr. f. Br. 1902. 19, 491. 506. 534. 546. 565 (Zusammenstellung der Erfindungen auf dem Gebiete der pneumatischen Mälzerei, den geschichtlichen Entwicklungsgang dieser Industrie darstellend).

Nach dem Abdarren wird das Malz durch Entkeimungs- und Putzmaschinen von den Keimen befreit und dann in luftigen und trocknen Lagern aufbewahrt.

### Untersuchung von Malz.

Vereinbarungen der Brauerei-Versuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan Wien und Zürich im Jahre 1903.<sup>1</sup>

#### A. Probenahme.

Die zur Untersuchung dienende Malzprobe soll einer wirklichen Durchschnittsprobe entsprechen. Unter Berücksichtigung, daß aufgeschüttetes Malz in den verschiedenen Teilen des Haufens ungleiche Zusammensetzung hat, ist die ganze Malzpartie vorher gründlich um- und überzuschaueln. Alsdann werden von verschiedenen Stellen möglichst viele gleiche Proben entnommen, gut gemischt und aus dieser Mischung die Untersuchungsprobe gezogen.

Ein Probestecher ist für die Probenahme sehr dienlich, weil er gestattet, aus verschiedenen Tiefen Proben zu holen. Bei in Silos lagerndem Malze ist es besonders wichtig, aus allen Tiefen die zur Herstellung der Durchschnittsprobe dienenden Anteile zu erhalten.

Von in Säcken lagerndem Malze sind Stichproben aus mehreren Säcken und aus verschiedenen Tiefen des Sackinhaltes zur Probemischung zu entnehmen.

#### B. Größe und Verpackung der Probe.

Die Menge des zur Analyse einzusendenden Malzes soll mindestens 500 g betragen.

Die Verpackung muß eine weitere Veränderung des Malzes, insbesondere hinsichtlich des Wassergehaltes, ausschließen. Glasflaschen (Bierflaschen) mit Korkstößel oder Patentverschluß, Pulvergläser mit eingeriebenem Stößel, Konservengläser oder auch gut schließende Blechgefäße sind dazu geeignet. Steinkrüge, Kartons, Säcke oder Holzschachteln sind ausgeschlossen.<sup>2</sup> Für längere Aufbewahrung sind die Proben vor Licht zu schützen.

#### C. Nähere Angaben.

Es sollen zu einer jeden Malzprobe möglichst nähere Angaben gemacht werden über den Zweck der Einsendung; ferner: a) über Gerstenprovenienz, b) Art des Mälzens, c) Darrung, d) Alter des Malzes vom Abdarren gerechnet, e) Lagerung (Silo, Kasten, Säcke, Haufen).

#### D. Untersuchung.

##### I. Mechanische Analyse.

a) Hektolitergewicht. Dasselbe ist mit dem neuen Getreideprober (der von der deutschen Normal-Eichungskommission eingeführten Getreidewage) festzustellen, vorläufig ohne Korrektur.

b) Das Tausendkörnergewicht ist mindestens zweimal mit je 500 Körnern zu ermitteln. Das erhaltene Gewicht ist auf Malztrockensubstanz zu berechnen.

<sup>1</sup> Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 320. — Siehe auch C. Kipke: Praktische Arbeiten im Brauereilaboratorium. 1906. Berlin bei Springer. — <sup>2</sup> Im Falle der ausnahmsweisen Untersuchung einer in solcher Verpackung eingegangenen Probe ist dies im Untersuchungsberichte besonders zu vermerken.

c) Größe der Körner. Dieselbe ist mittels der Vogelschen Sortiersiebvorrichtung festzustellen, welche zweckmäßig mit einem Schüttelapparat betrieben wird und aus drei Sieben von 2.8, 2.5 und 2.2 mm Schlitzweite besteht. Es sind 100 g Malz (lufttrocken) auf das Sieb zu bringen und durch 10 Minuten in Schüttelbewegung zu erhalten.

d) Beschaffenheit des Mehlkörpers durch die Schnittprobe mittels Farinatom (von Printz, Heinsdorf, Grobecker) auszuführen mit mindestens 200 Körnern. Es wird in Prozenten angegeben der Gehalt an mürben, harten, halb- und ganzglasigen, weißen, gelben und braunen Körnern.

e) Die Blattkeimentwicklung ist mindestens an 200 Körnern festzustellen. Es werden in Prozenten angegeben: 1. Blattkeim unter  $\frac{1}{2}$  Kornlänge, 2. Blattkeim von  $\frac{1}{2}$  Kornlänge, 3. Blattkeim von  $\frac{2}{3}$  Kornlänge, 4. Blattkeim von  $\frac{3}{4}$  Kornlänge, 5. Blattkeim von  $\frac{1}{1}$  Kornlänge, 6. Blattkeim über  $\frac{1}{1}$  Kornlänge.

f) Die Prüfung auf Reinheit des Malzes erstreckt sich auf verletzte Körner, Schimmel, Unkraut, sonstige Verunreinigungen, sowie auf den Geruch.

## II. Chemische Untersuchung.

a) Auf Wasser. Zur Bestimmung des Wassergehaltes im lufttrocknen Malze werden ca. 5 g Malz zerkleinert, in einem Wägegläschen sofort gewogen und im gut ventilierten Trockenschranke bei einer Temperatur von 105° C. oder in einem Vakuumapparate getrocknet. Die Trocknungsdauer darf 4 Stdn. nicht überschreiten. Wägegläschen mit eingeriebenem Stöpsel sollen bei ca. 5—6 cm Höhe einen Durchmesser von 3.5 cm besitzen.

b) Auf Extraktausbeute. Dieselbe kann bestimmt werden im Feinmehl oder im Grobschrot.

$\alpha$ ) Feinmehl, d. i. ein Mahlgut, welches nach einmaligem Durchgange des Malzes durch die Mühle 85% Mehl auf dem Vogelschen Sortiersiebe bei 5 Minuten langem Schütteln bei 340—360 Touren pro Minute liefert.

Zum Maischversuch werden ca. 51 g Malz gemahlen und davon genau 50 g im Maischbecher abgewogen.

$\beta$ ) Grobschrot wird hergestellt auf der Seckmühle bei Stellung 25°. Zum Maischversuch werden 50 g quantitativ geschrotet.

Extraktgewinnung. 50 g Malzmehl bzw. Schrot werden mit 200 cm Wasser von 45° C. eingemaischt und im Wasserbade bei dieser Temperatur genau eine halbe Stunde gehalten. Sodann wird die Temperatur in weiteren 25 Minuten auf 70° C. gebracht und zwar derart, daß die Temperatursteigerung gleichmäßig in 1 Minute um 1 Grad erfolgt. Bei 70° C. wird 1 Stunde verweilt.

Zum Maischen bedient man sich zweckmäßig eines mechanischen Rührwerkes. Zu schnelles und ungleichmäßiges Rühren ist zu ver-

meiden. Die Zeit, wann die Maische 70° C. erreicht hat, wird notiert und dann von da an bis zum Verschwinden der Jodreaktion die Verzuckerungszeit gerechnet.

Zehn Minuten nach Erreichung der Maischtemperatur von 70° C. wird die erste Prüfung mit Jod vorgenommen und dann weiter von fünf zu fünf Minuten. Man bringt zu diesem Zwecke mittels Glasstabes einen Tropfen Maische auf eine Gipslamelle oder weiße Porzellanplatte und setzt Jodlösung zu.

Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 1.275 g Jod und 4 g Jodkalium in einem Liter Wasser.

Die Verzuckerung ist als beendet anzusehen, wenn kein Farbumschlag mehr bemerkbar ist.

Die Verzuckerungszeit wird von fünf zu fünf Minuten angegeben.

Der Geruch der Maische ist zu beachten.

Nach Beendigung des Maischens wird der Becher aus dem Wasserbade genommen, die Maische mit 200 ccm kaltem Wasser vermischt und rasch auf ca. 17° C. heruntergekühlt. Die gekühlte Maische wird alsdann auf der Wage durch Zusatz von Wasser auf das Gewicht von 450 g gebracht.

Die gewogene und gründlich durchgerührte Maische wird nunmehr auf ein zur Aufnahme der ganzen Maische genügend großes, nicht befeuchtetes Faltenfilter gegossen und in eine trockne Flasche bei bedecktem Trichter filtriert. Sobald 100 ccm Würze abgelaufen sind, werden diese zurückgegossen; dann läßt man die Würze ganz ablaufen.

Die Würze kann glänzend, klar, opalisierend, schwach oder stark getrübt, rasch oder langsam ablaufen. Die gewonnene Würze dient zur Ermittlung des Extraktes und der näheren Extraktbestandteile.

c) Extraktbestimmung. Die Dichte der Würze wird bei genau 14° R. = 17.5° C. mit enghalsigem Pyknometer bestimmt und aus der Ballingschen Tabelle der Extraktgehalt entnommen. Der Wasserwert der Pyknometer ist von Zeit zu Zeit festzustellen.

Die Extraktausbeute ist sowohl auf das lufttrockne Malz unter Zugrundelegung des unter IIa gefundenen Wassergehaltes, als auch auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Im Untersuchungsberichte werden beide Werte auf  $\frac{1}{10}\%$  abgerundet angegeben mit dem Zusatze: im Feinmehl bezw. Grobschrot.

Die Extraktausbeute berechnet sich unter Benutzung der Ballingschen Tabelle

$$a) \text{ für lufttrocknes Malz nach der Gleichung } p = \frac{e}{100 - e} (w + 2H),$$

$$b) \text{ für wasserfreies Malz nach der Gleichung } p_1 = \frac{100p}{F}, \text{ worin bedeutet:}$$

$e$  = Extraktgehalt der Würze.

$w$  = Wassergehalt des Malzes in Prozenten,

$H$  = das zur Herstellung der Würze zugesetzte Wasser,

$F$  = Malztrockensubstanz.

Gutes Malz gibt 74–82% Extraktausbeute in der Trockensubstanz.

## d) Farbe der Würze.

Als Ausgangspunkt für die Farbebestimmung diene  $\frac{n}{10}$  Jodlösung (12.7 g Jod, 40 g Jodkali i. L.); die Farbentiefe wird ausgedrückt in Kubikzentimetern dieser Lösung, welche erforderlich sind, 100 ccm Wasser auf die Farbentiefe obiger Würze zu bringen. Eine Umrechnung auf zehngrädige Würze oder Extrakt findet nicht statt.

Vergl. H. Hanow: Wochenschr. f. Br. 1906. 23, 238.

Ein zweckmäßiger Ersatz für Jodlösung ist eine auf die Jodlösung gestellte künstliche Farbstofflösung.

Es ist zu beachten, daß die Jodlösung sich mit der Zeit verändert. Dieselbe soll daher nicht zu lange und jedenfalls vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

e) Bestimmung des Zuckergehaltes. Diese wird nur auf Verlangen ausgeführt. Die Zuckerbestimmung in der Würze ist gewichtsanalytisch auszuführen mit der im Verhältnis von 25 ccm auf 250 ccm verdünnten und gut gemischten Würze. 50 ccm Fehlingsche Lösung werden, in eine Porzellankasserolle mit Deckel von 13 cm lichter Weite und ca. 350 ccm Fassungsraum gebracht, zum wallenden Kochen erhitzt. In diesem Momente werden 25 ccm Würze zufließen gelassen und genau 4 Minuten lang gekocht. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wird rasch in einem ausgeglühten tarierten Glasröhrchen mit Asbestpfropfen abgesaugt, mit heißem Wasser, dann mit wenig Alkohol und Äther ausgewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird unter Durchstreichen von Luft zur Zerstörung der im Niederschlage vorhandenen organischen Teilchen vorerst schwach geglüht und erst dann im Wasserstoffstrom reduziert. Das gewonnene, durch Wägen festgestellte Kupfer wird unter Zugrundelegung von Weins Tabelle (Tab. VI a. Schl. d. B.) auf Maltose berechnet und als Rohmaltose angegeben.

Das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker ergibt sich durch Rechnung aus dem Gesamtextrakt, wenn die gefundene Rohmaltose gleich 1 gesetzt wird ( $M : NM^1 = 1 : x$ ).

Dies Verhältnis ist für Münchener Malz 1 : 0.6, für lichtiges Malz 1 : 0.45—0.50.

Weitere Bestimmungen werden nur auf Antrag ausgeführt.

f) Das Fermentativvermögen, die diastatische Kraft des Malzes, die Fähigkeit der Malzdiastase, Stärke in Zucker zu verwandeln, wird nach der von C. J. Lintner modifizierten Kjeldahlschen Methode bestimmt.

Hierzu benötigt man einer Normalstärkelösung: Man mischt eine bestimmte Menge Prima-Kartoffelstärke mit 7.5 proz. Salzsäure, so daß die Säure über der Stärke steht. Nach siebentägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (oder drei Tage bei 40° C.) hat die Stärke die Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Man wäscht dieselbe durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lackmuspapier 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

<sup>1</sup> NM = Extrakt minus Maltose.

Man löst nun 2 g dieser Stärke in 100 ccm Wasser (NormalstärkeLösung); ferner extrahiert man 25 g Malz (Darmmalz 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 diastaserreichen Malzen auf das dreifache Volum.

Dann gibt man je 10 ccm der NormalstärkeLösung in 10 Reagierröhrchen (Reischauerscher Stern, Fig. 16), läßt der Reihe nach 0.1, 0.2, 0.3 . . . bis zu 1.0 ccm MalzLösung zuzießen, schüttelt gut durch und läßt bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang die Diastase einwirken. Darauf werden in jedes Röhrchen 5 ccm Fehlingscher 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 (Filtrieren, Prüfung mit Essigsäure und Ferrocyankali).

Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges wird = 100 gesetzt, wenn 0.1 ccm eines Extraktes aus 25 g Malz mit 500 ccm H<sub>2</sub>O unter den obigen Bedingungen 5 ccm Fehlingscher Lösung reduzieren; bei 0.2 ist das Fermentativvermögen dann = 50, bei 0.4 = 25, bei 0.6 = 16.6 usw. Dasselbe wird auf Malzsubstanz berechnet.

Gutes Grünmalz hat ein Fermentativvermögen = bis zu 80,  
 bayrisches Darmmalz „ „ „ = 15–20,  
 lichtiges Malz „ „ „ = 25–30.

Nach K. J. Somló u. A. von Lászlóffy (Österr. Chem. Ztg. 1904, 7, 126) ist ein mit Formaldehyd behandeltes Malz an verzuckernder Kraft einem nicht behandelten bedeutend überlegen.

Siehe noch: A. Pollak: Best. d. diastat. Wirksamkeit enzymatischer Präparate. Z. U. N. 1903. 6, 729.

g) Die Würze kann eventuell auch noch zur Stickstoff-, Asche- und Phosphorsäurebestimmung benutzt werden. (Wie bei Gerste.)

h) Bestimmung des Säuregehaltes. 50 g fein zerquetschtes Malz werden nach E. Prior (l. c. 79) mit 250 ccm Chloroformwasser (erhalten durch Schütteln von destilliertem Wasser mit einem Überschuß von Chloroform und Abgießen von dem letzteren) während 14 Std. bei Zimmertemperatur digeriert; dann wird filtriert und in 50 ccm des wäßrigen Auszuges durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Normallauge unter Verwendung von rotem Phenolphthalein als Tüpfelindikator die Gesamtacidität bestimmt.

Über die Bereitung des Indikators siehe bei „Bier“.

Der Gesamtsäuregehalt in der Trockensubstanz soll nicht über 1%, als Milchsäure berechnet, betragen. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Alkali = 0.009 Milchsäure.

Zur Untersuchung von Farbmalz bedient man sich der gleichen Methode.

Die Bereitung der Farbmalzwürze geschieht in der Weise, daß man 25 g Farbmalmehl mit 25 g Mehl eines Malzes von bekannter Zusammensetzung und guter Auflösungsfähigkeit zusammen einmischet.



Fig. 16.

**Beurteilung.**

Gutes Malz soll nur aus ganzen Körnern bestehen und eine gleichmäßige Farbe besitzen; es soll leicht zerreiblich sein und keine glasigen Körner enthalten; es soll süß schmecken und den eigentümlichen angenehmen Malzgeruch besitzen. Daß Schimmelpilze nicht vorhanden sein dürfen, ist wohl selbstverständlich.

Siehe noch: J. L. Ransar, Österr. Brau- u. Hopfenztg.; Ztschr. f. Nahr.-Hyg. 1895, 203 (Über schimmeliges Malz); desgl. F. E. Lott, Journ. Feder. Inst. Brew. 1899, 5, 1; Ztschr. ges. Brauw. 1899, 22, 276.

**2. Herstellung der Würze.**

*Maischen* Durch Behandeln des geschroteten Malzes mit warmem Wasser (Maischen) wird die vergärbare 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 dem Kochverfahren 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 kg 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  $\frac{1}{2}$  des Sudes, die erste Dickmaische, welche möglichst viel feste Bestandteile der Maische enthalten soll, in die Würzepfanne ab, erhitzt hier zum Sieden und gibt sie nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen wieder in den Maischbottich, wodurch die Temperatur seines Inhaltes auf 50—54° 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 Lautermatische, nochmals gekocht und zurückgeführt, wobei die Abmischtemperatur von 75° C. erreicht wird, bei welcher die Maische  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ruhig stehen bleibt. Nun wird die ganze Würze, durch einen Seiher oder den Seihboden des Läuterbottichs von den Trebern befreit (das Abläutern), nach der Pfanne abgezogen und nach Zusatz von Hopfen gekocht.

Die Größe des Hopfenzusatzes schwankt nach dem Geschmacke des Publikums und beträgt pro 100 kg Malz bei Winterbier etwa 1.0—1.4 kg, bei Sommer- und stärkerem Bier 1.5—2.25 kg.

Auch die Art des Hopfenzusatzes ist eine verschiedene; entweder wird die ganze Hopfenmenge sogleich mit der Würze in die Pfanne gegeben (Bayern), oder man setzt in diesem Stadium die eine Hälfte und, sobald die Würze anfängt, sich zu brechen (Abscheidung der Eiweißkörper), die andere Hälfte zu; für Biere mit stark ausgeprägtem Hopfenaroma nimmt man den Zusatz auf dreimal vor, wobei das letzte Drittel kurz vor Beendigung des Kochens zugegeben wird.

Das Kochen mit Hopfen dauert bei Winterbier 1—1 $\frac{1}{2}$  Stdn., bei Sommerbier 2 Stdn., bei stärkeren Bieren 3—4 Stdn.

Nach beendetem Kochen soll die Würze einen schönen Bruch zeigen, d. h. im Schaugläschen sollen sich die in Flocken abgeschiedenen Eiweißkörper rasch absetzen, die überstehende Würze soll klar und glänzend erscheinen.

Um die in den Trebern festgehaltene Würze noch zu gewinnen, derselben noch möglichst viel lösliche Stoffe zu entziehen (Salze als Nährstoffe für die Hefe, N-haltige Bestandteile, durch zurückgebliebene Diastase noch zu verzuckernde Stärke) werden die Treber noch zwei- bis dreimal ausgesüßt (Anschwänzen), d. h. mit Wasser von 75° C. behandelt. Die durch das Anschwänzen gewonnene Nachwürze wird entweder mit der Haupt- oder Vorderwürze vereinigt, oder sie wird für sich weiter verarbeitet und liefert das sog. Dünnbier, den Heinzel, Scheps.

Die zurückbleibenden Treber (Hülsen, unlösliche oder koagulierte Eiweißstoffe, etwas Stärke und Dextrine, Fett und Mineralbestandteile) werden frisch oder getrocknet als Viehfutter verwendet.

Die Zusammensetzung von Trebern aus dunklem bayrischem Malze (zugleich mit der Zusammensetzung des Malzes selbst) ist nach Behrend (Der deutsche Bierbrauer):

	Wasser	In der Trockensubstanz:						
		Rohprotein	Rohfett	N-freie Extr.-St.	Rohfaser	Asche	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Kali
Malz	5.3	10.25	2.07	79.69	5.52	2.46	0.97	0.48
Treber	80.37	23.24	5.06	49.2	17.51	4.92	1.71	0.14

Nach beendetem Kochen passiert die Würze den sog. Hopfenseiher (Ausschlagen), eine meist aus Kupfer konstruierte Siebvorrichtung, welche den ausgekochten Hopfen mit den ausgeschiedenen Eiweißsubstanzen zurückhält,<sup>1</sup> und gelangt dann sofort auf Kühlapparate, Kühlschiffe (große flache Gefäße aus verzinnem Kupfer oder Eisenblechplatten) oder Flächenberieselungskühler, um möglichst schnell (zur Vermeidung zu starker Milchsäurebildung) auf 5–6° für Untergärung, auf 12–20° 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 Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen; außerdem begünstigt das Lüften der Würze das Hefenwachstum.

Die durch den Hopfenseiher nicht zurückgehaltenen Eiweißstoffe setzen sich mit den beim Abkühlen erst sich ausscheidenden als „Kühlgeläger“ auf dem Kühlschiffe ab; sie werden nach dem Ablassen der Würze in sog. Trubsäcke (Filtrierbeutel) gegeben und von der noch anhängenden Würze befreit.

<sup>1</sup> Der Hopfen wird mit heißem Wasser ausgewaschen und schließlich ausgepreßt. Der Rückstand dient als Düngemittel, selten als Futtermittel.

Sog. Bierstein ist ein den Wandungen der Kühlschiffe und Kühlschlangen fest anhaftender, firnisartiger, brauner, aus anorganischen (30%) und organischen Stoffen bestehender Überzug, der sich beim Reinigen der letzteren nicht entfernen läßt, bei eisernen Kühlschiffen sogar erwünscht ist.

Über die Gefahr einer Infektion der Würze durch offene Kühlschiffe siehe C. J. Lintner l. c. 78.

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 (aufwärts maischende Infusion). Auch trägt man das Malz unter Rühren direkt in 75—85° warmes Wasser ein (abwärts maischende Infusion).

Bei dem Dekoktions- oder Dickmaischverfahren werden durch das Kochen der beiden Dickmaischen erhebliche Mengen Diastase zerstört, bevor der Verzuckerungsprozeß zu Ende geführt ist. Das ist bei dem Infusionsverfahren nicht der Fall, und es ist daher begreiflich, daß Infusionswürzen zuckerreicher und dextrinärmer sein müssen als Dekoktionswürzen. Aus dem gleichen Grunde vergären erstere in der Regel auch höher als letztere und zeigen einen mehr weinartigen Charakter. Dekoktionswürzen liefern dagegen ein vollmundigeres Bier, weil bei dem Kochen der Dickmaische mehr gummiartige Extraktivstoffe aus dem Schrot gewonnen werden.

Der Zweck des Maischens ist, zunächst aus dem geschroteten Malze die in Wasser löslichen Bestandteile zu extrahieren, weiter einen Teil der unlöslichen Bestandteile durch die Wirkung der Diastase und Peptase möglichst vollständig in lösliche überzuführen und endlich einen Teil der gelösten Stoffe durch Enzyme (Glukase, Peptase) und Mikroorganismen (Säurebakterien) weiter umzuwandeln.

Durch die Vermittelung der Diastase wird das Stärkemolekül abgebaut,<sup>1</sup> in lösliche Modifikationen übergeführt. Nach Beendigung des Maischprozesses sind als Endprodukte mindestens zwei Achroodextrine, ferner Maltose und vielleicht auch Metamaltose vorhanden.

Durch Einwirkung von Glukase auf die Maltose wird der Glykosegehalt erhöht.

Durch Wirkung der Peptase wird ein Teil der Eiweißkörper in Peptone und Amide verwandelt.

Aus den Arbeiten von H. Seyffert<sup>2</sup> geht hervor, daß der komplizierte Vorgang des Stärkeabbaues durch die vereinte Tätigkeit mehrerer (mindestens drei) Enzyme zustande kommt.

Die Mikroorganismen bewirken durch Bildung flüchtiger und fixer organischer Säuren die Umwandlung unlöslicher Phosphate in primäre, für die Hefe leicht assimilierbare, ferner die Entstehung von Salzen der gebildeten Säuren.

Die Menge der aus dem Malze gewonnenen löslichen Stoffe kann 65—82% der Malztrockensubstanz betragen. Ein Kochsalzgehalt des

<sup>1</sup> Vergl. E. Prior l. c. 129. — <sup>2</sup> Ztschr. ges. Brauw. 1898. 21, 195. 611. 633.

Wassers (20—35 g pro 100 000 T.) erhöht die Extraktausbeute um etwa 9%, Sodazusatz vermindert die Ausbeute (Moritz<sup>1</sup>).

Durch das Kochen der Würze unter Hopfenzusatz wird vor allem die Fermentwirkung der Diastase und der übrigen Fermente vernichtet, die Würze konzentriert und zugleich die gerinnbaren Eiweißstoffe zur Abscheidung gebracht, zum Teil in Verbindung mit der Gerbsäure des Hopfens; gleichzeitig aber werden dem Hopfen das Hopfenbitter, das Hopfenöl und Harz entzogen, Bestandteile, welche die Konservierung des Bieres wesentlich fördern, indem sie Spaltpilzgärungen zurückhalten und ihm den beliebten aromatischen Geschmack verleihen.

Nach J. Hanamann<sup>2</sup> besteht in der ungekochten, ungehopften Würze fast die Hälfte der stickstoffhaltigen Bestandteile aus Proteinstoffen und Peptonen, während diese Substanzen in der gekochten und gehopften Würze kaum mehr ein Drittel ausmachen.

Das Eckardtsche Sudverfahren, bei welchem durch Zusatz von Alkalien bzw. Säuren zum Maischwasser oder zur Bierwürze eine größere Malzausbeute und andere Vorteile angeblich erzielt werden sollen, ist in Bayern verboten. Wochenschr. f. Br. 1902. 19, 386; 1903. 20, 239, 255.

Siehe noch: W. Windisch u. R. Hasse: Über d. Verlauf des Stärke- u. Eiweißabbaues während des Maischprozesses. Wochenschr. f. Br. 1902. 19, 192. — C. J. Lintner: Über den Maischprozeß. Ztschr. ges. Brauw. 1904. 27, 473. — E. Prior: Über neuere Maischverfahren (Kurzmaisverfahren von Windisch, Sudverfahren von Schmitz-Boppard, Springmaisverfahren von Windisch). Wochenschr. f. Br. 1904. 21, 349.

**Zusammensetzung und chemische Untersuchung der Würze.**  
Der Extrakt der gehopften Bierwürze enthält 2—6% Rohrzucker, 6—9% Dextrose und Lävulose, 52—63% Maltose, 18—26% Dextrine, etwa 0.18% Gummi, 3.13—5.6% Stickstoffsubstanzen, 2% Mineralbestandteile, 0.6—0.9% Säure (als Milchsäure berechnet).

Unter Umständen sind in der Würze zu bestimmen: der Extrakt-, Maltose- und Dextrin-, Stickstoff-, Säure- und Aschegehalt, sowie die Farbentiefe.

a) Den Extraktgehalt, die Konzentration der Bierwürze, ermittelt man im Betriebe auf arithmetischem Wege mittels des Ballingschen Saccharometers, welches die Gewichtsprocente Rohrzucker in einer Rohrzuckerlösung von 14° R. angibt.

Im Laboratorium ermittelt man das spezifische Gewicht der Würze mittels des Pyknometers und liest die zugehörigen Extraktprocente aus Tabellen (Balling, Schulze, Windisch) ab. Vergl. bei „Malz“.

Über die Bestimmung der Maltose, Dextrine usw. siehe bei „Malz“ bzw. „Bier“.

### 3. Die Gärung der Würze.

Die auf die Gärtemperatur abgekühlte Würze kommt in den Gärkeller, wird in Bottiche gefüllt und auf je 1000 l Würze mit 2—6 l

<sup>1</sup> Ztschr. ges. Brauw. 1886. 8, 496. — <sup>2</sup> Allg. Brau- u. Hopfenztg. 1889, 4. Röttger, Nahrungsmittelchemie. 3. Aufl. 35

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 (Glyzerin, Bernsteinsäure, Milchsäure usw.) 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 Hefennährstoff verwendet.

Etwa 12—20 Stunden nach dem Hefenzusatz kommen Bläschen von Kohlensäure, nach 14 Stunden ein schwacher Schaum; das Bier ist angekommen. In den nächsten 24 Stunden bildet sich ein Schaumkranz, nach weiteren 12 Stunden ein konsistenter 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 Eiweißstoffen, harzigen Hopfenbestandteilen, Hefezellen usw. besteht. Da während der Hauptgärung die Temperatur der Würze steigt, letztere aber 10° C. nicht übersteigen soll, wird durch „Eisschwimmer“ gekühlt. Nach 10—12 Tagen ist die Hauptgärung beendet, was daran erkennbar ist, daß die Saccharometeranzeige innerhalb 24 Stunden bei Schenkbiere höchstens um 0.2%, bei Lagerbiere um 0.05—0.1% zurückgeht; außerdem erscheint die vergorene Würze im Schaugläschen glänzend, die Hefe hebt sich deutlich ab und setzt sich rasch zu Boden.

Den Verlauf der Gärung prüft man mit dem Ballingschen Saccharometer; die Verminderung der Saccharometeranzeige heißt die Attenuation (attenuare, verdünnen, Verdünnung der gärenden Flüssigkeit). Man erhält die scheinbare Attenuation durch Subtraktion der Saccharometeranzeige der vergorenen Flüssigkeit von derjenigen der ursprünglichen Würze (nach Entfernung der Kohlensäure). Diese Attenuation heißt die scheinbare, weil die Differenz im spezifischen Gewichte vor und nach der Gärung durch das Vorhandensein des leichteren Alkohols größer ist, als sie durch das bloße Verschwinden des Zuckers wäre. Die wirkliche Attenuation erhält man durch Subtraktion der Saccharometeranzeige der von Alkohol befreiten und mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht gebrachten Flüssigkeit von derjenigen der ursprünglichen Würze. Das Verhältnis des verschwundenen Extraktes (scheinbare Attenuation) zum ursprünglichen gibt den Vergärungsgrad an.

Von abnormen Erscheinungen, die bei der Hauptgärung des Bieres auftreten können, ist vor allem zu erwähnen die Blasengärung (Auftreten großer Blasen zwischen den Kräusen), deren Ursache wahrscheinlich in Reinlichkeitsfehlern, schlechten Bottichen mit faulen Stellen usw. zu suchen ist.

Vergl. Wochenschr. f. Br. 1885. 2, 63 u. 1886. 3, Nr. 4. — Deutsche Brauindustrie 1905, Nr. 16.

Wenn die Hauptgärung vorüber ist, wird das Jung- oder grüne, das zum Fassen reife Bier vom Gärbottich auf Lagerfässer geschlaucht. Zuvor wird noch die auf der Oberfläche schwimmende braune Decke (Hopfenharz usw.) mittels einer Art Schaumlöffels entfernt. Die Lagerfässer, in Kellern mit 0—2° gelagert, werden wenn möglich nicht auf einmal, sondern nach und nach mit vergorener Würze verschiedener Sude aufgefüllt; in ihnen vollzieht sich nun eine Nachgärung, bei welcher der Extraktgehalt mehr und mehr ab-, der Alkoholgehalt zunimmt.

Je nachdem die Biere für den rascheren (Schenkbiere) oder den späteren Konsum (Lager- oder Sommerbiere) bestimmt ist, muß beim Abschlauchen mehr oder weniger Hefe in dem Biere bleiben. Bei Schenkbiere muß die Gärung rasch verlaufen, es muß grün, mit mehr suspendierter Hefe gefaßt werden, während das Lagerbiere lauter, mit weniger Hefe gefaßt wird.

Nach dem Abschlauchen des Jungbieres bleibt in dem Gärbottich noch die Hefe und zwar in drei Schichten. Die obere und die untere Schicht sind verunreinigt; die mittlere Schicht allein ist als Samenhefe oder Zeug verwendbar, sie wird mit eiskaltem Wasser gewaschen und kalt aufgehoben.

Während der Nachgärung wird noch Isomaltose vergoren und Hopfenharz abgeschieden. Nach Beendigung derselben ist das Bier klar und trinkbar; es wird nun in kleinere Fässer abgezogen und gespundet, d. h. die Spundöffnung der Fässer wird fest verschlossen, damit die sich noch entwickelnde Kohlensäure vom Biere aufgenommen wird, das Bier den nötigen Trieb, den Stempel der Vollendung erhalte.

**Ausbente.** Aus einem Hektoliter guten Malzes, hergestellt aus sortierter, gereinigter Gerste, erhält man

2.10 hl Schenkbiere	mit 12.5 % Würze,
2.05 hl Sommerbiere	„ 13.0 „ „
1.98 hl „	„ 14.0 „ „

Schwankungen dieser Werte sind durch die Qualität und Schrotung des Malzes bedingt.

**Biersorten.** Man unterscheidet:

helle und dunkle Biere, je nach der Art des bei höherer oder niedriger Temperatur abgedarrten Malzes. Auch durch Zusatz von Farbmaltz, Zuckercouleur oder durch Überhitzung der Würze werden dunkle Biere gewonnen;

obergärige und untergärige Biere; vergl. S. 529. Durch Obergärung werden die Weißbiere (aus Weizen- und Gerstenmalz 1:1) hergestellt, ebenso die englischen aus sehr starken Würzen hergestellten Biere. Porter (mit bis 28% Stammwürze) wird aus stark gedarrtem Malz unter Zusatz von Stärkezucker hergestellt. Vergl. F. Schönfeld: Das Bierbrauen in England. Wochenschr. f. Br. 1901. 18, 457 u. f.

Die untergärigen bayrischen, böhmischen und Wiener Biere unterscheiden sich durch die Braumethode. Vergl. S. 542.

Doppelbiere, Bockbiere sind stärker eingebraute Biere, aus gehaltreicherer Würze hergestellt.

Die belgischen Biere werden aus gleichen Teilen Gersten- und Weizenmalz nach der Infusionsmethode gebraut. Die ersten Würzen dienen zur Herstellung des Lambic, die späteren, schwächeren zur Bereitung des Mars. Ersteres wird mit 15—16°, letzteres mit etwa 8° in Fässer gebracht und der freiwilligen Gärung (wie beim Weine) überlassen. Letztere dauert daher 10

bis 20 Monate und das Bier, das sehr milchsäurereich wird, kommt oft erst nach 2—3 Jahren zum Ausschank.

Über japanische Biere siehe: H. Keil, Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 134; 1905. 22, 555. — Über Metabele-Bier siehe Wochenschr. f. Br. 1904. 21, 73.

*Konserverungsmittel.*

**Konservierung von Bier.** Dieselbe geschieht am besten durch Pasteurisieren, d. i. Erhitzen des Bieres in gut verschlossenen Flaschen auf 50—70° C. Zusätze von chemischen Konservierungsmitteln (Salicylsäure, Borsäure, saurem schwedigsäurem Kalk usw.) verstoßen in Bayern gegen § 7 des Malzaufschlaggesetzes, im Deutschen Reiche gegen das Nahrungsmittelgesetz.

**Fehler und Krankheiten des Bieres.** Fehler des Bieres machen dasselbe für den Genuß noch nicht untauglich, sondern beeinträchtigen nur den Geschmack und das Aussehen desselben; Krankheiten, nicht rechtzeitig erkannt und bekämpft, führen es dem völligen Verderben entgegen; diese sind stets durch Mikroorganismen bewirkt und durch Fehler im Betriebe, Unreinlichkeit usw. veranlaßt. Hier sind zu nennen:

widerlich bitterer Geschmack, nach Hansen durch unreine Gärung (Sacch. Pastorianus I) verursacht. Gegenmittel: Einführung reiner Hefe;

intensiv bitterer Geschmack, durch mangelhafte Abscheidung der Hopfenharze verursacht (Durchfallen der Decke am Ende der Hauptgärung);

rauhher Geschmack von der Verwendung geringwertigen Hopfens, zu starker Hopfengabe;

Pechgeschmack von schlechtem Pech oder schlechtem Pichen der Fässer; Hefengeschmack; junges, ungenügend abgelagertes Bier;

Mangel an Kohlensäure, schales Bier; Gegenmittel (rechtzeitig angewandt): Aufkräusen, d. i. Zusatz von jungem, aber in der Hauptgärung befindlichem Biere zum Zwecke der Wiederbelebung mit frischer Kohlensäure. Aufgekräust wird auch der Vorlauf der Lagerfässer, der in den Lagerfässern verbleibende, nicht abfüllbare Rest, endlich Bier, das in unverdorbenem Zustande, z. B. wegen Schweißen des Fasses vom Wirt zurückkommt. All dieses Bier kommt in das sog. Restfaß und wird aufgekräust, nicht aber Tropfbier und Reste aus Trinkgefäßen, welche (durch Bakterien, Hefe, Brot usw. verunreinigt) das Bier verderben würden. — Schale Biere werden leicht sauer.

Der sog. Faßgeschmack, dumpfer Geruch und Geschmack sind auf Mangel an Reinlichkeit im Gär- oder Lagerkeller zurückzuführen.

**Biertrübungen**, in geringem Grade als Schleier bezeichnet, können veranlaßt sein durch Erythroextrin (Kleistertrübung), durch Eiweißstoffe (Glutintrübungen), durch Harz und durch Metalle. Diese durch chemische Körper bewirkten Trübungen lassen sich durch Schönen des Bieres mit Hausenblase (der getrockneten Schwimmblase verschiedener Störe und des Hausen; 1g pro 1 hl) oder durch Filtration beseitigen. Häufiger ist die Hefetrübung; gegen diese kann man, wenn sie durch Kulturhefe und Fehler bei der Gärung veranlaßt ist (nicht durch die Anwesenheit wilder Hefen mit anderweitigen unangenehmen Begleiterscheinungen), durch Spänen und Aufkräusen einschreiten.

Über Biertrübungen durch Metalle siehe: M. Delbrück, Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 613. — C. Bergsten, das. 1903. 20, 646. — O. Mohr, das. 1904. 21, 17. — Windisch, das. 1904. 21, 92. 197. — C. Fr. das. 21, 108. — F. Schönfeld, das. 21, 124. 133. 209. — Seiffert, das. 21, 398. — Ferner Wochenschr. f. Br. 1904. 21, 126. 168. 169. 214. 273. 312. — J. Brand, Ztschr. f. ges. Brauw. 1904. 27, 713; 1905. 28, 237.

Trübungen durch Bakterien der Essigsäure-, Milchsäure- und Schleimgärung, durch Sarcinaorganismen, gewöhnlich in Anwesenheit von wilden Hefen, machen das Bier zu einem verdorbenen Getränk.

Das Sauerwerden des Bieres (bei mangelnder Reinlichkeit im Betriebe, schlechten, warmen Lagerkellern), die Bildung von Essigsäure, wird vielfach durch Zusatz von doppelkohlensaurem Natron zu verdecken gesucht. Dies Salz neutralisiert die Säure unter Bildung von essigsäurem Salz; das Getränk bekommt

einen schlechten Geschmack und gewisse medizinische Wirkungen; der Genuß solchen Bieres ist geeignet, die Gesundheit des Konsumenten zu stören.

Siehe noch P. Lindner: Goldene Regeln der Reinlichkeit für den Brauereibetrieb. Wochenschr. f. Br. 1904. 21, 210.

**Nährwert des Bieres.** Das Bier ist sowohl als ein Nahrungsmittel wie als ein Genußmittel zu betrachten, als ein Nahrungsmittel wegen seines nicht unbeträchtlichen 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 g Eiweiß und 100 g Kohlehydrate zugeführt, womit  $\frac{1}{10}$  des Bedarfs an Eiweiß und  $\frac{1}{5}$  des Bedarfs an Kohlehydraten — allerdings um teuren Preis — gedeckt wird. Auf die Verdauung soll das Bier verlangsamernd einwirken (Uffelmann).<sup>1</sup>

#### Ersatzstoffe für Malz und Hopfen. Zusätze und Verfälschungen des Bieres.<sup>2</sup>

In Bayern, Württemberg und Baden ist jedes Bier als gefälscht zu betrachten, das aus anderen Stoffen als Gersten- oder Weizenmalz, Hopfen und Wasser hergestellt wurde, oder zu welchem andere Rohstoffe als teilweiser Ersatz verwendet wurden. In solchen Ländern, deren Brausteuergesetzgebung auch andere Rohstoffe zuläßt, können die steueramtlich zulässigen Ersatzmittel für Malz oder Malzextrakt nicht als Fälschungsmittel angesehen werden; hier sind sie erlaubte Ersatzmittel, es sei denn, daß sie durch ein besonderes Gesetz ausgeschlossen sind; ihre Benutzung ist jedoch, wenn nicht die Herkunft oder die Bezeichnung des Bieres ohne weiteres die Verwendung bestimmter Ersatzstoffe erkennen läßt, beim Verkaufe ausdrücklich anzugeben (zu deklarieren).

Als Ersatzstoffe des Malzes dienen Reis, Mais, Hirse, Hafer und andere stärkemehlhaltige Früchte, z. T. in Form von Malz; ferner Zucker, Rüben-, Stärkezucker, Maltose und ihre Sirupe. Nicht als Ersatzstoffe des Malzes oder der durch Vergärung der Malzwürze entstandenen Erzeugnisse gelten nachträglich zum fertigen Bier gemachte Zusätze von Zuckercouleur (außer der zum Färben des Bieres zugesetzten), ferner von Süßstoff und Süßholzextrakt (Süßstoffe, die nicht zur Gruppe der Kohlehydrate gehören), von künstlichen Süßstoffen, von Alkohol und Glycerin. Zusätze von Färbemitteln, außer Farbmalt oder Zuckercouleur, namentlich von Teerfarben sind unzulässig.

Ersatzstoffe für Hopfen (Gerbsäure, fremde Bitterstoffe usw.) sind ebenfalls unzulässig. Da die in dem Brauwasser gelösten Stoffe, besonders die Mineralstoffe als regelrechte Bestandteile des Bieres gelten und ein gewisser Gehalt an einzelnen Stoffen (schwefelsaurer und

<sup>1</sup> Handb. d. Hygiene, 247. — <sup>2</sup> Nach d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich III, 3.

kohlensaurer Kalk) wesentlich für die Bierbereitung ist, so ist der Zusatz dieser Salze, aber nur vor oder während des Brauprozesses, gestattet und gelegentlich als Verbesserung anzusehen. Zusätze von Säuren (Schwefelsäure usw.) zum Wasser sind unzulässig. Zusätze von Salzen zum fertigen Biere, insbesondere von freien oder kohlensauren Alkalien zur Neutralisation saurer Biere oder zur Erhöhung des Kohlensäuregehaltes sind nicht zulässig.

Endlich sind als Zusätze bzw. Verfälschungen noch anzuführen: die Zugabe von konservierenden Mitteln (Salicylsäure, saurer schweflig-saurer Kalk, saures schwefligsaures Natrium oder Kalium, Fluoride, Borsäure und Borate, Wasserstoffsperoxyd, Benzoesäure, Formaldehyd und Äthylalkohol usw.). Zusätze von Wasser zum fertigen Biere, von minderwertigem Tropf- und Neigenbier; das Vermischen verschiedener Biersorten (extraktreicheren Bieres mit extraktärmerem, von Bieren mit verschiedenem Charakter).

### Untersuchung des Bieres.

#### Probeentnahme und allgemeine Bemerkungen zur Bieruntersuchung.<sup>1</sup>

1. Man beachte bei der Entnahme von Bierproben aus den Lagerfässern, daß das Bier in verschiedenen Schichten des Fasses von unterschiedlicher Beschaffenheit ist. Die Proben aus Lagerfässern sollen deshalb entweder mit einem zuvor mit siedendem Wasser sterilisierten, bis in die Mitte des Faßbauches reichenden Gummischlauch ausgehebert oder mit einem sogenannten Zwickel aus der Mitte an der Stirnseite des Fasses, unter Vermeidung jeder Verunreinigung von außen, entnommen werden. Gleichgültig, ob die Bierprobe mit Hilfe eines Schlauchs oder eines Zwickels entnommen wird, immer wird es sich empfehlen, und das soll ausdrücklich im Protokolle konstatiert werden, daß man etwa 1 Liter Bier vorschießen läßt, ehe man die Flaschen füllt. Bierproben aus Transport-, Abzugs- oder Schenkfässern können auch direkt am Hahn, nachdem dieser äußerlich gereinigt und etwa 1 Liter Bier zur Reinigung des Hahnauslaufes abgelassen wurde, in die Probeflaschen abgefüllt werden. Die Verwendung von Zwischengefäßen (Krügen, Gläsern usw.) ist zu vermeiden.

2. Zur Aufnahme der Bierproben dürfen nur wohlgereinigte, entweder durch trockne Hitze oder mit Dampf sterilisierte oder mit siedendem Wasser ausgebrühte, in letzterem Falle mit dem zu untersuchenden Biere einige Male nachgespülte, dunkle Glasflaschen (Bier- oder Champagnerflaschen, niemals Weinflaschen oder Krüge aus Steingut u. dgl.), die mit neuen, ebenfalls sterilisierten, ausgekochten und ausgepreßten Korken (Patentverschlüsse sind unsicher und daher unstatthaft) verschlossen sind, dienen.

3. Von jedem zu prüfenden Biere sind mindestens zwei Flaschen von je  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt anzufüllen und die Korken zur Sicherung des Inhaltes mit Schnur zu verbinden oder besser noch zu verdrahten und alsdann zu versiegeln.

4. Die die Bierproben enthaltenden Flaschen (vollkommen gefüllt) sind unverzüglich, jedenfalls aber noch an dem Tage der Probeentnahme, wenn irgend tunlich zwischen Eis und Sägespänen verpackt, an die Untersuchungsanstalt weiter zu befördern. Auch sind dem Brauer oder Wirte einige dieser Flaschen zur Verfügung zu stellen.

<sup>1</sup> Bayrische Vereinbarungen.

5. Der Verschluß der Flaschen darf ohne Ausnahme nur von dem die Untersuchung ausführenden Beamten der Untersuchungsanstalt gelöst werden, nachdem der Beamte sich vorher von dessen Unverletztheit überzeugt hatte.

Das Öffnen der Flaschen behufs Verprobung des Bieres durch Polizeibeamte und deren Wiederverschließen, ehe das Bier an die Anstalt abgesandt wird, ist, weil zwecklos und mit Verunreinigung des Bieres verbunden, unstatthaft.

6. Kann die Prüfung nicht sofort nach dem Eintreffen der Proben an der Untersuchungsanstalt vorgenommen werden, so sind die Flaschen in Eis, jedoch nicht länger als 8 Tage, aufzubewahren.

7. Die Proben sind entweder von Beamten der Untersuchungsanstalt selbst oder von wohlunterrichteten Polizeiorganen, denen die Bedingungen der Probenentnahme wohlbekannt sind, zu entnehmen und mit einem Vermerk über die Beschaffenheit, ob trüb, sauer usw. zu versehen.

Das zur Untersuchung gelangende Bier ist vorher von Kohlensäure möglichst zu befreien. Zu dem Zwecke schüttelt man das Bier in halbgefüllten Kolben bei annähernd 15° C. und filtriert es sodann dreimal. Die Bestandteile werden in Gewichtsprozenten angegeben.

× 1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Diese geschieht im enghalsigen Pyknometer von 50 ccm Inhalt nach Reischauer (Fig. 5, S. 181) bei 15° C., oder mittels der Westphalschen Wage unter Berücksichtigung der 4. Dezimale.

× 2. Bestimmung des Extraktes (Extraktrestes). 75 ccm Bier werden in einem Kölbchen genau gewogen, dann unter Vermeidung des Kochens in einer Schale oder einem Becherglase bis auf etwa 25 ccm eingedampft. Den Rückstand spült man mit destilliertem Wasser wieder in das Kölbchen und bringt ihn nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Gewicht. # Man mischt sorgfältig, bestimmt das spezifische Gewicht bei 15° und entnimmt den entsprechenden Extraktgehalt den Extrakttabellen von K. Windisch (Tab. VII) oder Balling (Tab. XI) oder Schulze (Tab. XVI). Etwa beim Eindampfen ausgeschiedene Eiweißflocken dürfen aus der Flüssigkeit nicht beseitigt werden.

In der Analyse ist anzugeben, welche Tabelle benutzt wurde.

Kontrolle: Das spez. Gewicht des entgeisteten Bieres = 1 + spez. Gew. des ursprünglichen Bieres minus dem spez. Gew. des alkoholischen Destillates.

Über Extraktbestimmungen im Bier siehe noch Edw. Ackermann und O. v. Spindler, Ztschr. f. ges. Brauw. 1903. 26, 441; Z. U. N. 1904. 7, 510.

× 3. Alkohol. Derselbe wird durch Destillation bestimmt. Von 75 ccm Bier, deren genaues Gewicht auf der Wage festgestellt wurde wird (nach Zusatz von etwas Tannin, um Schäumen zu vermeiden) so viel in ein Pyknometer von 50 ccm Inhalt überdestilliert, daß das Destillat nahezu bis zur Marke des Pyknometers reicht. Dann wird dasselbe auf 15° C. temperiert, mit Wasser aufgefüllt und gewogen.

Der Alkoholgehalt des Destillates (d) in Gewichtsprozenten wird aus der Alkoholtabelle von K. Windisch entnommen; der prozentige Alkoholgehalt (A) des Bieres ergibt sich unter Berücksichtigung der verwendeten

*Kohlensäure  
entfernen!*

*15° C. 1/2 Stunde  
Aufbewahren!  
# zur Kontrolle  
P. 555.*

*Reaktion des  
Alkohols!  
P. 552.*

*× 8.839 2.  
P. 749*

Biermenge ( $g = \text{Gramme Bier oder } 75 \text{ cm} \times \text{spez. Gew.} = s$ ) und des Gewichtes des Destillates ( $D$ ) nach der Gleichung  $A = \frac{D \delta}{g}$  oder  $\frac{D \delta}{75 \cdot s}$ .

Der Alkoholgehalt läßt sich auch aus dem spez. Gewichte des Bieres im ursprünglichen und im entgeisteten Zustande berechnen. Das spez. Gewicht des alkoholischen Destillates = spez. Gewicht des Bieres + 1 minus spez. Gewicht des entgeisteten Bieres. Die so gefundene Alkoholzahl kann nur zur Kontrolle der durch Destillation ermittelten Zahl dienen.

Stark saure Biere sind vor der Destillation zu neutralisieren.

Über H. Tornøes spektrometrisch-aräometrische Methode zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes im Bier mit Hilfe des Differentialprismas von W. Hallwachs siehe Hercules Tornøe, Ztschr. f. ges. Brauw. 1897. 20, 373; E. Prior, Forschungsber. 1897. 4, 304.

Ferner siehe: E. Ackermann (Refraktom. Schnellmethode) und E. Ackermann u. A. Steinmann (Best. d. Alkoholgehaltes im Bier mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers), Ztschr. f. ges. Brauw. 1905. 28, 33. 259; Z. U. N. 1906. 11, 306.

\* 4. Ursprünglicher Extraktgehalt der Würze (Stammwürze).

Derselbe wird annähernd erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprocente Alkohol und Addierung zum gefundenen Extraktgehalte des Bieres.

Genauer wird derselbe aus dem Alkohol- und Extraktgehalte nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Extraktgehalt der Stammwürze (St)} = \frac{100(E + 2.0665 \cdot A)}{100 + 1.0665 \cdot A}$$

( $E = \text{Extraktgehalt des Bieres, } A = \text{Alkoholgehalt des Bieres}$ ).<sup>1</sup> Zieht man von dem Werte  $E + 2A$  nach Holzner bei 13 proz. Würzen  $0.3\%$ , bei 12 proz. Würzen  $0.2\%$  ab, so erhält man für den Extraktgehalt der Stammwürze fast die gleichen Zahlen, wie bei der Berechnung nach obiger Formel.

\* 5. Vergärungsgrad, d. i. die von 100 Gewichtsteilen des ursprünglichen Würzeextraktes durch Hefe vergorene Extraktmenge.

Der Vergärungsgrad ( $V$ ) ergibt sich aus dem ursprünglichen Extraktgehalte der Würze ( $St$ ) und dem nach 2. ermittelten Extraktgehalte des Bieres ( $E$ ):

$$V = 100 \left( 1 - \frac{E}{St} \right) \text{ oder } 100 \cdot \frac{St - E}{St}$$

\* 6. Säurebestimmung. Acidität. Dieselbe rührt von primären Phosphaten, fixen und flüchtigen organischen Säuren her und trifft etwas über die Hälfte auf Phosphate.

a) Bestimmung der Gesamtacidität (exkl. Kohlensäure). 25 oder 50 cm von Kohlensäure befreites Bier werden nach event. Verdünnung mit dem doppelten Volumen ausgekochten destillierten Wassers zur Entfernung noch vorhandener geringer Kohlensäuremengen im bedeckten Becherglase oder einem Erlenmeyerschen Kölbchen auf etwa

<sup>1</sup> Über die Ableitung dieser Formel siehe E. Prior l. c. 549.

40° C. erwärmt und bei dieser Temperatur  $\frac{1}{2}$  Stunde erhalten; dann wird mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali unter Anwendung von roter Phenolphthaleinlösung nach E. Prior titriert.

Die Säuremenge wird in Kubikzentimeter Normal-Alkali für 100 g Bier ausgedrückt.

Bereitung der Phenolphthaleinlösung: Man löst 1 T. Phenolphthalein in 30 T. Alkohol von 90 Vol.-Proz. 12 Tropfen dieser Lösung werden in 20 ccm ausgekochtes Wasser gebracht und mit 0.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali rot gefärbt. Von dieser Flüssigkeit, die stets frisch zu bereiten ist, wird je ein Tropfen in Porzellannäpfe gebracht und das mit dem Normalalkali titrierte Bier tropfenweise zugegeben, bis ein Tropfen dieser Flüssigkeit die Phenolphthaleinlösung nicht mehr völlig entfärbt. *Stv. 10-12 gtt. alkoh. Phenolphthaleinlsg. + 0.2 ccm  $\frac{1}{10}$  N. Alkali + 20 ccm. kochendes Wasser.*

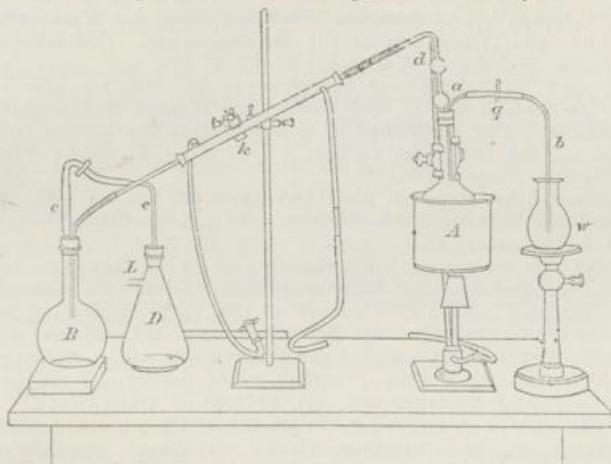


Fig. 17.

In den Deutschen Vereinbarungen ist auch die Titration unter Anwendung der Tüpfelprobe auf sog. neutralem Lackmuspapier gestattet. *Prüfung!* Diese Methode gibt wesentlich niedrigere Zahlen. Vergl. F. Glaser, Z. U. N. 1899. 2, 67.

- × b) Flüchtige Säuren. *Wie bei Wein. Vergl. unter c: Methode - Landmann, Wein*  
 c) Trennung und Bestimmung der Säuregruppen. Dieselbe *Methode* ist nach E. Prior l. c. 80 auszuführen. *670.*

Die flüchtigen Säuren werden in dem von E. Prior beschriebenen Apparate (Fig. 17) bestimmt.

Der etwa 500 ccm fassende Destillationskolben A<sup>1</sup> wird mit einem doppelt durchbohrten, gutschließenden Gummistopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das rechtwinklig gebogene Rohr a aufnimmt, das durch Gummischlauch und Quetschhahn q mit dem ebenfalls rechtwinklig gebogenen, in das Kälbchen W führenden Rohre b verbunden ist. Die zweite Bohrung trägt einen mit zwei

<sup>1</sup> Wegen der späteren Herstellung eines Vakuums sind nur starke Kolben zu verwenden.

Kugeln versehenen Destillationsaufsatz, der luftdicht mit einem Liebig'schen Kühler *k* und dieser wieder gleichfalls luftdicht mit der etwa 500 ccm fassenden Vorlage *B* verbunden ist. Der Stopfen des Kolbens *B* hat noch eine zweite Bohrung, welche eine unten verjüngte, oben 1.5 cm weite Glasröhre *c* trägt, die zu  $\frac{3}{4}$  mit Glasperlen gefüllt ist; diese steht durch das Rohr *e* mit der Saugflasche *D* in luftdichter Verbindung; letztere wird bei *L* mit einer Wasserluftpumpe verbunden.

Die Saugflasche *D* soll bei event. Nachlassen der Pumpe den Übertritt von Wasser in *B* verhüten.

In den Kolben *B* bringt man 20 ccm  $\frac{1}{10}$  Normallauge, die man über die Perlen zu deren Benetzung (um jede Verflüchtigung von Säuren durch Bindung zu verhüten) durch *c* einfließen läßt.

Nachdem der Kolben *A* mit 100 ccm entkohlensäuertem Bier beschickt ist und alle Teile des Apparates luftdicht verbunden sind, senkt man den Kolben in das auf 50° C. (nicht höher) erwärmte Wasserbad, setzt die Wasserluftpumpe in Tätigkeit (Vorsicht!!) und beginnt mit der Destillation. Inzwischen gibt man in das Kölbchen *W* 150 ccm Wasser.<sup>1</sup>

Wenn etwa 75 ccm Destillat übergegangen ist, läßt man durch geringes Öffnen des Quetschhahnes *q* so viel Wasser aus *W* nach *A* treten, als Flüssigkeit überdestilliert. Die Destillation ist beendet, wenn die 150 ccm Wasser verbraucht sind und der Inhalt des Kolbens *A* eine sirupöse, nicht weniger als 20 ccm betragende Masse bildet.<sup>2</sup>

Im Kolben *B* befinden sich die flüchtigen Säuren, an Alkali gebunden. Bestimmung derselben durch Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Schwefelsäure (Phenolphthalein als Indikator).

War das Bier nicht ganz kohlenstofffrei, so ist die vorgelegte Lauge  $\text{CO}_2$ -haltig. Um den hierdurch beim Titrieren bewirkten Fehler zu vermeiden, setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu und so viel  $\frac{1}{10}$  N.- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis die Flüssigkeit fast neutral ist, erwärmt einige Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade, versetzt mit  $\frac{1}{10}$  N.-Säure im Überschuß und titriert warm mit  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge zurück.

Der Rückstand im Kolben *A* enthält neben sonstigen Extraktstoffen die fixen organischen Säuren und die primären Phosphate. Zu ihrer Trennung gibt man zu dem Rückstande nach und nach unter lebhaftem Umschütteln 75 ccm säurefreien absoluten Alkohol und darauf, ebenfalls unter Umschütteln nach und nach 425 ccm säurefreien Äther.

Der nun mit einem Kork verschlossene Kolben wird 12 Stunden beiseite gestellt, bis sich die ausgeschiedenen Stoffe abgesetzt haben. Sodann wird die alkoholisch ätherische Flüssigkeit in einen geräumigen Destillierkolben abgossen, der Rückstand dreimal mit wenig Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit mit der Hauptflüssigkeit vereinigt. Äther und Alkohol werden aus dem Wasserbade bei niedriger Temperatur abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gespült und mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-NaOH (und Phenolphthalein) titriert (fixe organische Säuren).

Der Rückstand im Kolben *A*, der noch die primären Phosphate enthält, wird ebenfalls mit Wasser aufgenommen und mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-NaOH titriert.

Die Summe der Säurekomponenten muß mit der gefundenen Gesamtacidität bis auf 0.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-NaOH übereinstimmen.

d) Bestimmung der Kohlensäure. Diese erfolgt nach der Methode von Th. Langer und W. Schultze, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1879. 34, 369; E. Prior l. c. 555. Vergl. d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich III, 10.

<sup>1</sup> An Stelle dieser Vorrichtung kann man auch einen kleinen Scheidetrichter durch die eine Öffnung des Kolbens *A* führen. — <sup>2</sup> Bei weiterer Konzentration geht Milchsäure in das Destillat.



der Stammwürze. Diese vom Extrakte der Stammwürze abgezogen, gibt die ursprünglich vorhandene Menge Maltose (M). Nach der Gleichung  $M:NM = 1:x$  berechnet sich nun das Verhältnis dieser Bestandteile in der ursprünglichen Würze, aus welchem Rückschlüsse auf das verwendete Malz gemacht werden können. Das Verhältnis liegt bei richtig gedarrten Malzen zwischen 1:0.46 bis 1:0.54.

Vergl. H. Vogel, Ber. über d. 10. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Regensburg 1892. 61.

Zur Ermittlung der wirklich vergärungsfähigen Substanz des Bieres, welche für dasselbe kennzeichnend ist, überläßt man das Bier mit einem Überschusse von Hefe (vom Typus Froberg) in einem Thermostaten bei 25° C. der Gärung und stellt nach Beendigung derselben (8—10 Tage) den Extraktverlust fest.

Vergl. Vereinb. f. das Deutsche Reich III, 15.

**8. Bestimmung der Stickstoffsubstanzen.** Den Gesamtstickstoff bestimmt man nach Kjeldahl in 20—30 ccm Bier. Vergl. S. 108 (Vorlage von 20 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.0014 N).

Den erhaltenen Wert für Stickstoff rechnet man durch Multiplikation mit 6.25 auf Stickstoffsubstanz um.

Über die Trennung und Bestimmung der einzelnen Stickstoffsubstanzen (Amide, Peptone usw.) siehe: A. Hilger u. F. van der Becke, Arch. f. Hyg. 1890. 10, 477. — H. Schjerning, Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 135; 1896. 35, 285; 1898. 37, 73, 413; 1900. 39, 545. — Laszczynski, Ztschr. ges. Brauw. 1899. 22, 71 u. f.

*Abkochen von Asche!  
Stoffwechsel der Würze  
/ Lagerung S. 17.*

**9. Mineralbestandteile (Asche).** Eindampfen von 50 ccm Bier und langsames Verbrennen.

Bei extraktreichen Bieren versetzt man die abgemessene Menge Bier mit einer Spur Hefe (mittels Platinöse) und läßt im Brutschrank vergären; bei der Einäscherung unterbleibt dann das lästige Aufblähen des Extraktes.

Nach W. Windisch (Wochenschr. f. Br. 1905. 22, 17) treten die sauren Phosphate der Würze und des Bieres mit den durch Reduktion der Sulfate entstandenen Sulfiden in Reaktion. In dem Maße, als bei der Veraschung unter dem reduzierenden Einflusse der Kohle aus Sulfaten Sulfide entstehen, werden die Sulfide unter Bildung von freiem, entweichendem Schwefelwasserstoff zersetzt ( $KH_2PO_4 + M_2S = KM_2PO_4 + H_2S$ ). Deshalb ist die Asche von Würze oder Bier unter Zusatz von Basen herzustellen.

Die Alkalinität der Asche wird bestimmt, indem man zu der Asche von 50 ccm Bier 10 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Schwefelsäure gibt, in ein Becherglas spült, 20 Min. schwach erhitzt und mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali den Säureüberschuß zurücktitriert. Vergl. S. 373.

**10. Phosphorsäure.** 50 ccm Bier werden unter Zusatz von einigen Tropfen Barytwasser (ca. 0.2 g BaO) eingedampft und verascht; Lösen der Asche in Salpetersäure; in der filtrierten (BaSO<sub>4</sub>!) Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Vergl. S. 106.

**11. Schwefelsäure.** 100 ccm Bier werden unter Zusatz von Soda und Salpeter eingedampft und verascht; Lösen der Asche in Salzsäure, Fällung mit Chlorbaryum.

*Sedrat auf 17. Alkohol: z. B. Sedrat: Alkohol  
5,79 : 2,63 - 0,67 f. d. f. i = 0,67 (normal!)*

12. **Chlor** wird ebenfalls in der mit Soda und Salpeter hergestellten Asche als Chlorsilber bestimmt.

13. **Alkalien** werden in der Asche von 100 ccm bestimmt.

Die Asche wird mit Salzsäure ausgekocht, die salzsaure Lösung mit Barytwasser versetzt, von den ausgefallenen Phosphaten und Sulfaten des Baryums und Calciums abfiltriert und durch Zusatz von kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon die etwa noch vorhandenen Kalk- und Barytsalze ausgeschieden. Nach dem Kochen, Filtrieren und Auswaschen wird das Filtrat eingedampft, der Rückstand schwach gegläht, in wenig heißem Wasser aufgenommen, nochmals mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon gefällt, filtriert und zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach gegläht, in wenig Wasser gelöst, filtriert, die Lösung in gewogener Platinschale zur Trockne gebracht und die Chloralkalien gewogen. Das Kali bestimmt man dann als Kaliumplatinchlorid, das Natrium aus der Differenz. Vergl. bei „Wasser“.

14. **Zink.** J. Brand<sup>1</sup> fällt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit einigen Tropfen Ferrocyankali auf  $\frac{1}{2}$  Liter Bier, schüttelt tüchtig und läßt absitzen. Der Niederschlag wird in einem Platinschälchen gegläht, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff geprüft. — Entsteht im Biere auf Zusatz von Ferrocyankali kein Niederschlag, so ist Zink nicht oder in auf analytischem Wege nicht mehr bestimmbarer Menge vorhanden.

15. **Schweflige Säure.** Destillation von 200—500 ccm Bier mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom unter Vorlage von Jodlösung. Siehe bei „Wein“.

Nebenher ist ein sog. leerer Versuch anzustellen.

Siehe noch: E. Jalowetz, Mitteilungen d. österr. Versuchsst. f. Br. u. Mälz. in Wien 1902. 10, 103; Z. U. N. 1903. 6, 715. — H. Graf, Ztschr. ges. Brauw. 1904. 27, 617.

16. **Borsäure.** Der qualitative Nachweis erfolgt nach J. Brand<sup>2</sup> in dem wäßrigen Auszuge des zuvor mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemachten eingedampften und verkohlten Bieres<sup>3</sup>. Die aus mindestens 100 ccm Bier durch Auslaugen der Kohle gewonnene alkalische Flüssigkeit wird in einer Platinschale auf ca. 1 ccm eingeengt, mit verdünnter Salzsäure übersättigt, ein Streifen frisch bereitetes Curcumapapier hineingelegt und auf dem Wasserbade verdampft.

Da nach J. Brand in dem Hopfen Borsäure enthalten ist, kann man Zusätze von Borsäure nur dann annehmen, wenn mehr als Spuren davon vorhanden sind.

Zur quantitativen Bestimmung benutzt man die Asche von 200 bis 300 ccm Bier und verfährt nach dem von Th. Rosenblatt<sup>3</sup> abgeänderten F. A. Gooch'schen<sup>4</sup> Verfahren, das auf der Bildung von Borsäuremethylester beruht. Im Destillate ist die Borsäure nach C. Thaddeef<sup>5</sup> in Borfluorkalium überzuführen und als solches zu wägen.

Siehe noch A. Hebebrand (Kolorim. Best.), Z. U. N. 1902. 5, 55.

<sup>1</sup> Ztschr. ges. Brauw. 1905. 28, 438. — <sup>2</sup> Das. 1892. 15, 426. — <sup>3</sup> Ztschr. anal. Chem. 1887. 26, 18. — <sup>4</sup> Anal. 1887. 12, 92. 132; Ztschr. anal. Chem. 1887. 26, 364. — <sup>5</sup> Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 568.

17. **Fluorverbindungen.** Nach W. Windisch<sup>1</sup> werden zum qualitativen Nachweise etwa 500 ccm entkohlensäurtes Bier zum Sieden erhitzt und mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Der entstehende, rasch sich absetzende Niederschlag, welcher die größte Menge des Fluors (in Form von Fluorcalcium bezw. Kieselfluorcalcium) enthält,<sup>2</sup> wird, nachdem die überstehende klare Flüssigkeit abgehoben ist, zum Kochen erhitzt, durch Leinwand abfiltriert und in derselben zwischen Fließpapier abgepreßt. Der Rückstand wird mit einem Messer abgekratzt und in einen Platintiegel gebracht, getrocknet, gegläht, gepulvert, mit drei Tropfen Wasser durchfeuchtet und mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Sofort nach Zusatz der Schwefelsäure wird der Tiegel behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellt und mit einem Uhrglase bedeckt, das an der Unterseite mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhüten, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

Siehe noch: H. Ost u. A. Schumacher: Üb. d. quantitative Bestimmung des Fluors durch Ätzverlust. Berl. Ber. 1893. 26, 151. — F. P. Treadwell u. A. A. Koch: Volumetrische Bestimmung des Fluors im Bier nach Penfield. Beschlüsse der Revisionskommission d. schweiz. Ver. anal. Chem. zur Revision des schweiz. Lebensmittelbuches 1903; Z. U. N. 1904. 7, 510.

18. **Salicylsäure.** 100 ccm Bier werden mit etwas Schwefelsäure angesäuert und mit dem gleichen Volumen Äther-Petroläther in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Eine etwa entstehende Emulsion wird durch Zusatz von etwas Alkohol beseitigt. Die abgeschiedene Ätherschicht wird abgetrennt, verdunstet und der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen. Ein Teil dieser Lösung wird mit Eisenchlorid geprüft. Tritt Violettfärbung auf, dann ist der andere Teil mit Millons Reagens (S. 9) zu versetzen. Tritt nun eine schön rote Färbung ein, so ist Salicylsäure vorhanden. Bleibt diese Reaktion aus, so ist die Abwesenheit von Salicylsäure sowie Salicylaten festgestellt und die obige Eisenchloridreaktion war durch Maltol veranlaßt, das aus zur Bierfabrikation verwendetem Caramelfarbmalt stammt.

*Wing 2. 1. 668.* Quantitativ wird die Salicylsäure nach dem kolorimetrischen Verfahren bestimmt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 1 g Salicylsäure in 1 Liter 50 proz. Alkohol.

Vergl. J. Brand, Ztschr. ges. Brauw. 1893. 16, 303; ferner W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 292.

19. **Benzoessäure.** Dieselbe wird unter Verwendung von 500 ccm Bier, wie bei „Milch“ S. 189 beschrieben, nachgewiesen. Da der ätherische Auszug bei sorgfältiger Arbeit fast reine Benzoessäure enthält, eignet sich das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung.

<sup>1</sup> Wochenschr. f. Br. 1896. 13, 449. — <sup>2</sup> Vergl. G. Nivière u. A. Hubert, Monit. scient. 1895. 4, 324; R. Hefelmann u. P. Mann, Pharm. Ctrh. 1895. 36, 249; J. Brand, Ztschr. ges. Brauw. 1895. 18, 317; 1896. 19, 396.

20. **Formaldehyd (Formalin).** Von 200 ccm Bier destilliert man 25—30 ccm ab und prüft das Destillat nach den bei „Fleisch“ S. 117 angeführten Methoden.

21. **Glycerin.** Man versetzt 50 ccm Bier mit 2—3 g Ätzkalk, dampft zum Sirup ein, setzt dann 10 g Seesand zu und bringt unter Umrühren zur Trockne. Den Trockenrückstand zerreibt man, bringt ihn in eine Extraktionshülse und extrahiert etwa 8 Stdn. mit starkem Alkohol im Extraktionsapparate (Fig. 1, S. 108). Der alkoholische Auszug wird mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Volumen wasserfreien Äthers gemischt und nach dem Absetzen durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen filtriert; der Bodensatz wird mit etwas Alkohol-Äther nachgewaschen. Nach Abdunstung des Alkohol-Äthers wird der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen.

In dem erhaltenen Rohglyzerin ist (bei extraktreichen Bieren) noch der Zucker- (nach Wein) und der Aschengehalt zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Das Glycerin kann auch nach der Methode für Süßweine oder in der Abänderung dieser Methode von E. Prior (Bayr. Vereinb. 1898. Prior l. c. 560) bestimmt werden.

22. **Künstliche Süßstoffe.** Vergl. S. 436, sowie das Verfahren von F. Wirthle bei „Wein“, 200 ccm Bier werden unter Erwärmen mit etwa 1 ccm Kupferacetatlösung und dann mit ebensoviel Natriumphosphatlösung versetzt; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat auf ca. 20 ccm eingedampft und wie bei „Wein“ weiter behandelt.

23. **Süßholz.** Siehe R. Kayser, Ztschr. ges. Brauw. 1885. 7, 166.

24. **Hopfenurrogate** (Bitterstoffe, Alkaloide). Auf solche ist nötigenfalls nach dem Verfahren von G. Dragendorff (Die gerichtl. chem. Ermittlung von Giften, Göttingen) und stets unter Vergleich mit reinem Bier zu prüfen.

Prüfung auf Pikrinsäure nach H. Fleck (S. 337, 443) oder nach Vitali (10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol ausschütteln und den Abdampfrückstand mit KCN oder Schwefelammonium in der Wärme behandeln: blutrote Färbung).

25. **Neutralisationsmittel.** Neutralisierte Biere zeigen oft eine unter der normalen (unter 1.2 ccm Norm.-Alkali) bleibende Acidität; aus der Höhe des Aschengehaltes wird man nur selten auf einen Zusatz von Neutralisationsmitteln schließen können. Dagegen deutet eine höhere Alkalinität der Asche, ein Verbrauch von mehr als 0.2—0.3 ccm Norm.-Säure für die Asche von 100 ccm Bier auf stattgefundene Neutralisation.<sup>1</sup>

Der quantitative Nachweis einer Neutralisation wird nach E. Späth<sup>2</sup> wie folgt geführt. 500 ccm entkohlensäueretes Bier werden

<sup>1</sup> Ed. Späth, Z. U. N. 1898. 2, 279. — <sup>2</sup> Forschungsber. 1895. 2, 303; Ztschr. angew. Chem. 1898, 4.

mit 100 ccm Ammoniak (10 proz.) versetzt und 4—5 Stdn. stehen gelassen, worauf man den entstandenen Niederschlag, die Phosphate des Kalkes und der Magnesia, abfiltriert.

a) Zweimal je 60 ccm des Filtrates (= 50 ccm Bier) werden eingedampft, verascht und in der Asche die an Alkali gebundene Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

b) 250 ccm des ammoniakalischen Filtrates werden, ohne das Ammoniak zu verjagen, zur Ausfällung der an Kali gebundenen Phosphorsäure mit 25 ccm Bleiessig versetzt, tüchtig geschüttelt und nach 5- bis 6 stündiger Ruhe filtriert. Vom Filtrate dampft man zur Entfernung des Ammoniaks 200 ccm auf etwa 30—40 ccm ein, verdünnt mit Wasser, kocht einmal auf und ergänzt nach dem Erkalten wieder auf 200 ccm. Von diesem Filtrate werden 175 ccm abpipettiert, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und dann wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom entfernt und das Schwefelblei abfiltriert. 150 ccm des Filtrates (= 113 ccm Bier) werden nun in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die völlig weiße Asche (event. Auslaugen; vergl. S. 106) wird in Wasser aufgenommen, 15—20 Min. Kohlensäure durchgeleitet, kurz zum Kochen erhitzt und nach Hinzugabe einer bestimmten Menge (30—35 ccm)  $\frac{1}{10}$  Norm.- $H_2SO_4$  und Einlegen einer Platinspirale in das Becherglas  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Sodann wird der Alkaligehalt der Asche durch Zurückfiltrieren mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-KOH ermittelt.<sup>1</sup>

Da nach E. Prior sämtliche an Kali gebundene Phosphorsäure als primäres Phosphat im Biere enthalten ist, läßt sich aus der nach a) gefundenen Phosphorsäure und dem Alkaligehalt der Bierasche (nach b) der Zusatz des Neutralisationsmittels berechnen. Ein größerer Verbrauch von  $\frac{1}{10}$  Norm.-Säure für die Bierasche, als dem aus der gefundenen Phosphorsäure berechneten entspricht, weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin. 0.01 der gefundenen Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) entsprechen = 0.0191  $KH_2PO_4$  = 1.4 ccm  $\frac{1}{10}$  Säure; man hat also nur die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1.4 zu multiplizieren, um die für die normale Bierasche erforderliche Menge  $\frac{1}{10}$  N-Säure zu erhalten.

Der Mehrverbrauch entspricht dem zugesetzten Neutralisationsmittel und wird, da fast ausschließlich Natriumbikarbonat in Betracht kommt, auf dieses berechnet. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Säure = 0.00837 g  $NaHCO_3$ .

Beispiel.

1. Normales Bier gab nach a) = 0.053 % $P_2O_5$ = $5.3 \times 1.4$ = 7.42 ccm $\frac{1}{10}$ N.-Säure,
Die Bierasche gab nach b) einen Säureverbrauch von 6.90 .. ..
Differenz zwischen dem aus d. $P_2O_5$ berechneten u. dem
durch Titration d. Asche gefundenen Säureverbrauch = 0.52 ccm.

<sup>1</sup> Durch den Zusatz von Bleiessig wird aus einem Teile desselben durch das noch vorhandene  $NH_3$  Bleihydroxyd gebildet, das mit dem noch vorhandenen Bleiessige die Umsetzung der Phosphate der Alkalien bewirkt; es entsteht eine dem vorhandenen Alkaliphosphate entsprechende Menge essigsaurer Alkalien, die, in der Asche zu Karbonaten umgewandelt, titriert wird.

2. Das gleiche Bier mit so viel  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, als 6 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm. KOH entspricht, gab nach a) = 0.053%  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 7.42 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Säure,

Die Bierasche ergab nach b) einen Säureverbrauch von 12.8 „ „ also einen Mehrverbrauch von 5.38 ccm im Vergleich mit der aus der gefundenen  $\text{P}_2\text{O}_5$  berechneten, von 5.9 ccm im Vergleich mit der für die reine Bierasche verbrauchten Säuremenge, an Stelle des bei 2 zugesetzten, 6 ccm  $\frac{1}{10}$  KOH entsprechenden Natriumbikarbonates.

Nach diesem Verfahren wird in der Regel etwas Natriumbikarbonat zu wenig gefunden, da bei der Ausfällung der Kalk- und Magnesiumphosphate durch Ammoniak geringe Mengen löslicher Ammoniumphosphate gebildet werden. Der Fehler ist aber bei den geringen Mengen von ursprünglich vorhandenen Kalk- und Magnesiaphosphaten sehr gering und kommt außerdem dem Bierpantcher zu gute. Die gefundene Menge Neutralisationsmittel entspricht daher stets der geringsten zugesetzten Quantität.

Bestimmt man nach E. Prior<sup>1</sup> in einem neutralisierten Biere die flüchtigen und fixen organischen Säuren, sowie die primären Phosphate, so läßt sich aus der geringen Menge der vorhandenen primären Phosphate und dem veränderten Mengenverhältnisse der drei Säuregruppen zueinander auf Neutralisation schließen.

Durch Zusatz eines Neutralisationsmittels wird auch das Verhältnis der Alkalien zueinander in der Bierasche verschoben. Die normale Bierasche enthält auf 1 T.  $\text{Na}_2\text{O}$  mindestens 3, meist mehr Teile  $\text{K}_2\text{O}$ .

26. **Nachweis von Farbstoffen.** Teerfarbstoffe werden in bekannter Weise auf Wolle fixiert.

Zum Nachweise von Zuckercouleur schüttelt V. Griessmeyer das Bier (20 ccm) mit dem doppelten Volumen <sup>festen</sup> Ammonsulfates und dem dreifachen Volumen 90—95 proz. Alkohols in einem Glaszylinder. Bier, dessen Farbstoff nur von Malz herrührt, wird mehr oder weniger entfärbt; mit Zuckercouleur gefärbtes Bier wird nicht entfärbt. *Vergl. Anmerk. I S. 56.*

27. **Nachweis stattgefundener Pasteurisierung des Bieres.** Nach Arm. Bau<sup>2</sup> werden je 20 ccm Bier das eine Mal aufgekocht, das andere Mal nicht aufgekocht, mit je 20 ccm einer 20 proz. Rohrzuckerlösung versetzt, während 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, mit  $\frac{1}{2}$  ccm Bleiessig vermengt, auf 50 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Findet man beim Vergleiche beider Proben erhebliche Unterschiede in der Ablenkung des Drehungswinkels, so ist das Bier nicht pasteurisiert, sind die Resultate gleich oder stimmen sie ungefähr überein, so ist das Bier sicher pasteurisiert und zwar wahrscheinlich bei Temperaturen, die  $46^\circ$  R. überschritten hatten.

28. **Mikroskopische Prüfung.**<sup>3</sup>

Zu der mikroskopischen Untersuchung des Bieres ist eine bis dahin ungeöffnete Flasche zu verwenden.

Schleieriges oder trübes Bier läßt man zunächst in der Flasche ruhig stehen, nachdem diese unter dem Strahle einer Wasserleitung

<sup>1</sup> E. Prior l. c. 569 u. 570. — <sup>2</sup> Wochenschr. f. Br. 1902. 19, 44. — <sup>3</sup> Vergl. die Vereinb. für das Deutsche Reich III, 14.

gründlich gereinigt und mit einem reinen Tuche wohl abgetrocknet wurde, um zu sehen, ob es sich bei gewöhnlicher Temperatur aufhellt oder absetzt. Nach etwa eintägigem Stehen — unmittelbares Sonnenlicht darf die Flasche nicht treffen — öffnet man die Flasche, nachdem der Hals derselben sowie der Stopfen — ein Aufrühren des Bodensatzes ist zu vermeiden — zuvor durch Abwaschen mit starkem Alkohol, sodann durch Flambieren mit einem Bunsenbrenner sterilisiert wurden.

Der Bodensatz oder das trübgebliebene Bier sind zunächst mikroskopisch zu prüfen auf das Vorhandensein von Hefe, Bakterien, Stärke (Kleister), Eiweiß- (Glutin-) und Harzausscheidungen. Den Bodensatz sammelt man am besten, nachdem das überstehende klare Bier abgegossen ist, in einem Spitzglase. Bier, das keinen Bodensatz bildete und dessen Trübung nur gering ist, wird am besten zentrifugiert, um die in der Schwebelage befindlichen Körperchen zu sammeln und in konzentrierter Form auf den Objektträger zu bekommen.

Hefe wird mikroskopisch leicht erkannt; schwierig ist die Unterscheidung von Kulturhefe und von wilden Hefearten. Hierzu ist das Hansensche Verfahren der Sporenkultur dienlich, wozu aber große Übung und Erfahrung erfordert werden.

Um über den Keimgehalt des Bieres, qualitativ wie quantitativ, sich rasch ein Urteil zu bilden, wird die sog. Tröpfchenkultur angewendet.

Näheres siehe bei P. Lindner: Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin bei P. Parey 1898; ferner P. Lindner, Wochenschr. f. Br. 1898. 15, 536.

Bakterientrübe Biere (*Sarcina*, Milchsäure-, Essigsäure-Bakterien) werden im allgemeinen selten beobachtet; dieselben werden durch Filtrieren nicht klar, sind meist von anormalem Geruch, Geschmack und Säuregehalt und als verdorben zu betrachten.

Stärke- oder Kleistertrübungen deuten auf eine fehlerhafte Führung des Maischprozesses und sind von Hefe- und Bakterientrübung begleitet. Stärkekörner werden mikroskopisch, gelöste Stärke, Amylo- und Erythroextrin werden mit Jodlösung (0.1 g J + 0.2 g JK in 100 ccm H<sub>2</sub>O) im Biere nachgewiesen.

Man versetzt in einem Reagensglase 5 ccm Bier mit 25 ccm absol. Alkohol und schüttelt kräftig durch. Die flockig ausgeschiedenen Dextrine läßt man sich absetzen, löst dieselben nach Abgießen des Alkohols in 2—3 ccm Wasser und gibt Jodlösung hinzu. Blaufärbung zeigt Stärke und Amylodextrin, Rotfärbung zeigt Erythroextrin an.

Eiweiß- bzw. glutintrübe Biere (oft nur infolge rascher starker Abkühlung des Bieres) werden beim Erwärmen klar; die flockigen Ausscheidungen zeigen sich unter dem Mikroskope als häutige, gelblich gefärbte Massen, welche die Eiweißreaktionen geben.

Harztrübung kommt sehr selten vor und wird vielfach mit Trübungen durch Glutinkörperchen verwechselt; sie ist charakterisiert

durch das Auftreten gelber bis brauner Körnchen oder krümeliger Massen, zwischen denen hellgelbe Tropfen oder Körner liegen, die alter, wilder Hefe ähnlich sehen. Zur Unterscheidung von letzterer und um event. von Harz eingeschlossene Hefe und Bakterien zu erkennen, sind Präparate unter Zusatz von Kalilauge (1:10) anzufertigen. Das Alkali löst die Harzkörper; auch Eiweiß- und Glutinausscheidungen werden durch das Alkali gelöst. Harzkörperchen färben sich mit Alkannatinktur rot.

Vergl. H. Will: Über die Untersuchung von Bierabsätzen. Ber. üb. d. 5. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Würzburg 1886, 12; ders.: Zur Untersuchung hefe-trüber Biere. Forschungsber. über Lebensmittel 1894. 1, 389. — Über Gummitrübung siehe H. Will, Ztschr. ges. Brauw. 1891. 14, 81.

Über Metalltrübung. Siehe S. 548.

**29. Prüfung flüssiger Kohlensäure.** Als Verunreinigungen der flüssigen Kohlensäure des Handels können Luft, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Wasser und Schmieröl in Betracht kommen.

Siehe Wochenschr. f. Br. 1905. 22, 369; 1906. 23, 10; ferner bei „Mineralwasser“.

### Beurteilung des Bieres.<sup>1</sup>

1. Das in den Verkehr gelangende Bier soll in der Regel klar oder höchstens schwach opalisierend sein. Die Kohlensäure soll beim Ausschänken des Bieres in ein Glas unter Bildung einer Schaumdecke von rahmartigem, nicht großblasigem Aussehen und unter längere Zeit andauerndem Aufsteigen von Gasbläschen aus der Flüssigkeit entweichen; jedoch ist auch die Eigenart des Bieres (ungespundetes Bier usw.) zu berücksichtigen. Der Geschmack des Bieres soll rein prickelnd (Kohlensäure) und der Biersorte entsprechend (süß, malzig, bitter nach Hopfen) sein. Bei untergärigen Bieren soll ein Säuregeschmack nicht hervortreten, wogegen gewissen obergärigen Bieren (Weißbier usw.) ein entsprechender säuerlicher Geschmack anhaftet. Fauler, schimmeliger, ekelerregender Geschmack und Geruch sind zu beanstanden.

2. Untergäriges trübes Bier ist zu beanstanden, wenn die Trübung von Bakterien oder wilden Hefen herrührt; in beiden Fällen ist auch der Geschmack des Bieres verändert.

Sofern die Trübung ausschließlich durch Kulturhefe in zunehmender Vermehrung bedingt ist und sich bei ruhigem Stehen unter Klärung des Bieres bald ein Absatz bildet, ist anzunehmen, daß nicht genügende Reife vorliegt; solche Biere sind zu beanstanden.

Gewisse Biere (Lichtenhainer, Berliner Weißbier usw.) sind mit Hefetrübung zulässig.

Biere mit einem leichten Hefeschleier und mit einem Vergärungsgrade von 48% und mehr sind nicht zu beanstanden; bei diesen Bieren darf sich bei 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur Hefe nicht merklich absetzen.

<sup>1</sup> Vergl. auch „Ersatzstoffe für Malz und Hopfen usw.“, S. 410.

Schwache Eiweiß- (Glutin-), Harz-, Dextrin- oder Gummitrübungen sind nicht zu beanstanden, da es nicht immer in der Hand des Brauers liegt, sie völlig zu vermeiden. Auch bei sehr extraktreichen Bieren ist eine geringe Trübung zulässig.

Starke Trübungen und Absätze, gleichgültig, von welcher Ursache die Trübung herrührt, sind zu beanstanden. Zu beachten ist, daß auf Flaschen reifende Biere einen ihnen eigentümlichen Bodensatz enthalten.

3. Der Alkoholgehalt beträgt bei leichten Bieren 2.5—3.0, bei Lagerbier 3.5—4.5 Gewichtsprozente.

Ein Alkoholzusatz kann vermutet werden, wenn der Gehalt der Stammwürze und der Vergärungsgrad ausnehmend hoch sind.

Wasserzusatz gibt sich durch einen geringen Gehalt der Stammwürze zu erkennen; dieser soll nicht unter 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen.

Der Extraktgehalt der Biere ist nach dem Grade der Vergärung und der Konzentration der Stammwürze verschieden; derselbe beträgt bei untergärrigem Lagerbier 5—7, bei Bockbier, Salvator usw. 8—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; er übersteigt gewöhnlich nicht die doppelte Zahl für den Alkohol (d. h. der Vergärungsgrad der Biere liegt gewöhnlich nicht unter 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>).<sup>1</sup> Die Luxusbiere (Bock, Salvator, Biere aus starken Würzen) sind manchmal geringer vergoren.

Biere mit höheren Vergärungsgraden sind haltbarer als nieder- vergorene. Ein unter 44<sup>0</sup>/<sub>0</sub> liegender Vergärungsgrad bei Bieren, die im übrigen nicht zu beanstanden sind, läßt darauf schließen, daß die Gärung entweder durch ein Übermaß von Kälte unterdrückt wurde oder daß es sich um Bier handelt, welches gewaltsam, künstlich mit Filtrierapparaten geklärt wurde.

Ein gesundes Bier sollte nicht filtriert werden; die Filtration bewirkt bloß ein besseres Aussehen, biologisch wird das Bier verschlechtert. Vergl. H. Will, Ztschr. ges. Brauw. 1896. 19, 616. — F. Lafar, das. 1897. 20, 679. — G. Luff, Ztschr. ges. Brauw. 1904. 27, 601; Chem. Ztg. 1904. 28, Rep. 313.

Der Stickstoffgehalt reiner Malzbieren in Prozenten des Extraktes beträgt mindestens 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, nur ausnahmsweise 0.9; liegt derselbe unter 0.9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, so deutet dies auf eine stattgefundene Verwendung stickstofffreier oder stickstoffarmer Surrogate (Zucker, Reis usw.).

Auch ein geringer Gehalt an Phosphorsäure — Malzbier enthält 0.06—0.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — läßt auf die Verwendung von Surrogaten schließen.

Es empfiehlt sich, den N- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Gehalt des Bieres auf die Trockensubstanz der Stammwürze zu berechnen; diese enthält meist 0.4—0.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N und ebensoviel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch soll der Gehalt der Stammwürze an N wie an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mindestens 0.4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> betragen.

<sup>1</sup> Die Angabe der deutschen Vereinbarungen (III, 17): „Bayrische Schenk- und Lagerbiere haben meistens einen Vergärungsgrad zwischen 44 und 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; der durchschnittliche Vergärungsgrad der bayrischen Biere ist gewöhnlich wenig unter 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>“, kann nicht als zutreffend angesehen werden. Vergl. d. Ber. üb. d. 14. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Bayreuth 1895, 56.

Der Glyzeringehalt normaler Biere geht nicht über 0.25%; auf 100 g Alkohol kommen nach E. Borgmann und E. Egger 3.8—5.5 g Glyzerin. Ein Glyzeringehalt von 0.3% und mehr deutet auf Glyzerinzusatz.

Siehe noch E. Egger u. H. Röttger: Üb. d. Verhältnis von Alkohol zu Glyzerin im Biere. Arch. Hyg. 1884. 2, 254.

Der Aschengehalt reiner Biere geht, selbst bei stark eingebrauten, nicht über 0.3% hinaus; ein höherer Aschengehalt kann Anhaltspunkte für Zusatz von Neutralisationsmitteln oder von Kochsalz bieten und zu weiterer Untersuchung veranlassen. Die Asche normaler Biere reagiert alkalisch. Die Alkalinität der Asche von 100 g Bier entspricht einem Säureverbrauch von höchstens 0.4 ccm Normalschwefelsäure.

Der Chlorgehalt der deutschen Biere beträgt etwa 0.009%.

In England wird zum Klären Kochsalz verwendet.

Der Schwefelsäuregehalt (SO<sub>3</sub>) des Bieres liegt zwischen 0.009 und 0.018%.

Es ist zu beachten, daß der Gehalt der Rohstoffe, auch des Wassers an Mineralbestandteilen (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl) größeren Schwankungen unterworfen ist, größere Mengen von SO<sub>3</sub> und Cl daher unter Berücksichtigung der Herkunft des Bieres zu beurteilen sind.

Der Kohlensäuregehalt des im Konsum befindlichen Bieres schwankt zwischen 0.2 und 0.3%, während dem Lagerfasse direkt entnommene Biere bis zu 0.4% CO<sub>2</sub> enthalten. Biere mit weniger als 0.2% CO<sub>2</sub> sind „schal“.

Stark moussierende Weißbiere enthalten bis 0.6% CO<sub>2</sub>.

Der Gesamtsäuregehalt des Bieres (exklusive Kohlensäure) überschreitet in normalen untergärigen Bieren selten eine 3 ccm Normal-Alkali für 100 g Bier entsprechende Menge. Ein Alkaliverbrauch unter 1.2 ccm läßt auf stattgefundene Neutralisation des Bieres schließen. Ein höherer Säuregehalt ist bei obergärrigem Weißbier (bis zu 7 ccm Norm-Alkali) zu beobachten, sehr selten bei untergärigen Bieren, wo derselbe dann durch einen erhöhten Gehalt an fixen organischen Säuren, besonders Milchsäure oder durch primäre Phosphate bedingt ist. In diesen Fällen schmeckt das Bier nicht unangenehm sauer, sondern angenehm süuerlich.

4. Als sauer ist ein Bier zu bezeichnen, das einen schlechten, auffallend sauren Geschmack besitzt und dessen Gesamtacidität 3 ccm Norm-Alkali überschreitet; die Säuerung ist stets durch Bestimmung des Gehaltes an flüchtiger Säure zu bestätigen. Saure Biere enthalten gewöhnlich in ihrem Sedimente oder suspendiert neben Hefe viel Säurebakterien, besonders Bact. aceti und Bact. Pasteurianum; ersteres Bakterium bildet unregelmäßig geschwollene Formen und lange Ketten; Bact. aceti wird durch Jodlösung gelb, Bact. Pasteurianum blau gefärbt.<sup>1</sup> Saure und zugleich hefe- und bakterientrübe Biere sind als verdorben zu bezeichnen.

<sup>1</sup> Gelegentlich können auch einmal künstlich geklärte saure Biere in den Verkehr gelangen.

Die Menge der flüchtigen Säuren des normalen Bieres schwankt zwischen 2.7–7.5 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Alkaliverbrauch für 100 g Bier; saure Biere liefern erheblich höhere Werte. In sauren Bieren ist das Verhältnis zwischen den sauren Phosphaten einerseits und der Summe der fixen und flüchtigen Säuren andererseits gerade umgekehrt, wie im normalen Biere. Im normalen Biere überwiegt die Acidität der primären Phosphate, in stichigen und sauren Bieren ist der Gehalt an fixen und flüchtigen Säuren höher als derjenige der Phosphate. Vergl. E. Prior l. c. 570.

5. Konservierungsmittel. Zum Konservieren von Flaschenbier ist das Pasteurisieren ausreichend. In Bayern darf die Konservierung des Bieres nur durch Pasteurisieren geschehen; flüssige Kohlensäure darf nur beim Ausschanke des Bieres an der Schankstelle verwendet werden,<sup>1</sup> sofern es nicht von der zuständigen Polizeibehörde verboten ist.

Zusätze von chemischen Substanzen, wie Salicylsäure, Borsäure und Boraten, saurem schwefligsaurem Kalk, Kalium oder Natrium, Fluoriden, Benzoesäure, Formaldehyd usw. (die übrigens nur in verhältnismäßig großen Dosen wirken), sind unstatthaft (Nahrungsm.-Ges. bezw. bayr. Malzaufschlagges.).

Spuren von Borsäure (aus dem Hopfen stammend, s. S. 525), sowie von schwefliger Säure (vom Schwefeln des Hopfens herrührend) können im Biere vorkommen. Aus dem Destillate von 200 g Bier darf nicht mehr schweflige Säure erhalten werden, als 10 mg BaSO<sub>4</sub> entspricht.

Vergl. d. Beschlüsse d. I. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg 1885, 36 u. f. Ferner siehe E. F. Lott: Üb. d. Zersetzung der Salicylsäure durch Schimmelpilze. Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 124.

Nach dem Schweiz. Lebensmittelbuche darf im Verkehr befindliches Bier nicht mehr als 20 mg gesamte schweflige Säure im Liter enthalten.

6. Surrogate und anderweitige Zusätze. Zusätze von Hopfenersatzstoffen, von künstlichen Süßstoffen (Ges. v. 7. Juli 1902), von Farbstoffen (außer Farbmalt) sowie von Neutralisationsmitteln sind verboten. In Bayern, Württemberg und Baden sind auch Malz- (Gersten- oder Weizen-) Ersatzstoffe verboten. Die Verwendung von Weizenmalz für sich allein oder mit Gerstenmalz gemischt ist nur für obergärige Biere gestattet. Auch die Verwendung von außerhalb der Brauerei bereiteten Hopfenauszügen und Hopfenextrakten ist nach der Entschließung des Königl. bayr. Staatsministeriums des Innern, dann des Handels und der öffentlichen Arbeiten vom Jahre 1857 verboten.

Zusätze von Wasser zum fertigen Biere, von minderwertigem Tropfbier und Neigenbier (letzteres ist verdorben und gesundheitsgefährlich; Sputum) sind als Fälschungen zu beanstanden.

Das Vermischen verschiedener Biersorten (extraktreicheren Bieres

<sup>1</sup> Jedoch ohne Zuhilfenahme von Pressionen; der gewöhnliche bekannte Abzapfhahn muß immer beibehalten werden.

mit extraktärmerem, von Bieren mit verschiedenem Charakter) ist als „Nachmachen“ von Bier zu beurteilen.

Siehe auch: Wacker: Erlaubte und zu beanstandende Restbiere. Jahrb. d. chem. Unters.-Amt. Ulm 1900/02; Z. U. N. 1903. 6, 190.

7. Klärmittel.<sup>1</sup> Zum Klären der Würze und des Bieres dürfen in Anwendung kommen: 1. Filtrierapparate, 2. gut ausgesottene Haselnuß- und Buchenspäne, 3. Hausenblase, *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.

#### Zusatz.

Die bayrischen Vereinbarungen betreffend die Beurteilung des Bieres (München 1898) lauten:

I. Bier ist ein aus Gersten-(Weizen-)Malz durch Vermaischung mit Wasser bereitetes, mit Hopfen gekochtes und durch Hefe in Gärung versetztes Getränk, dessen Extraktbestandteile teilweise vergoren sind.

Bayrische Biere besitzen in der Regel einen wirklichen Vergärungsgrad von 48% und darüber, mindestens aber einen solchen von 45%.

II. Im Verkehre nicht zulässig sind:

- a) saure Biere;
- b) Biere, welche einen ekelerregenden Geschmack und Geruch besitzen;
- c) trübe Biere, gleichgültig von welcher Ursache die Trübung herrührt;
- d) durch suspendierte Hefe nicht vollkommen klare, d. h. schleierig oder staubig erscheinende Biere, deren wirklicher Vergärungsgrad unter 48% liegt;
- e) Biere, welche durch Bakterien schleimig erscheinen und Anzeichen von Verderbnis haben.

III. Im Verkehre noch zulässig sind: nicht vollkommen klare, d. h. staubig oder schleierig erscheinende Biere, wenn die staubige Beschaffenheit

- a) durch Eiweiß-(Glutin-)Körperchen,
- b) durch Dextrine (Amylo- und Erythrodextrin),
- c) durch Hopfenharz-Ausscheidungen,
- d) durch Hefe veranlaßt ist und das hefenschleierige Bier einen wirklichen Vergärungsgrad von 48% und darüber besitzt.

IV. Die sogenannten Luxusbiere (Bock, Salvator) unterliegen bezüglich ihres Vergärungsgrades keiner Beurteilung.

Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch soll der wirkliche Vergärungsgrad des Bieres mindestens 46% betragen.

Die Bestimmungen der bayrischen Vereinbarungen sub II, III u. IV sind auch in das schweizerische Lebensmittelbuch aufgenommen.

## 2. Wein.

**Literatur:** A. von Babo u. E. Mach, Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft. — M. Barth: Die Kellerbehandlung der Traubenweine. 2. Aufl. von R. Meißner, Stuttgart bei E. Ulmer. — M. Barth: Die Obstweinbereitung. 5. Aufl. von H. Becker, Stuttgart b. E. Ulmer. — Bersch: Die Praxis der Weinbereitung. — E. Borgmann: Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. 2. Aufl. von W. Fresenius, Wiesbaden bei C. W. Kreidel. —

<sup>1</sup> Vergl. d. Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg 1885, 36 u. f.



Ad. Cluss: Die Apfelweibereitung, Stuttgart b. E. Ulmer. — H. W. Dahlen: Die Weinbereitung, Braunschweig bei Vieweg. — L. Diefenbach: Die Rebenkrankheiten usw., Berlin bei P. Parey. — L. Grünhut: Die Chemie des Weines, Stuttgart bei F. Enke. — O. Kirchner u. H. Boltshausen, Atlas der Krankheiten und Beschädigungen des Beerenobstes, Stuttgart bei E. Ulmer. — P. Kulisch: Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung, Berlin 1903. — J. Nessler: Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, Stuttgart bei E. Ulmer. — K. Windisch: Die chemische Untersuchung u. Beurteilung des Weines, Berlin bei J. Springer. — K. Windisch: Die chem. Vorgänge beim Werden des Weines. Festschr. 1905 (hier wohl die gesamte bisherige Literatur!) — K. Windisch: Anleitung z. Untersuchung von Most u. Wein für Praktiker. Wiesbaden 1904. — J. Wortmann: Vorkommen und Wirkung lebender Organismen in fertigen Weinen usw., Berlin bei P. Parey. — J. Wortmann: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Weinbereitung u. Kellerwirtschaft. Berlin bei P. Parey.

Als Wein bezeichnet man das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der Weintraube hergestellte Getränk.<sup>1</sup>

Die Begriffsbestimmung des § 1 des Weingesetzes findet ihre Ergänzung in den weiteren Paragraphen des Gesetzes. Ein Wein ist auch dann noch Wein im Sinne des Gesetzes, wenn er einer nach den Bestimmungen des Gesetzes als erlaubt zu betrachtenden Behandlung unterworfen wurde. — Der ursprüngliche Regierungsentwurf definierte den Wein als das durch alkoholische Gärung aus dem Saft der Weintraube mittels solcher Verfahren und Zusätze, welche als eine Verfälschung oder Nachahmung nicht anzusehen sind, hergestellte Getränk.

Die Bereitung des Weines war schon im Altertume 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.

Die Vorgänge beim Reifen der Trauben sind besonders eingehend von E. Mach und C. Portele<sup>2</sup> verfolgt. Sie fanden, daß die Weintraube in ihrer ersten Entwicklung, in welcher sie große Mengen Gerbsäure enthält, in der Zusammensetzung nur wenig von den Blättern verschieden ist.

In der weiteren Entwicklung der Trauben kann man sodann zwei Abschnitte unterscheiden.

In dem ersten nimmt die Beere rasch an Größe und Gewicht zu, dieselbe ist noch hart. Während die anfangs vorhandene Gerbsäure immer mehr abnimmt, treten an ihre Stelle freie Weinsäure (bezw. deren

<sup>1</sup> Gesetz betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901, § 1. — <sup>2</sup> Weinlaube 1879, 207; weitere diesbezügliche Literatur siehe L. Grünhut: Die Chemie des Weines (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge), herausgegeben von F. B. Ahrens II, 72.

Apothekenkonzession in Mubbach, K. Bezirkssamt  
Neustadt a. H.

Nachdem Antrag auf Errichtung einer Apotheke in Mubbach, K. Bezirkssamt Neustadt a. H., gestellt ist, wird diese Apotheke zur

Bewerbung ausgeschrieben. Bewerber um die Konzession haben ihre Gesuche samt den erforderlichen Belegen binnen einem Ausschlussfrist von vier Wochen, endigend mit dem 15. September l. J., bei der unter-

fertigten Stelle einzureichen.

S p e y e r, den 4. August 1910.

K. Regierung der Pfalz. Kammer des Innern.

Deutscher Apotheker-Verein.

Vorläufiges Programm

für die Tagung der 39. Hauptversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins am 5.—9. September 1910 in Braunschweig.

# Ämtlicher Teil.

## Deutsches Reich.

Reichsgebiete innerhalb deren allein Wein gezuckert werden darf.

Nach den auf Grund des § 25 Abs. 4 des Weingesetzes vom 7. April 1909 (Reichs-Gesetzbl. S. 393) von den zuständigen Landeszentralbehörden getroffenen Anordnungen gehören zu den am Weinbau beteiligten Gebieten des Reichs, innerhalb deren allein gemäß § 3 des Gesetzes Traubenmaische, Traubenmost oder Wein gezuckert werden darf,

in Preußen: 1. das südwestliche Weinbaugebiet, umfassend a) die Kreise Gelnhausen und Hanau des Regierungsbezirks Cassel, b) die Kreise Frankfurt Stadt und Land, St. Goarshausen, Höchst, Limburg, Oberlahnkreis, Obertaunus, Rheingau, Unterlahnkreis und Wiesbaden Stadt und Land des Regierungsbezirks Wiesbaden, c) die Kreise Adenau, Ahrweiler, St. Goar, Coblenz Stadt und Land, Kochem, Kreuznach, Mayen, Meisenheim, Neuwied, Simmern und Zell des Regierungsbezirks Coblenz, d) die Kreise Bonn Stadt und Land, Rheinbach und Siegkreis des Regierungsbezirks Köln, e) die Kreise Bernkastel, Bitburg, Merzig, Saarbrücken, Saarburg, Saarlouis, Trier Stadt und Land, St. Wendel und Wittlich des Regierungsbezirks Trier, f) den Kreis Düren des Regierungsbezirks Aachen; 2. das mittlere (sächsisch-thüringische) Weinbaugebiet, umfassend die Kreise a) Erfurt Stadt und Land, Langensalza, und Weißensee des Regierungsbezirks Erfurt und b) Eckartsberga, Naumburg, Querfurt, Schweinitz und Weißenfels Stadt und Land des Regierungsbezirks Merseburg; 3. das östliche Weinbaugebiet, umfassend die Kreise a) Bomst des Regierungsbezirks Posen, b) Freystadt, Grünberg und Sagan des Regierungsbezirks Liegnitz, c) Kalau, Krossen und Züllichau-Schwiebus des Regierungsbezirks Frankfurt;

in Bayern: 1. der ganze Regierungsbezirk der Pfalz; 2. von dem Regierungsbezirk Unterfranken die Bezirke der Bezirksämter Gerolzhofen, Hammelburg, Karlstadt, Kitzingen, Ochsenfurt, Schweinfurt, Würzburg, Alzenau, Lohr, Aschaffenburg, Ebern, Haßfurt, Hofheim, Kissingen, Neustadt a. S., Gemünden, Marktheidenfeld, Miltenberg und Obernurg, die Bezirke der kreisunmittelbaren Städte Aschaffenburg, Kissingen, Kitzingen, Schweinfurt und Würzburg; 3. von dem Regierungsbezirk Mittelfranken die Bezirke der Bezirksämter Neustadt a. A., Rothenburg o. T., Scheinfeld und Uffenheim, der Bezirk der kreisunmittelbaren Stadt Rothenburg o. T.; 4. von dem Regierungsbezirk Oberfranken die Bezirke der Bezirksämter Bamberg I und II, Forchheim und Staffelstein, die Bezirke der kreisunmittelbaren Städte Bamberg und Forchheim; 5. von dem Regierungsbezirk der Oberpfalz die Bezirke der Bezirksämter Regensburg und Stadtamhof; 6. von dem Regierungsbezirk Schwaben der Bezirk des Bezirksamts Lindau i. B. und der Bezirk der unmittelbaren Stadt Lindau i. B.;

im Königreich Sachsen: die weinbautreibenden Ortschaften in den amts-hauptmannschaftlichen Bezirken Meißen, Großhain, Oschatz, Grimma, Dresden-Altstadt, Dresden-Neustadt und Pirna sowie der Stadtbezirk Dresden;

in Württemberg: das ganze Gebiet des Königreichs;

in Baden: das ganze Gebiet des Großherzogtums;

in Hessen: die Provinzen Starkenburg und Rheinhessen sowie die zur Provinz Oberhessen gehörigen Kreise Büdingen und Friedberg;

im Großherzogtum Sachsen: der Amtsgerichtsbezirk Jena und die Gemeindebezirke Bad-Sulza, Stiebritz, Hopfgarten, Niederrimmern, Utzberg, Vogelsberg und Großbrembach;

in Sachsen-Meiningen: das Weinbaugebiet bei Camburg, umfassend die Fluren der Gemeinden Camburg, Wichmar, Eckolstadt und Kaatschen;

in Sachsen-Coburg und Gotha: der Amtsgerichtsbezirk Königsberg in Franken;

in Elsaß-Lothringen: das ganze Gebiet der Reichslande.

Danach bilden die südwestlichen Teile des Reichs ein geschlossenes Weinbaugebiet, welches im Westen und Süden die Reichsgrenze erreicht, im Osten und Norden durch eine Linie begrenzt wird, die am Bodensee beginnend das bayerische Bezirksamt Lindau einschließt, sodann der Ostgrenze des Königreichs Württemberg folgt und weiterhin die bayerischen

Bezirksämter Rothenburg o. T., Uffenheim, Neustadt a. A., Scheinfeld, Bamberg II, Forchheim, Bamberg I, Staffelstein, Ebern, Hofheim, Kissingen, Neustadt a. S., Hammelburg, Gemünden, den preußischen Kreis Gelnhausen, die hessischen Kreise Büdingen und Friedberg und die preußischen Kreise Obertaunus, Untertaunus, Limburg, Oberlahnkreis, Unterlahnkreis, St. Goarshausen, Landkreis Coblenz, Neuwied, Siegkreis, Bonn, Rheinbach, Adenau, Kochem, Wittlich und Bitburg einschließt.

Ausgenommen ist jedoch der innerhalb dieses Gebiets gelegene preußische Kreis Ottweiler und das oldenburgische Fürstentum Birkenfeld.

Berlin, den 1. August 1910.

Der Reichskanzler.

Im Auftrage: v. Jonquières.

Apothekenkonzession in Mußbach, K. Bezirksamt  
Neustadt a. H.

Nachdem Antrag auf Errichtung einer Apotheke in **Mußbach**, K. Bezirksamt Neustadt a. H., gestellt ist, wird diese Apotheke zur Bewerbung ausgeschrieben. Bewerber um die Konzession haben ihre Gesuche samt den erforderlichen Belegen binnen einer Ausschlussfrist von vier Wochen, endigend mit dem 15. September l. J., bei der unterfertigten Stelle einzureichen.

Speyer, den 4. August 1910.

K. Regierung der Pfalz. Kammer des Innern.

### **Deutscher Apotheker-Verein.**

#### **Vorläufiges Programm**

für die Tagung der 39. Hauptversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins  
am 5.—9. September 1910 in Braunschweig.

**Montag**, den 5. September.

Nachmittags 5 Uhr: Vertrauliche Besprechung der Abgeordneten und Kreisvorsteher im Spiegelsaal des Wilhelmsgarten.

Abends 8 Uhr: Empfang und Begrüßung der Teilnehmer im „Großen Saale“ des Wilhelmsgarten.

**Dienstag**, den 6. September.

Vormittags 9 Uhr: Erste Sitzung der Hauptversammlung im „Großen Saale“ des Wilhelmsgarten.

*Für die Damen:*

Vormittags: Besuch des Domes, der Burg Dankwarderode und Wagenfahrt. Frühstück in Holsts Garten. Gang durch das „Vaterländische Museum“.

*Für alle Teilnehmer:*

Abends 7 Uhr: Fest-Vorstellung im Herzogl. Hoftheater: „Lohengrin“ (gegen besonders zu lösende Eintrittskarte).

**Mittwoch**, den 7. September.

Vormittags 9 Uhr: Zweite Sitzung der Hauptversammlung im Wilhelmsgarten.

*Für die Damen:*

Vormittags: Führung durch das Herzogliche und das städtische Museum; Fahrt mit der Straßenbahn nach dem „Sternhause“. Frühstück.

*Für alle Teilnehmer:*

Abends 8 Uhr: Großer Kommers im „Saalbau“.

**Donnerstag**, den 8. September.

Vormittags 9 Uhr: Hauptversammlung der Pensionszuschußkasse im Konferenzzimmer der Herzoglich Technischen Hochschule.

Vormittags 10 Uhr: Festsitzung in der Aula der Hochschule. Vortrag des Herrn Geheimrat Beckurts, Führung durch das Pharmazeutische Institut der Hochschule.

*Für die Damen:*

Vormittags: Besichtigung der Hof-Pianoforte-Fabrik Grotrian Steinweg Nachflg. und der Konservenfabrik Max Koch.

*Für alle Teilnehmer:*

Nachmittags: Festessen im Wilhelmsgarten (Ballanzug). Tanz.

**Freitag**, den 9. September.

Vormittags gegen 11 Uhr: Mit Sonderzug (Fahrt 1 Stunde) nach Bad Harzburg, Führung in die Umgebung.

Nachmittags 3 Uhr: Mittagessen im Kurhause.

und Schwaben beantragen, den ohne Hilfskraft tätigen Apothekenbesitzern bei der Bewerbung um Apothekenkonzessionen künftig die Besitzerdienstzeit voll anzurechnen.

Diesem Antrage wird näher getreten werden, sobald die weitere Gestaltung des Reichsapothekengesetzes geklärt sein wird.

6. Sämtliche Kammern haben sich auftragsgemäß zu der Eingabe geäußert, die der Verband konditionierender Apotheker für das Deutsche

Salze) und besonders freie Äpfelsäure. Zucker ist in dieser Periode nur in Spuren in den Beeren vorhanden.

In der zweiten Periode (von Mitte Juli bis Anfang August ab) beginnt die Beere weich zu werden; rote und blaue Beersorten fangen an, sich zu färben. Von jetzt ab wächst das Volumen der Beere nicht mehr viel, die Gewichtszunahme dauert aber fort. Man beobachtet nun starke Vermehrung des Zuckers, der, in den grünen Pflanzenteilen, den Blättern, gebildet (H. Müller-Thurgau),<sup>1</sup> nun in die Beere wandert, wobei (nach M. Barth)<sup>2</sup> das Kali als Transportmittel zu dienen scheint. Die Stämme enthalten keinen Zucker, dagegen viel Stärke.

Der Zucker des unreifen Traubensaftes besteht ursprünglich nur aus Dextrose; mit dem Voranschreiten der Reife tritt die Dextrose mehr und mehr zurück zugunsten der Lävulose, sich immer mehr dem Verhältnisse beider im Invertzucker nähernd.

Die freie Gesamtsäure, deren Menge bis zum Beginne des Weichwerdens ihren Höhepunkt erreichte, und welche aus freier Weinsäure bzw. ihren sauren Salzen, zum größten Teile aber aus freier Äpfelsäure bestand, ist in dieser zweiten Periode in steter Abnahme begriffen. Diese Säureverminderung wird bewirkt teils durch Verdünnung (Zuströmen von Saft), teils durch Neutralisation (Zuwanderung von Basen und Bindung dieser an die freien Säuren), teils durch Verbrauch von Säuren für das weitere Wachstum. Vor allem ist es die Äpfelsäure, deren Menge stetig abnimmt; sie wird größtenteils bei dem Lebensprozesse der Rebe verbraucht (Oxydation zu Kohlensäure und Wasser). Der Gehalt an Weinsäure dagegen bleibt konstant, d. h. es verschwindet keine Weinsäure, die freie Weinsäure aber wird durch die der Beere in dem Säftestrom zugeführten Basen, insbesondere durch das zugeführte Kali mehr und mehr in den halbgebundenen Zustand (saurer weinsaurer Kali, Weinstein) übergeführt (unter Zunahme der Mineralstoffe). Wenn dann alle freie Weinsäure in Weinstein übergeführt ist, kann noch ein Teil des Kalis an freie Äpfelsäure gebunden werden.

Zur Zeit der vollständigen Reife ist die Stärke in den Fruchtstielen verschwunden, und es findet auch keine Zunahme an Zucker in den Beeren mehr statt.<sup>3</sup> Im Moste aus völlig reifen Trauben finden sich Dextrose und Lävulose zu annähernd gleichen Teilen; die freie Weinsäure ist völlig in Weinstein (und weinsauren Kalk) umgewandelt; neben freier Äpfelsäure kann auch äpfelsaurer Kali (oder Kalk) vorhanden sein.

Most aus unreifen Trauben enthält infolge ungenügender Zuwanderung von Basen noch einen Teil freier Weinsäure, keine äpfelsauren Salze und mehr freie Äpfelsäure, als der Most aus reifen Trauben.

<sup>1</sup> L. Grünhut l. c. 3. — <sup>2</sup> Forschungsber. 1894. 1, 205. — <sup>3</sup> Da die Beeren selbst keine Stärke enthalten, so kann auch in diesen keine weitere Zuckerbildung, keine sog. Nachreife stattfinden, wie das z. B. bei nicht reifen (stärkehaltigen) Äpfeln oder Birnen der Fall ist.

Nachstehende Untersuchung des Mostes in verschiedenen Reifestadien von E. Mach und K. Portele<sup>1</sup> veranschaulicht das vorhin Gesagte.

Zeit der Untersuchung	Spez. Gew. des Mostes	Zucker nach Fehling %	Gesamte freie Säure als Weinsäure berechnet %	Freie Weinsäure %	Weinstein %	Gerbsäure %	Apfelsäure %
6. VII.	1.010	0.85	2.63	1.070	0.660	0.1050	1.15
16. VII.	1.022	0.80	3.07	1.090	0.580	0.0940	1.56
12. VIII.	1.029	1.96	3.36	0.850	0.530	0.0120	2.04
23. VIII.	1.061	11.90	1.53	0.340	0.540	0.0009	0.87
31. VIII.	1.070	13.40	1.06	0.140	0.500	—	0.64
9. IX.	1.083	17.10	0.85	0.074	0.498	—	0.51
28. IX.	1.085	18.40	0.75	0.055	0.506	—	0.44
12. X.	1.093	21.20	0.65	0.009	0.507	—	0.38

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 Säure und Zucker 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 J. Nessler<sup>2</sup> weich, die Haut ist dünn und durchscheinend; die Stielchen erscheinen braun. Die Beeren sowie die Trauben lassen sich leicht ablösen. Der Saft der Beeren ist dick, süß und klebend, die Samen sind frei von schleimiger Masse.

Bei Regenwetter gelesene Trauben, besonders faule Trauben können bis 10% Wasser aufnehmen, wodurch die Moste und Weine schon wesentlich verdünnt werden.

Die Zusammensetzung der Weintrauben ist großen Schwankungen unterworfen; Boden,<sup>3</sup> Lage, Traubensorte,<sup>4</sup> Witterung usw. spielen hier

<sup>1</sup> Weinlaube 1879. 11, 207. — Vergl. auch M. Barth, Forschungsber. 1894. 1, 205. — <sup>2</sup> Die Bereitung, Pflege usw. des Weines. — <sup>3</sup> Die Weintraube liebt einen an Kali und Phosphorsäure reichen Boden. Vergl. die Zusammensetzung der Asche. — <sup>4</sup> Rebsorten für weiße Qualitätsweine sind der frühreifende weiße Burgunder, der Ruländer, der mittelfrühreifende Traminer, der Muskateller,

eine große Rolle. Die Durchschnittszahlen von 12 Analysen sind nach J. König folgende:

Wasser	Stickstoff- substanz	Trauben- zucker	Freie Säure	Stickstoffr. Substanz	Kerne u. Schalen	Asche
%	%	%	%	%	%	%
78.17	0.59	14.36	0.79	1.96	3.60	0.50

Der Wassergehalt schwankt zwischen 71.9—84.9 $\frac{0}{0}$ ; der Zucker von 9.3—18.7 $\frac{0}{0}$ ; die freie Säure zwischen 0.5 und 1.4 $\frac{0}{0}$ .

Die kohlenstofffreie Asche ist nach Blankenhorn, Rössler und A. Hilger wie folgt zusammengesetzt:

	Reinasche in d.									
	Trockensubst.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1. Silvaner } Trauben }	3.59	63.14	0.40	9.05	3.97	0.06	10.42	5.61	4.11	1.01
2. Riesling } Trauben }	6.95	44.03	1.97	12.72	2.63	0.97	26.54	5.63	0.94	2.60

Die Kohlensäure der Asche betrug 22.5—24.5 $\frac{0}{0}$ .

In den Traubenschalen und Kernen ist hauptsächlich Gerbsäure enthalten; außerdem finden sich Glyceride der Stearin-, Palmitin-, Öl- und Erucasäure, welche das Traubenkernöl bilden.

#### Krankheiten des Weinstockes.

Von diesen seien hier besonders genannt:

1. Der Mehltau (Äscherich), welcher durch den Pilz *Oidium Tuckeri* hervorgerufen wird, dessen Mycel auf den Blättern und Beeren mehlig, weiße Flecken bildet. Die Beeren, deren Wachstum aufhört, platzen dann bei feuchtem Wetter auf. Vorbeugungsmittel: Bestäuben des Weinstockes mit sehr feinem Schwefelpulver, das die Sporen des Pilzes tötet, nicht das Mycel (Schwefel mit 85—90 $\frac{0}{0}$  Feinheitsgehalt nach Chancel).

2. Die Blattfallkrankheit (falscher Meltau); auch sie ist durch einen Pilz, *Peronospora viticola*, bedingt, welcher die untere Blattseite mit (aus Pilzfäden und zahlreichen Sporen bestehenden) weißen Flecken überzieht. Die Blätter werden gelb, dürr und fallen ab. Vorbeugungsmittel: Bespritzen mit Kupferkalkbrühe.<sup>1</sup> Peronosporakranke

der spätreifende Riesling; für weiße Quantitätsweine der frühreifende Gutedel, Elbling, Sylvaner, der mittelfrühreifende Veltliner, der spätreifende Rotgipfler, der Olber. Rebsorten für rote Qualitätsweine sind der frühreifende schwarze Burgunder und St. Laurent, der spätreifende Cabernet (Burgunder); für rote Quantitätsweine der frühreifende Portugieser, der spätreifende Trollinger. — <sup>1</sup> Herstellung der Kupferkalkbrühe. Man gibt zu 100 Liter Wasser 1 kg Kupfervitriol und soviel (ca. 1 kg) Ätzkalk bezw. Kalkmilch, daß die Brühe nach sorgfältigem Mischen alkalisch erscheint, also gelbes Curcumapapier bräunt. P. Kulisch empfiehlt auf 100 Liter Brühe 1 kg Kupfervitriol und 1 kg gewöhnliche, kristallisierte Soda zu verwenden. Das Neutralisieren geschieht, weil unzersetztes Kupfersulfat auf die Rebenblätter schädlich wirkt. Kupfersulfat enthält

Beeren haben eine lederartige Haut von bleigrauer bis schwärzlicher Farbe (Lederbeeren). Die glatte Haut zeigt keine Schimmelrasen auf der Oberfläche, ist aber besonders in der Gegend des Beerenstieles eigenartig eingesunken; der Saft der Lederbeeren ist gehaltlos und schmeckt unangenehm.

3. Der schwarze Brenner, verursacht durch den Pilz *Gloeosporium ampelophagum*, welcher sowohl auf den jungen Trieben wie auch auf den Trauben runde scharf umschriebene schwarze Flecken von nur einigen Millimetern Durchmesser erzeugt, die allmählich in der Mitte grauweiß werden. Der Pilz wächst tiefer in das innere Gewebe der Pflanzen wie die *Peronospora* und das *Oidium* und bewirkt schließlich das Eintrocknen und Absterben der befallenen Triebe und Trauben. Gegenmittel: Eisenvitriol; Spritzen mit Kupferkalk und Schwefeln wirken nicht.

4. Der rote Brenner, durch *Pseudopeziza trocheiphila* verursacht. Auf den Blättern zeigen sich eine oder mehrere stark rotgefärbte Stellen; die Blätter fallen ab. Vorbeugungsmittel: Spritzen mit Kupferkalkbrühe.

Siehe H. Müller-Thurgau, Ctrbl. f. Bakt. II. Abt. 1902. 10, 7.

5. Die Reblauskrankheit, verursacht durch eine Wurzellaus, *Phylloxera vastatrix*, deren Larven die jungen Wurzeln des Weinstockes befallen, der Pflanze alle Nahrung entziehen und dieselbe zum langsamen Absterben bringen.

Die Reblaus wurde 1863 mit amerikanischen Wurzeln nach Europa verschleppt. Näheres über den Entwicklungskreislauf der teils oberirdisch, teils unterirdisch lebenden Tiere findet sich bei C. Ritter und E. H. Rübsaamen: Die Reblaus und ihre Lebensweise, Berlin 1900 bei R. Friedländer u. Sohn, sowie in den amtlichen Denkschriften, betreffend die Bekämpfung der Reblauskrankheit. Siehe auch das Flugblatt Nr. 34 der Kaiserl. Biolog. Anstalt für Land- u. Forstwirtschaft. Berlin bei P. Parey (Weinbau u. Weinhandel 1905 Nr. 37 Beilage).

Gegenmittel: Ausroden der Wurzeln, Desinfektion des Bodens mit Petroleum oder Schwefelkohlenstoff.

6. 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 zweite Brut, der Sauerwurm, welcher sich vom Inhalt der Trauben nährt.

oft andere billigere Sulfate (Ferro-, Zinksulfat). — Bespritzungen mit 1 proz. Brühe genügen, um das Auskeimen und die Entwicklung der *Peronosporasporen* zu verhindern, sie unterdrücken aber nicht mehr den schon in den Blättern und Trauben angesiedelten Pilz. Nur die Teile des Stockes sind vor dem Pilze geschützt, die wirklich von der Brühe getroffen werden, daher schützt die erste Bespritzung nur die damals vorhandenen Teile des Stockes; das Spritzen muß also öfter wiederholt werden. Folgen unmittelbar auf das Bespritzen starke Regengüsse, so haben die Bespritzungen nur eine unvollständige Wirkung, auch in diesem Falle muß das Spritzen wiederholt werden.

7. Der Springwurm, die Raupe des Springwurmwicklers, *Tortrix Pilleriana*, frißt die jungen, saftigen Blätter, welche sie zu ihrem Schutze mit Spinnfäden zusammenzieht. Vertilgung durch Zusammendrücken der Blätter.

Weitere Literatur über Erkrankungen der Rebe: O. Kirchner u. H. Boltshauser: Atlas der Krankheiten und Beschädigungen des Weinstockes und Beerenobstes. Stuttgart bei E. Ulmer. — J. Moritz: Die Rebenschädlinge, vornehmlich *Phylloxera vastatrix*. Berlin bei P. Parey. — H. Sorauer: Lehrb. der Pflanzenkrankheiten 1888. — H. Sorauer: Schutz der Obstbäume. Stuttgart 1900. — Frank: Lehrb. der Pflanzenkrankheiten 1896.

**Mostbereitung.** Zur Bereitung des Weißweines werden die Trauben entweder mit den Kämmen, oder nachdem diese entfernt sind (Abbeeren), zerdrückt und die zerquetschte Masse abgepreßt, gekeltert.<sup>1</sup> Das Keltern geschieht teils sofort, teils läßt man die Maische einige Tage stehen, um den Hülsen mehr Bouquetstoffe zu entziehen. Bei der Rotweinsbereitung 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.

Süß gepreßte Trester, welche keinen Alkohol, keine Hefe und keine größeren Mengen Weinstein enthalten, können, solange sie nicht in Zersetzung und Gärung geraten sind, als Futter verwendet werden. Vergorene Trester enthalten Alkohol und Weinstein und wirken als Futter ungünstig (Durchfall, Verkalben), weshalb ein vorheriges Abbrennen derselben (Tresterbranntweine) und eine Beseitigung der in der Blase befindlichen heißen, weinsteinhaltigen Flüssigkeit zu empfehlen ist.

Die gewerbsmäßige Herstellung von Tresterwein ist durch das Weingesetz verboten. Solcher Wein kann nur als Haustrunk oder zur Herstellung von Branntwein, letzterer aber nur im eigenen Betriebe und unter steueramtlicher Aufsicht, verwertet werden.

**Bestandteile des Mostes.** Diese sind, wie diejenigen der Trauben, sehr schwankend und sehr von der Witterung (auch während der Lese<sup>2</sup>) abhängig; dies zeigen einige Analysen von C. Neubauer, welche an Mosten verschiedener Jahrgänge von denselben oder ähnlichen Lagen ausgeführt wurden:

Jahrgang	Wasser	Stickstoffsubstanz	Zucker	Säure	Sonstige stickstoffr. Substanz	Asche
‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰
Besseres Weinjahr 1868	69.92	0.19	23.56	0.46	5.43	0.44
Schlechtes „ 1869	76.80	0.33	16.67	0.79	5.17	0.24

<sup>1</sup> Die grünen Kämme enthalten reichlich Weinstein und Apfelsäure, die reifen, verholzten enthalten nur mehr geringe Mengen dieser Substanzen. — <sup>2</sup> Bei Frost gelesene Trauben geben einen konzentrierteren, bei Regenwetter gelesene (beregnete oder betaute) Trauben einen verdünnteren Most.

Die Reinasche des Mostes ergibt nach E. Wolff im Mittel aus 16 Analysen folgende Zahlen:

Reinasche Trockensubst.	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2.95	64.93	1.34	5.73	4.07	1.49	13.18	5.07	2.84	1.10

**Gärung.** In dem gekelterten Moste, sowie in der Rotweirmaische tritt nach einigen Tagen Gärung ein, welche durch Hefen (*Sacch. ellipsoideus*, *apiculatus*, *exiguus* usw.), die im Weinbergsboden leben und von da durch Insekten<sup>1</sup> auf die Trauben oder in den Most gelangt sind, eingeleitet wird. Neben der Hefe gelangen aber auch Pilze und Keime (Schimmelpilze, <sup>Kahm</sup>Kahmpilze, Schleimhefe, Essigbakterien usw.) in den Traubensaft, welche durch ihre Lebenstätigkeit, jede in ihrer Art, eine schädliche Wirkung auf das Gärprodukt ausüben. Sorgt man indessen dafür, daß in dem Moste möglichst bald eine kräftige alkoholische Gärung eintritt, so werden die sauerstoffbedürftigen Pilze durch die entstandene Kohlensäure an ihrer weiteren Entwicklung gehindert, gegen Alkohol empfindliche Hefen gehen ebenfalls zugrunde. Man hat daher in neuerer Zeit vielfach angefangen, dem frischen, noch nicht in Gärung geratenen Moste (nach J. Wortmanns Vorgange)<sup>2</sup> rein gezüchtete Weinhefe zuzusetzen, wodurch man erzielt, daß eine rasche Gärung eintritt, welche das Aufkommen von Krankheitserregern verhindert, andererseits ein möglichst von fremdartigen Geruchs- und Geschmacksstoffen freies reines Gärprodukt gewonnen wird.

*Zusatz  
Reinhefe  
1000 Hefenkeimchen  
Reinhefe  
Reinhefe*

Wenn man jedoch zum Teil geglaubt hat, durch Zusatz der Hefe von feinen Bouquetweinen auch aus Most geringer Trauben feine Bouquetweine herstellen zu können, so war man im Irrtum, denn das Bouquet des Weines wird nach J. Wortmanns Untersuchungen nur zum Teil durch das während der Gärung von der Hefe erzeugte „Gärungsbouquet“, zum größten Teile aber von dem den einzelnen Traubensorten eigenen „Traubenbouquet“ gebildet. Durch Verwendung von Reinhefe läßt sich aus einem gegebenen Moste nur das bestmögliche Gärprodukt erzielen. Um diesem aber seinen ihm eigenen durch die Hefe des betreffenden Weinbaugesbietes bedingten Charakter zu bewahren, ihm keinen fremdartigen Charakter zu verleihen, ist es notwendig, eine zu der Art des betreffenden Weines passende Hefe, eine Reinhefe aus dem gleichen Weinbaugesbiete zu verwenden. Durch Vergärung mit Rießlinghefe läßt sich aber aus einem gegebenen Moste nie ein Rießlingwein herstellen.

Bei der Weißweinbereitung wird der Most, um ihn vor direkter Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, der wesentlichsten Existenzbedingung schädlicher Kahm- und Essigpilze, zu schützen, in liegenden

<sup>1</sup> H. Müller-Thurgau, Bericht üb. d. Verhandlungen des 11. deutschen Weinbaukongresses in Trier. Mainz 1889, 83. — <sup>2</sup> Vergl. J. Wortmann: Anwendung u. Wirkung reiner Hefen in der Weinbereitung. Berlin bei P. Parey; L. Grünhut: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe. Stuttgart 1896.

Fässern, deren Spundöffnung noch mit einem sog. Wasserverschluß versehen ist, der Gärung überlassen. Bei der Rotweibereitung muß die Rotweimaische aus früher angegebenen Gründen einige Zeit in offenen, höchstens mit einem lose aufgelegten Deckel versehenen Bottichen stehen bleiben. Bei der nun eintretenden Rotweingärung werden die Hülsen durch die entwickelte Kohlensäure in die Höhe gehoben, es entsteht der sog. „Hut“, welcher durch seine Berührung mit der Luft leicht schon während der Gärung Anlaß zur Bildung des sog. Essigstiches gibt; um dies zu verhindern, muß die Maische öfters durchgearbeitet oder der Hut wieder unter die Flüssigkeitsoberfläche gestoßen werden. Vielfach wird in den Fässern ein durchlöcherter Senkboden angebracht, welcher den Hut dauernd unter der Oberfläche hält. Nachdem die Maische genügend lange gestanden, genügend Farbstoff aufgenommen hat, wird der nun schon angegorene Most in ebensolche Gärfässer gebracht, wie bei der Weißweibereitung verwendet werden.

Bei der Gärung 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.

In den meisten Fällen ist es vorteilhafter, den Most bei höherer Temperatur (bei 15—20°) vergären zu lassen, da der Wein rascher hell und haltbarer wird. Durch Untergärung sollen, was indessen nicht erwiesen ist, bouquetreichere Weine entstehen. Größere Mengen Essigsäure (0.1% und mehr) verzögern die Gärung und drücken für den Rest der Gärung die sich bildenden Glycerinmengen unter die bei normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7% des entstandenen Alkohols.

Ein Zusatz von schwefliger Säure (schon 0.002%), was in der Praxis dem Einfüllen von Most in stark eingebrannte Fässer entspricht, verzögert die Gärung, bei starker Schwefelung kann sogar die Gärung ausbleiben.

Der Alkohol tötet in einer gewissen Stärke die Essigpflänzchen und die Hefe; bei einem Alkoholgehalt von 17—18 Vol.-Proz., oder 14 bis 15 Gew.-Proz. 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 Essigsäure oder schwefliger Säure oder größeren Zuckermengen wird die Gärung schon durch weniger Alkohol unterbrochen.

Durch die Gärung, durch die Wirkung der Hefe bzw. der von ihr gebildeten Zymase wird der Invertzucker des Mostes in Alkohol und Kohlensäure zerlegt; letztere wird zunächst von der Flüssigkeit absorbiert, die überschüssige Kohlensäure entweicht. Neben diesen Hauptprodukten der Gärung entstehen noch Glycerin,<sup>1</sup> Isobutylenglykol,<sup>2</sup> Bernsteinsäure,

<sup>1</sup> Das Glycerin ist kein eigentliches durch die Zymase erzeugtes Gärprodukt, sondern ein Stoffwechselprodukt der Hefe. Die bei der Gärung entstehende Menge ist abhängig von der Eigenart der Hefefasse und von der Lebensenergie der Hefe, welche letztere wiederum in engster Beziehung steht zu den die Gärung begleitenden Verhältnissen. — <sup>2</sup> A. Henninger, Compt. rend. 1882. 95, 94.

geringe Mengen Essigsäure und zahlreiche flüchtige Stoffe, die man unter der Bezeichnung „Weinfuselöl“ zusammenfaßt. Von weiteren Veränderungen des Mostes während der Gärung sind noch folgende zu beachten. Ein Teil der Pektin- und Eiweißstoffe des Mostes wird niedergeschlagen. Mit der Zunahme des Alkoholgehaltes verändert sich die Löslichkeit des Weinsteines und noch mehr diejenige des weinsauren Calciums. Je mehr Alkohol gebildet wird, und je niedriger die Gärtemperatur, desto mehr wird von diesen Stoffen ausgeschieden; der Jungwein ist bei der Gärtemperatur mit Weinstein gesättigt. Während der Säuregehalt im gärenden Moste anfänglich durch die Bildung von Bernsteinsäure und Essigsäure und Aufnahme von Gerbsäure zunimmt, erfährt derselbe im späteren Stadium durch die Ausscheidung von Weinstein, zum Teil auch durch Zersetzung der Säuren (Esterbildung, Zersetzung durch die Hefe und andere Lebewesen)<sup>1</sup> eine erhebliche Verminderung.

Durch die Lebenstätigkeit der Hefe werden der Flüssigkeit lösliche Eiweißstoffe, auch Zucker, und von Mineralstoffen besonders Kali und Phosphorsäure entzogen. Durch zu langes Belassen der Hefe im Jungweine können auch stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte der Hefe (Amide, Alkaloide) in den Wein übergehen.

Nach Beendigung der Hauptgärung wird der Jungwein in andere Fässer abgezogen (abgestochen); es tritt die Nachgärung ein, wobei wiederum Hefe und andere Verunreinigungen, sowie Weinstein niedergeschlagen werden. Das Abstechen des Weines muß öfter wiederholt werden, da sich immer wieder unlöslich gewordene Bestandteile ausscheiden.

Die während der Gärung des Mostes ausgeschiedenen Bestandteile, das Weingeläger, sind hauptsächlich Hefe und Weinstein. Aus 1 Hektoliter Most setzen sich 300—500 g Rohweinstein mit 38—94<sup>9</sup>/<sub>10</sub> saurem weinsaurem Kali ab; manchmal schließt der Rohweinstein auch größere Mengen von weinsaurem Calcium ein. Wird das frische Geläger mit Zuckerwasser übergossen nochmals der Gärung unterworfen, so gewinnt man den Hefenwein, der als Hanstrunk benutzt werden kann; seine gewerbsmäßige Herstellung ist verboten.

Man kann auch das Weingeläger durch Filtrieren und Pressen vom größten Teile des eingeschlossenen Weines (Hefepreßwein), — der Wein im Sinne des Gesetzes ist, falls der Wein, dem er entstammt, ein solcher war — befreien und den Rückstand möglichst bald, ehe er durch Bakterien zersetzt ist, zu Braunt-

<sup>1</sup> Wenn die Hefe keinen Zucker mehr vorfindet, kann sie auch die Säuren des Weines vergären, zersetzen, daher man durch Auführen der Hefe im Weine, innigere Berührung mit der Flüssigkeit (in der Schwebe halten) auch nach völligem Vergären des Zuckers noch eine beträchtliche Verminderung der Säuren erzielen kann. Siehe noch: A. Koch: Ursachen des Verschwindens der Säuren bei der Gärung und Lagerung des Weines. Weinbau u. Weinhandel 1900. 18, 395. 407. 417. — W. Seifert, Ztschr. landw. Versuchsw. Österreich 1901. 4, 980 (Zerstörung der Äpfelsäure durch Bakterien). — W. Möslinger, Z. U. N. 1901. 4, 1120 (Säurerückgang, Bildung von Milchsäure aus Äpfelsäure). — P. Kulisch, Ctrbl. f. Agrikulturchem. 1900, 53. — K. Windisch: Die chem. Vorgänge beim Werden des Weines, S. 62 (Die Überführung der Äpfelsäure in Milchsäure u. der spontane Säurerückgang der Weine). Hier weitere Literatur!

wein verarbeiten, indem man dasselbe nach Zusatz von Wasser direkt über freiem Feuer oder mit Hilfe von Wasserdampf destilliert. Der so gewonnene Branntwein ist reich an Önanthäther und Fuselöl und hat einen schlechten Geschmack und Geruch. Eine Behandlung des mit Wasser verdünnten Branntweines mit Holz- oder Tierkohle hat wenig Erfolg. Besser ist eine Verdünnung auf 20 % Alkohol, wodurch sich Önanthäther usw. ausscheidet, Filtration durch ein Zylinderfilter über Asbest (100 g) und kohlensaure Magnesia (50 g) und nochmaliges Abdestillieren des 4. Teiles (W. Seifert<sup>1</sup>).

Der Rückstand von der Hefebranntweinbereitung kann zur Gewinnung von saurem weinsaurem Kali bezw. von Weinsäure dienen.

Ist der Jungwein hell geworden, so wird er nochmals abgelassen, um in die Periode der Lagergärung überzugehen; der junge Wein reift aus, baut sich 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. Die anderen, beim Lagern des Weines auftretenden Veränderungen sind größtenteils Oxydationserscheinungen, bewirkt durch den Zutritt von Sauerstoff durch die Poren der Fässer. Durch Oxydation von Alkohol entstehen Aldehyde (Acetaldehyd); freie Säuren werden esterifiziert;<sup>2</sup> die Estern der flüchtigen Säuren beeinflussen das Bouquet, die der nichtflüchtigen Säuren den Geschmack des Weines. Die schweflige Säure (vom Schwefeln der Fässer) geht zum Teil in freie Schwefelsäure über, welche aus dem Weinstein wieder Weinsäure frei macht. Außerdem aber verbindet sich ein Teil der schwefligen Säure nach M. Ripper<sup>3</sup> und C. Schmitt<sup>4</sup> mit Acetaldehyd zu aldehydschwefliger Säure, einer Substanz, die wesentlich zum Bouquet der Weine beiträgt.

Siehe noch: K. Windisch: Die chem. Vorgänge beim Werden d. Weines, S. 43. Ebenda S. 120 und 121 siehe über die Veränderungen des Gehaltes an Extrakt und Mineralbestandteilen.

Es ist wichtig, daß der erste Abstich des regelrecht vergorenen Weines noch in der kälteren Jahreszeit geschehe und daß nicht gewartet werde, bis der Wein infolge erhöhter Temperatur anfängt, Kohlensäure entweichen zu lassen und dadurch Hefe mit in die Höhe zu reißen, die, zum Teil schon abgestorben, dem Gärprodukte einen unangenehmen Geschmack mitteilt. Wird der Wein rechtzeitig abgelassen, so verliert er bei dieser Arbeit so viel Kohlensäure, daß der im Wein verbleibende Rest auch bei wärmerem Wetter gelöst bleibt, also kein erneutes Aufschäumen, „Schaffen“, eintritt. Zeigt der Wein trotzdem aber noch Kohlensäureentwicklung, dann ist wenigstens keine abgelagerte Hefe vorhanden, die mit der CO<sub>2</sub> in die Höhe gerissen werden und Geschmacksänderungen hervorrufen könnte.

J. Wortmann erkennt die richtige Zeit des ersten Abstiches durch mikroskopische Kontrolle an der Menge der noch vorhandenen glykogenhaltigen Hefe.

<sup>1</sup> Z. U. N. 1906. 12, 433. — <sup>2</sup> M. Ripper, Ztschr. landw. Versuchsst. Österr. 1899. 2, 12 u. 1900. 3, 26. — <sup>3</sup> Weinbau u. Weinhandel 1890. 8, 168. — <sup>4</sup> Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettskellers, Wiesbaden 1892, 57. — Vergl. W. Seifert, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. 7, 125. — M. Barth, Forschungsber. 1894. 1, 162. — A. Chouard u. M. Jaccard, Chem. Ztg. 1894. 18, 702. — F. Schaffer u. A. Bertschinger, Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1894. 32, 397. 409. — E. Rieter, das. 1894. 32, 477. — A. Trillat, Compt. rend. 1903. 136, 171; Z. U. N. 1904. 7, 349. — W. Kerp, Arb. Kaiserl. Ges.-Amt. 1904. 21, 141.

Diese speichert nämlich während der Gärung Glykogen auf; nach vollendeter Tätigkeit aber, wenn Mangel an Nährstoffen eintritt, greift sie das aufgespeicherte Nährmaterial an; das Glykogen verschwindet. Als richtige Zeit für den ersten Abstich bezeichnet Wortmann nun den Moment, in dem  $\frac{2}{3}$  der Hefe bereits glykogenfrei geworden sind und sich mit Jodlösung gelb färben, während  $\frac{1}{3}$  noch glykogenhaltig ist, sich mit Jodlösung braun färbt.

Beim Abstechen des Weines in ein neues Faß ist zu beachten, daß dieses völlig sauber sei, keine Keime enthalte, die auf den Wein schädlich wirken könnten. Zu dem Zwecke werden die Fässer bei weißem Weine geschwefelt (Verbrennen von einem dicken Schwefelspan auf etwa 8 hl Faßraum). Bei sehr sauren aber sonst gesunden Weinen brennt man etwas weniger ein, um die säureverzehrende Tätigkeit der noch vorhandenen Lebewesen nicht zu stören. Bei nicht sauren, milden Weinen muß stärker eingebrannt werden, da eine weitere Säureverminderung die Haltbarkeit und den Geschmack des Weines ungünstig beeinflussen würde. Rotweinfässer werden nicht geschwefelt, sondern mit reinem Weingeist behandelt, da die schweflige Säure den roten Farbstoff zerstört. Nur bei Verwendung teilweise fauliger Trauben wird schwach geschwefelt, um schädliche Nachtrübungen zu verhüten, die mehr Farbstoff niederschlagen würden, als die angewendete schweflige Säure zerstört.

Wein aus gesunden Trauben soll während des Abziehens möglichst viel mit Luft in Berührung kommen, durch deren Einwirkung immer noch N-haltige Stoffe unlöslich werden und sich abscheiden; bei bouquetreichen Weinen darf allerdings nicht zu oft und zu viel abgelassen und gelüftet werden, da sonst Bouquetverluste nicht zu vermeiden sind.

Um den Wein vollständig klar zu erhalten, wird er geschönt: bei Weißwein wendet man zu diesem Zwecke Hausenblase, Gelatine, Eiweißstoffe an, welche, in Lösung gebracht, mit dem Gerbstoff des Weines unlösliche Verbindungen eingehen, die beim Niederfallen Hefe und andere suspendierte Körper mit sich reißen; beim Schönen des Weines spielt nach Nessler's Versuchen die Anwesenheit von Weinstein eine wesentliche Rolle. Beim Rotwein bedient 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 Moste beigemischt wird. Durch diese Behandlung wird der Gehalt des Weines an Sulfaten ( $\text{KHSO}_4$ ) wesentlich erhöht.<sup>1</sup> Das Schönen kann bei Anwendung von besonderen Filtrierapparaten umgangen werden.

Siehe noch: K. Windisch, Z. U. N. 1903. 6, 452 (Neuere Klärmittel). — K. Windisch u. Th. Roettgen, Z. U. N. 1904. 8, 279; 1905. 9, 129 (Veränderungen der Zusammensetzung der Weine durch Behandlung mit Schönungsmitteln).

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 bereits oben be-

<sup>1</sup> Wird nach dem Vorschlage von Hugouneq und Andoynaud (Monit. vinicole 1888) an Stelle von Gips saurer phosphorsaurer Kalk ( $\text{CaHPO}_4$ ) verwendet, so entsteht an Stelle von Kaliumsulfat Kaliumphosphat (Phosphatieren!)

sprochene Verwendung geschwefelter Fässer. Alle anderen Konservierungsmittel (Salicylsäure, Borsäure usw.) sind bedenklich und verboten.

Von Salicylsäure müßten mindestens 0.4—0.5 g auf 1 Liter Wein verwendet werden, um eine Gärung hintanzuhalten und Krankheiten des Weines zu verhüten. (J. Nessler.)

**Weinkrankheiten. Weinfehler.** Dieselben sind fast alle durch mangelhafte Reinlichkeit im Kellereibetriebe und durch nachlässige Behandlung des Weines bedingt, zuweilen auch durch die Gegenwart gelegentlich in den Wein geratener fremdartiger Stoffe. Unsere Kenntnisse über die Ursachen der Weinkrankheiten sind lückenhaft.

1. Der **Kahm** (die **Kuhnen**) des Weines wird veranlaßt durch die Anwesenheit eines Sproßpilzes, *Mycoderma vini* (*Saccharomyces Mycoderma*); derselbe findet sich manchmal auf jungen, eiweißreichen, alkoholarmen Weinen, anfangs in Gestalt einer zarten, weißen Haut, die bald an Dicke zunimmt und ähnlich einem Tiergekröse sich faltet. Der Kahm bedarf zu seiner Entwicklung des Sauerstoffes der Luft, kann sich daher nur auf Wein ansiedeln, dessen Oberfläche mit der Luft in Berührung steht (nicht spundvolle Fässer, schlechter, trockener Spund, nicht vollgefüllte Flaschen). Er zerstört den Alkohol, die Extraktbestandteile und die Säuren des Weines unter Bildung von Kohlensäure und Wasser und geringen Mengen flüchtiger, unangenehm riechender Säuren (Butter-, Baldriansäure). Gegenmittel: Dicht schließende, in den Wein tauchende Spunde, Abziehen in frisch geschwefelte Fässer mit Zurücklassen der Kahmdecke im ursprünglichen Fasse.

2. Der **Essigstich**; derselbe ist bedingt durch die Lebenstätigkeit des Pilzes der Essigsäuregärung, *Mycoderma aceti*. Infolge ihrer Bereitungsweise (offene Gärung, Tresterhut) sind vor allem die Rotweine dem Essigstiche ausgesetzt; ferner können Anlaß zum Stichigwerden bzw. zum Ausbreiten dieser Krankheit geben: schlecht gereinigte Fässer, schlechte, mit Leinwand umwickelte Spunde, die Benutzung unsauberer Heber. Bei 0.15% Essigsäuregehalt ist der Essigstich deutlich ausgeprägt. Schwach stichige Weine können durch Umgären geheilt werden, d. h. durch Umgärung mit reiner Hefe kann man den Geschmack verbessern, ohne daß der Essigsäuregehalt geringer wird (Verdeckung des Geruches durch das entstandene Gärungsbonquet).<sup>1</sup> Bei starkem Essigsäuregehalt kann nur der übermäßig saure Geschmack des Weines durch Abstumpfen der Gesamtsäure mit kohlensaurem Kalk (66 $\frac{2}{3}$  g pro Hektoliter vermindert die Säure um 0.1%) gemildert werden (der Kalk bindet nicht die Essigsäure, sondern zuerst die Weinsäure); mehr als 0.2% Säure kann nicht beseitigt werden (Übermaß von Mineralbestandteilen, schlechter Geschmack). Durch Verdünnung mit Wasser werden die Lebensbedingungen der Essigbakterien durch Minderung des Alkoholgehaltes günstiger; durch Verschneiden eines stichigen Weines mit einem gesunden Weine wird auch der letztere infiziert, es sei denn daß der stichige zuvor pasteurisiert wurde.

3. Das **Zäh- oder Langwerden** der Weine ist auf schleimige Gärung eines im Weine verbliebenen Restes unvergorenen Zuckers zurückzuführen. Als Urheber der Krankheit sah Pasteur kleine, zu Ketten vereinte Kokken und hefeähnliche Zellen (Schleimhefe) an; nach E. Kramer<sup>2</sup> ist die Schleimgärung durch ziemlich dünne und verhältnismäßig lange Stäbchen, *Bacillus viscosus vini*, verursacht, die oft lange Ketten bilden. Bei der Schleimgärung entsteht

<sup>1</sup> Vergl. K. Windisch, Weinbau und Weinhandel 1901. 19, 351. — R. Reisch, Ctrbl. f. Bakt. 1905. 14, 18. — Weinbau und Weinhandel 1906, Nr. 13 u. 14 (Verbesserung fehlerhafter Weine und Umgärung). — <sup>2</sup> Weinbau u. Weinhandel 1890; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 196.

aus dem Zucker zuerst Mannit, der dann weiter in Schleim übergeht.<sup>1</sup> Ein höherer Gerbstoffgehalt des Weines schützt denselben vor dieser Krankheit; zur Wiederherstellung eines zähen Weines wird derselbe mit Tannin (20–30 g pro Hektoliter) oder mit spanischer Erde behandelt.

Mannit entsteht auch bei der sog. **Mannitgärung**, einer in südlichen Ländern (besonders Sicilien) sehr verbreiteten Krankheit des Mostes. Sie besteht darin, daß Spaltpilze, kurze Stäbchen ohne Eigenbewegung, welche zu ihrer Entwicklung einer höheren Temperatur (30 und mehr Grad) benötigen, den Zucker des in der Gärung befindlichen Mostes in Mannit umwandeln, und zwar die Lävulose schneller als die Dextrose, infolge dessen rechtsdrehende Weine resultieren können. Gleichzeitig entstehen größere Mengen flüchtiger und nichtflüchtiger Säuren, namentlich Essigsäure und Milchsäure.

Vergl. K. Windisch: Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines. S. 30.

4. Das **Trübwerden, Umschlagen, Brechen** des Weines kann verschiedene Ursachen haben: das Wiedereintreten der Gärung in nicht ganz vergorenen Weinen, der Zerfall von abgestorbenen Hefezellen oder Kahmpilzen, die Einwirkung verschiedener Bakterien (Stäbchen und Kokken). In den beiden letzten Fällen kann die Trübung durch Aufgären mit Reihefe beseitigt werden.

Unter dem Einflusse von Bakterien trüb gewordene Weine nehmen einen unangenehmen Geruch und Geschmack an und ändern ihre Farbe, Rotweine werden braun. Diese Krankheit wird oft bei alkoholarmen Weinen beobachtet, welche zum Teile aus faulen Trauben hergestellt und nicht rechtzeitig abgelaassen sind.

In umgeschlagenen Weinen wird unter der Einwirkung von Mikroorganismen die Weinsäure zerstört, selbst Weinsteininkrustationen können aus dem Fasse verschwinden; der Wein wird reich an kohlen-saurem Kali. Auch Glyzerin, Farb- und Gerbstoff, sowie die N-Substanzen des Weines werden zersetzt, während der Alkoholgehalt nahezu gleich bleibt. Als Zersetzungsprodukte treten neben Kohlen-säure größere Mengen höherer flüchtiger Fettsäuren auf (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure usw.).

Vergl. A. Schultz, Weinlaube 1877. 9, 303. — E. Kramer, Landw. Versuchsst. 1890. 37, 325. — F. Bordas, Joulin u. de Raczkowski, Compt. rend. 1898. 126, 1050 u. 1443. — Jul. Wortmann, Weinbau u. Weinhandel 1899. 17, 294. 311. — G. P. Devillard, Bull. Scienc. Pharm. 1900. 2, 587; 1901. 3, 364. — J. Nessler, Weinbau u. Weinhandel 1901. 19, 271.

5. Das **Bitterwerden** der Weine tritt besonders bei Rotweinen auf und ist nach J. Wortmann<sup>2</sup> auf die Einwirkung von Schimmelpilzen bei Gegenwart von Luftsauerstoff zurückzuführen. Der Bitterstoff solcher Weine ist ein Zersetzungsprodukt des Gerbstoffes.

6. Das **Braunwerden** (Rot-, Rostig-, Fuchsigwerden) des Weißweines kommt besonders bei Weinen vor, zu deren Bereitung teilweise faulige, besonders sauerwurmfaulige Beeren verwendet wurden. Diese Weine färben sich in Berührung mit der Luft von oben her immer dunkler, werden schließlich trübe und scheiden zuletzt an der Oberfläche zarte, farbenschillernde, unlösliche Häutchen ab. Die Weine werden unansehnlich, haben außerdem auch an Körper verloren.

Die Edelfäule kann auch eine ähnliche Wirkung auf den Wein ausüben. — Abziehen des Weines ohne wesentliche Berührung mit der Luft in ein stark eingeschwefeltes Faß.

<sup>1</sup> Ségon, Journ. de Pharm. et Chim. 1893, 103; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 259. — <sup>2</sup> Landw. Jahrb. 1900. 29, 629.

7. Das Schwarzwerden des Weines ist auf die Bildung von gerbsaurem Eisenoxyd zurückzuführen und kommt vor bei gerbsäurereichen, säurearmen Weinen (besonders Tresterweinen), die längere Zeit mit Eisen (Daubennägel, Faßtürenbeschlag usw.) in Berührung waren. Von der Säure des Weines gelöst, wird das Eisen an der Luft oxydiert und bildet mit der Gerbsäure schwarzes gerbsaures Eisenoxyd. Mit der Zeit setzt sich diese Verbindung in dem Weine ab. Die Klärung wird beschleunigt durch Fällen des Eisens mit Tannin unter starker Lüftung und Schönen mit Gelatine.

Wenn man Wein mit kohlenensäurehaltigem, doppeltkohlenäurem Natron enthaltendem Wasser mischt, so wird die Säure des Weines neutralisiert<sup>1</sup> und schon ein geringer Gehalt an Eisen und Gerbsäure genügt, den Wein schwarz werden zu lassen. — Die gleiche Neutralisation bewirkt bei Rotweinen oft ein Umschlagen der Farbe.

Siehe noch W. Seifert, Weinlaube 1903, Nr. 50; Z. U. N. 1904. 8, 258.

8. Das Böckern des Weines (Geruch nach faulenden Eiern) ist durch im Weine gebildeten Schwefelwasserstoff bedingt. Den Anlaß zur Bildung von Schwefelwasserstoff gibt das Vorhandensein von Schwefel im gärenden Moste. Der Schwefel kann herkommen: aus Schwefelkies enthaltenden Böden (Tonschieferböden); aus mit Schwefel behandelten Trauben (zur Bekämpfung des Traubenschimmels, *Oidium Tuckeri*); von beim Einbrennen der Fässer abgetropftem Schwefel. Der gärende Wein (Alkohol) löst von diesem Schwefel auf und der gelöste Schwefel wird in dem Protoplasma der Hefe zu Schwefelwasserstoff reduziert.

In vergorenem Wein kann Schwefelwasserstoff entstehen, wenn sich in dem Fasse beim Schwefeln Eisen befand. Es bildet sich dabei schwefligsaures Eisenoxydul und Schwefeleisen; das letztere wird von der Säure des Weines unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff gelöst.

Auch bei der fauligen Zersetzung der Hefe entsteht Schwefelwasserstoff.

Gegenmittel: wiederholtes Abziehen (Verflüchtigung); Abziehen in frisch geschwefelte Fässer ( $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Siehe noch J. Wortmann, Weinbau und Weinhandel 1902. 20, 251. — A. Osterwalder, Weinbau u. Weinhandel 1903. 21, 169. 191.

9. Der Milchsäurestich, das Zickendwerden der Weine wird bedingt durch die Tätigkeit von Milchsäurebakterien und kommt bei milden, säurearmen, besonders auch bei stark gewässerten Weinen und bei säurearmen Hofe- und Tresterweinen vor. E. Mach und C. Portele<sup>2</sup> berichten über Milchsäurestich bei Weinen aus Trauben, die infolge einer Überschwemmung mit Kalk- und Magnesiicarbonat überdeckt waren, wodurch der Most übermäßig entsäuert wurde. In derartigen Weinen befinden sich auch größere Mengen Milchsäure. Hier sei auch noch auf die Gefahr einer Infektion verwiesen, wenn im Weinkeller nebenbei Sauerkraut, saure Milch usw. aufbewahrt sind.

Der Milchsäurebazillus verwandelt den Zucker, die Gerbsäure und andere Bestandteile des Weines in Milchsäure, wodurch der Wein einen eigentümlichen sauren Geschmack erhält.

Durch Einwirkung des Buttersäurebazillus kann die Milchsäure weiter in Buttersäure und andere schlecht, kratzig riechende und schmeckende Fettsäuren umgewandelt werden.

Geringe Mengen von Milchsäure kommen in jedem Weine vor.

Vergl. R. Kunz, Z. U. N. 1901. 4, 673. — W. Müslinger, das. 1901. 4, 1120. — A. Partheil, das. 1902. 5, 1053.

Weitere Literatur über das Vorkommen u. d. Entstehen der Milchsäure im Wein siehe bei K. Windisch: D. chem. Vorgänge b. Werden des Weines, 68.

<sup>1</sup> Auch die kohlenäure kalkhaltige Eierschale hat eine Neutralisation und ein Schwarzwerden des Weines zur Folge! — <sup>2</sup> Landw. Versuchsst. 1890. 37, 305.

Bestandteile des Mostes und Weines.<sup>1</sup>

Most.	Wein.
Wasser	Wasser
Traubenzucker	Alkohole (Äthyl-, Normal-Propyl-, Isobutyl-, Gärungsamyl-, Hexyl-, Heptyl-Alkohol)
Inosit	Traubenzucker (0— mehrere Proz.)
Eiweißartige Körper	Inosit
Weinstein	Essigsäure
Weinsteinsaurer Kalk	Milchsäure
Weinsäure	Bernsteinsäure
Apfelsäure	Apfelsäure
Fett	Weinsäure
Salze des Ammons od. ähnlicher Basen	Weinsteinsaurer Kalk } in ungleich geringerer Menge als im Most
Pflanzenschleim und Gummi	Salze des Ammons und ähnlicher Basen
Geringe Mengen Farbstoff	Gummi
Gebundene organ. Säuren u. gänzlich unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge	Isobutylenglykol
Mineralstoffe: Kali, Kalk, Phosphorsäure, Schwefelsäure usw.	Glyzerin
	Fett
	Kaprinsäureäther } sog. Önanthäther
	Kaprilsäureäther }
	Unbekannte flüchtige Bouquetäther.
	Farbstoff } bes. im Rotwein
	Gerbstoff }
	Gebundene organ. Säuren und unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge
	Pepton, Xanthin, Sarkin
	Reste von eiweißartigen Stoffen
	Cholin
	Mineralbestandteile: Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Borsäure usw.
	Vereinzelte Hefenzellen und ähnliche Gebilde.

Über das Vorkommen von Fett im Wein siehe P. Kulisch: Weinbau und Weinhandel 1886. Landwirtschaftl. Jahrb. 1886. 15, 421; ref. in Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 83. 248. — Über Cholin im Weine siehe H. Struve, Ztschr. anal. Chem. 1900. 39, 1.

Wein-Verbesserung, -Vermehrung, -Fälschung.<sup>2</sup>

Das Weingesetz vom 21. März 1901. 7. April 1901.

Da auch bei der sorgfältigsten Kultur des Weinstockes infolge ungünstiger Witterungsverhältnisse in manchen Jahren Moste gewonnen werden, die wegen eines allzuhohen Säure- oder eines zu niederen Zucker-

<sup>1</sup> Vergl. C. Neubauer: Über die Chemie des Weines, Wiesbaden 1870. — K. Windisch: Die chem. Untersuchung u. Beurteilung des Weines. Berlin bei J. Springer 1896, 2. 39. — <sup>2</sup> Vergl. K. Windisch: Weingesetz. Berlin bei P. Parey 1902. — P. Kulisch: Anleitung zur sachgemäßen Weinverbesserung. Berlin 1903.



aufgeführt; es können auch andere, selbst neue Methoden verwendet werden, doch hängt die Zulässigkeit des Verfahrens davon ab, ob dasselbe ein alt erprobtes oder doch wirtschaftlich zulässiges, wissenschaftlich oder praktisch begründetes und gesundheitlich unbedenkliches ist. So wird z. B. gegen die Behandlung des Weines mit Holzkohle gegen Faß- oder Schimmelgeschmack, sowie gegen die Verwendung von Reinzuchthefer nichts einzuwenden sein. — Ob ein Zusatz von Hefennährstoffen wie Chlorammonium, phosphorsaures Ammonium als anerkannte Kellerbehandlung anzusehen ist, erscheint fraglich, da die mit diesen Salzen in den Wein gelangenden, Extrakt und Asche vermehrenden Stoffe (Chlor, Phosphorsäure) im Gesetze nicht aufgezählt sind; unverdünnte Moste enthalten alle für eine normale Entwicklung der Hefe nötigen Stoffe in genügender Menge. Bei einer nötig werdenden Umgärung ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei solchem Weine schon bei der ersten Gärung dem Moste Stickstoff entzogen wurde, sowie auch vorher gelöste Eiweißstoffe durch den Alkoholgehalt und den Sauerstoff der Luft unlöslich geworden sind. In diesem Falle darf dem umzugärenden Weine nur eine geringe Menge Zucker zugesetzt werden, welche die Hefe noch bewältigen kann; keinesfalls darf ein Wasserzusatz, eine weitere Verdünnung des Weines bezw. der Hefennährstoffe stattfinden, sonst bleibt der Wein „stecken“, d. h. er behält unvergorenen Zucker, wird nicht klar und neigt zu Krankheiten. K. Windisch (Weingesetz, 19) hält einen Zusatz von 20–30 g Chlorammonium auf 1 hl Wein für zulässig.

*Für den Wein in  
die Keller gefassten  
Hefennährstoff  
zulässig.*

Namentlich aufgeführt sind in dem Gesetze nur einige Stoffe, von denen bei der Kellerbehandlung kleine Mengen in den Wein gelangen können, ohne daß dies als Verfälschung anzusehen ist. Ein Alkoholzusatz zur Haltbarmachung des Weines, wie zum Spülen der Fässer und Flaschen ist bis zur Höhe von 1% zulässig; diese Grenze gilt jedoch nicht für Dessertweine (Süß- und Süßweine).

Die sog. Mouillage (Streckung von Rotwein durch Zusatz von Alkohol und Wasser) ist nicht statthaft.

Von den mechanisch wirkenden Klärmitteln (Eiweiß, Gelatine, Hausenblase, von Kaolin usw., auch von Tannin, das in Verbindung mit Gelatine als Klärmittel, für sich allein zur Wiederherstellung kranker Weine verwendet wird, bleiben, falls dieselben geschickt und erfolgreich angewendet wurden, höchstens nur Spuren im Weine zurück. Es sollen doch auch alle diese Substanzen nur in geringen Mengen Verwendung finden; größere Zusätze verderben den Wein.

Die Kohlensäure verhindert das Absetzen des Weines und wirkt dadurch konservierend, außerdem beeinflusst sie den Geschmack des Weines im günstigen Sinne. Durch die Kellerbehandlung (Filtrieren, Schönen usw.) verloren gegangene Kohlensäure darf künstlich durch Einleiten von reiner Kohlensäure ersetzt werden; ein Überschuß ist schädlich.

Die schweflige Säure, welche durch das sog. Einbrennen der Fässer mit Schwefel in den Wein gelangt und zur Verhütung von Pilzentwicklung in leeren wie in angebrochenen Fässern, zur Verhütung bezw. Bekämpfung gewisser Krankheiten dienen soll, ist schon in kleinen Mengen gütig und daher nur mit Vorsicht zu verwenden. Durch Sauerstoffaufnahme geht ein Teil der schwefligen Säure in Schwefelsäure über, welche sich mit dem Kalium der organischen Kalisalze verbindet und dabei organische Säuren frei macht. Ein anderer Teil der schwefligen Säure verbindet sich mit gewissen organischen Weinbestandteilen (Aldehyd, Zucker)<sup>1</sup> und soll in dieser gebundenen Form weniger gesundheitsschädlich sein. Starkes Schwefeln des Weines ist verwerflich. Weine mit viel schwefliger Säure schmecken rau; auch ein großer Gehalt an Schwefelsäure macht den Wein hart und weniger wertvoll. Leider hat der Bundesrat bis dahin

zeichnen. — Als Süßweine gelten besonders an Alkohol reiche Weine, die nach vollendeter Gärung als fertige Weine einen ausgeprägt süßen Geschmack zeigen.

<sup>1</sup> K. Windisch: Die chemischen Vorgänge usw., 45.

noch keine Grenzzahl für den zulässigen Gehalt an schwefliger Säure im Weine festgesetzt (gemäß § 20 des Weinges.).

Ad 2. Der in § 2<sup>A</sup> erlaubte Verschnitt von Wein mit Wein, insbesondere auch von Rotwein mit Weißwein setzt voraus, daß die zu mischenden Produkte Weine im Sinne des Gesetzes sind. Die gewonnene Mischung ist Naturwein, wenn die einzelnen Bestandteile Naturweine waren, anderenfalls ist auch das Mischprodukt nur Wein im Sinne des Gesetzes. — Verschnittweine mit Spezialbezeichnungen zu belegen, die auf unverschnittene Weine bestimmter Kreszenzen oder eng umschriebener Lagen (Rüdesheimer Berg usw.) hinweisen, ist nicht gestattet. — Ein Verschnitt von herbem Wein mit im Inlande aus Rosinen oder eingedicktem Most hergestelltem Dessertwein, also Wein im Sinne des Gesetzes, ist nach § 2<sup>A</sup> desselben Gesetzes verboten. Vergl. K. Windisch: Weinbau u. Weinhandel 1905. 23, 314.

Ad 3. Die Entsäuerung des Weines (das Chaptalisieren) darf nur mit reinem<sup>1</sup>, gefällttem kohlensaurem Kalk, nicht mit kohlen-sauren Alkalien geschehen.

Der kohlen-saure Kalk bildet mit der freien sowohl wie mit der in Form von Weinstein vorhandenen Weinsäure weinsäuren Kalk, welcher in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich ist und deshalb zum größten Teile ausfällt. Bei Verwendung von viel kohlen-saurem Kalk bildet der Kalk mit den übrigen Säuren des Weines lösliche Salze, die im Weine verbleiben (Erhöhung der Asche). Der bei der Entsäuerung mit Kalk auftretende unangenehme Geschmack des Weines verliert sich wieder, wenn nicht zu viel Kalk verwendet wurde. Mehr als 2‰ Säure (entsprechend einem Zusatz von 132 g CaCO<sub>3</sub> zu 1 hl Wein) soll nicht abgestumpft werden.

Ad 4. a) Trockenzuckerung. Durch Zusatz von Zucker ohne Wasser wird der Alkoholgehalt des Weines erhöht, wodurch einerseits der Säuregeschmack zum Teil verdeckt, andererseits eine größere Ausfällung des sauren Weinstein bewirkt wird. Nebenbei tritt noch eine geringe Volumvermehrung und damit eine minimale Verdünnung des prozentualen Säuregehaltes ein.

Um das Mostgewicht durch Zuckerzusatz um 1° der Oechsleschen Mostwage zu erhöhen, ist auf 100 Liter Most ein Zusatz von 1/4 kg = 250 g Zucker nötig; um also einen Most von 70° Oechsle auf 80° zu bringen, sind 10 × 250 g = 2.5 kg Zucker auf je 100 Liter Most zuzufügen. Die durch den Zuckerzusatz (ohne Wasserzusatz) bedingt Volumvermehrung beträgt nach P. Kulisch 0.6 Liter auf je 1 kg Zucker.

Mit der Trockenzuckerung wird zuweilen noch eine Entsäuerung mit Calciumcarbonat verbunden.

Ein nur mit Zucker verbesserter Wein ist kein Naturwein mehr, sondern nur schlechthin Wein im Sinne des Gesetzes.

Weine, deren Aschengehalt im naturreinen Zustande an der Grenze liegt, dürfen nicht gezuckert werden, da durch die Volumvermehrung und Abscheidung von Weinstein usw. der Aschengehalt unter die gesetzliche Grenze herabgesetzt würde; der Extrakt wird durch neu entstehende Extraktstoffe (Glyzerin usw.) mindestens ausgeglichen.

b) Zusatz von Zucker und Wasser. 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 eine bedeutende Vermehrung des Weines selbst. Dr. Ludw. Gall-Trier, 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

<sup>1</sup> Der natürliche Kalkstein (Marmor usw.) ist nicht rein; er enthält Eisen-oxyd, Tonerde usw., zum Teil auch bituminöse Substanzen.

Der Zusatz von  
Fruktosemaltose darf  
in keinem Falle  
mehr als 1/2 des  
gesamten Süßigkeits-  
bestandes § 3 d. Weinges.

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.

Nach dem Weingesetze vom ~~24. April~~ 1909 darf der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker<sup>1</sup> sowie technisch reinem Stärkezucker, auch in wäßriger Lösung nur erfolgen:

1. um den Wein zu verbessern; also nur zu verbesserungsbedürftigem, säurereichem, zuckerarmem Most oder Wein;

Zusätze, die bei einem sauren Most oder Wein eine Verbesserung bedeuten, sind bei säurearmen, nicht verbesserungsbedürftigen (aber verlängerungsfähigen) Produkten guter Jahrgänge als Streckung und Verschlechterung anzusehen und unbedingt unzulässig, auch dann, wenn die sog. Grenzzahlen durch die Zuckering nicht überschritten sind.

2. unter der weiteren Beschränkung: ohne die Menge des Weines erheblich zu vermehren.

Unter Verbesserung im Sinne des Gesetzes ist also nur eine solche ohne erhebliche Vermehrung anzusehen; die „nicht erhebliche“ Vermehrung ist nicht gleichbedeutend mit der zum Zwecke der Verbesserung nötigen Vermehrung. (Vergl. Weinb. u. Weinh. 1905, Nr. 42; ferner siehe das. 1906, Nr. 4. 6. 8. 9. 10).

Eine für alle Weine und unter allen Umständen gültige, bestimmte Grenze für die im Sinne des Gesetzes zulässige Vermehrung läßt sich nicht festsetzen.

Weil durch den Zusatz von Zuckerwasser nicht allein der Säuregehalt herabgedrückt wird, sondern auch die den Wert des Weines hauptsächlich bestimmenden Bestandteile (Extrakt, Bouquetstoffe) verdünnt werden, weil ferner die Mengenverhältnisse der einzelnen Weinbestandteile zueinander ungünstig verschoben, endlich auch die Gärung unvorteilhaft beeinflußt wird, so ist schon hierdurch der Vermehrung des Weines eine Grenze gesetzt. Es soll nur dann wäßrige Zuckeringung zugesetzt werden, wenn es zur Verminderung des Säuregehaltes nötig ist, und nur so viel als für diesen Zweck erfordert wird; eine volle Ausnutzung der Säure lag keineswegs in der Absicht des Gesetzgebers. — Moste mit nicht mehr als 0.9% Säure bedürfen keiner Streckung. Um den Charakter eines Weines einigermaßen zu erhalten und im Interesse des realen Weinhandels sollte daher unter Berücksichtigung der spontanen Säureverminderung, die selten weniger als 0.3%, meistens mehr beträgt, eine Vermehrung um 25% das äußerste sein, was man bei Berücksichtigung aller Bestandteile des Weines und aller Wirkungen des

<sup>1</sup> Technisch reine Rübenzucker sollen nach K. Windisch (Weinbau u. Weinhandel 1906 Nr. 28) keinen Melasse- oder sonstigen fremden Geruch und Geschmack haben; sie sollen rein weiß sein, höchstens einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Die Verwendung von braunem Kandi, der künstlich und absichtlich mit Zuckercouleur gefärbt ist, verstößt ebenso wie der Zusatz von Couleur gegen das Nahrungsmittelgesetz. — Vergl. K. Windisch, Z. U. N. 1903. 9, 344. Technisch reiner Rübenzucker soll mindestens 99.5% Saccharose und höchstens 0.1% Mineralbestandteile enthalten. An Rohrzucker sind die gleichen Anforderungen zu stellen. Invertzucker, der aus technisch reinem Zucker gewonnen ist, darf nicht mehr als 20% Wasser enthalten. Stärkezucker kommt fast nur als unreiner in den Handel, enthält noch erhebliche Mengen von Dextrin und Mineralbestandteilen und darf nach § 7 d. Weinges. nicht verwendet werden.] § 3 d. Weinges.

Zuckerwassers noch als eine Verbesserung gelten lassen kann. In besseren Jahren kann eine Vermehrung um 10% schon genügen, ja sogar schon ein Zuviel bedeuten. Ein Zusatz von 25% wird selbst bei stark saueren Mosten genügen, zumal auch noch 0.1—0.2% Säure durch Zusatz von kohlensaurem Kalk entfernt werden oder ein Verschnitt mit säurereicheren Weinen stattfinden kann. Übrigens wird der Weinbauer wohl auch wie jeder andere Landmann mit Mißjahren rechnen müssen.

Zur Berechnung des Wasserzusatzes zieht man zunächst von dem gefundenen Säuregehalte des Mostes die Menge Säure ab, die erfahrungsgemäß bei geeigneter Behandlung des Jungweines von selbst verschwindet. Es beträgt z. B. der gefundene Säuregehalt eines Mostes = 12‰, die voraussichtliche Säureverminderung = 4‰, so daß also ca. 8‰ im Weine verbleiben würden. Man wünscht einen Säuregehalt des Weines von 6‰.

Um den Säuregehalt auf 6‰ hinunterzudrücken, muß man 6 Liter Most mit Wasser auf 8 Liter verdünnen, d. h. 100 Liter auf 133.3 Liter. — Durch den Wasserzusatz ist nun das Mostgewicht erniedrigt.

1000 ccm ursprünglicher Most wogen	1065 g (= 65° Oechsle)
333 ccm Wasser wiegen	333 g
1333 ccm	1398 g
1000 ccm	1049 g = oder das

spez. Gewicht des gewässerten Mostes beträgt 1.049 = 49° Oechsle. Um das auf 49° gesunkene Mostgewicht auf 75° zu bringen, also um 26° zu erhöhen, sind für je 100 Liter Most  $26 \times \frac{1}{4} \text{ kg} = 6\frac{1}{2} \text{ kg}$  Zucker zuzusetzen.

Bei Rotwein kommt ein Wasserzusatz seltener in Betracht, da die Trauben durchweg nicht so säurereich sind; der Zuckergehalt kann bei Burgunder auf 90—95, bei dünneren Rotweinen (Portugieser, St. Laurent) auf 80—85° Oechsle erhöht werden. Bei Rotwein muß schon die Maische gezuckert werden. Der Zuckerzusatz wird nicht auf die Maischemenge, sondern auf die in der Maische enthaltenen Liter Most berechnet. 100 Liter Maische entsprechen 80 Liter Most.

3. Der gezuckerte Wein darf nach seiner Beschaffenheit und Zusammensetzung, namentlich auch in seinem Gehalte an Extraktstoffen und Mineralbestandteilen nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, herabgesetzt werden.

Für die Beurteilung der Beschaffenheit und Zusammensetzung gezuckerter Weine nach der in § 3 Nr. 4 des Weingesetzes bezeichneten Richtung gelten die in der Bekanntmachung des Bundesrates vom 9 Juli 1909 niedergelegten Grundsätze. Siehe S. 653.

Mit Rücksicht auf die Bestimmungen des neuen Weingesetzes ist es ratsam, nicht mehr die Moste (ausgenommen die volle Rotweintrauenmaische) nach vorstehendem Verfahren zu verbessern, sondern erst die vorgorenen Weine einer Umgärung zu unterwerfen; denn bei den weiten Grenzen, innerhalb denen die Veränderungen des Mostes bei der Gärung schwanken, ist es unmöglich zu bestimmen, wieviel Extrakt- und Aschebestandteile der Most nach der Vergärung noch enthalten wird. Ein Übergallierter Wein aber darf weder feilgehalten noch verkauft werden. Man wird also am besten zunächst den Most so vergären, wie er ist, und den Wein 5—6 Monate lagern lassen. Dann kann man auf Grund einer chemischen Untersuchung prüfen, ob und inwieweit der Wein einer Verbesserung bedarf. Da der Extrakt- und Aschengehalt durch die Umgärung nicht mehr wesentlich vermindert wird, lassen sich nun die nötigen Wasser- und Zuckerzusätze sicherer berechnen, und man entgeht der Gefahr, einen überstreckten Wein zu erhalten. — Siehe auch: Gallisierter Wein S. 653.

Moste mit 75° Oechsle soll man so lassen wie sie sind, sie haben ca. 15% Zucker und geben einen Wein mit 7.5% Alkohol; für weißen Riesling und Traminer sowie für roten Burgunder (Schwarzklävner) ist ein Mostgewicht von 80° anzunehmen.

Über die bei der Weinbereitung **verbotenen Verfahren**, über die **Bezeichnung** von Wein, über **verbotene Zusätze** zu Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken sagt das Weingesetz:

*P. mineral. Wein  
Zusatz v. 7. 4. 07.*

§ 2. Es ist verboten die gewerbsmäßige Herstellung oder Nachmachung von Wein unter Verwendung

1. eines Aufgusses von Zuckerwasser oder Wasser auf Trauben, Traubenmaische oder ganz oder teilweise entmostete Trauben, jedoch ist der Zusatz wäßriger Zuckerlösung zur vollen Rotweintrauenmaische zu dem im § 2 Nr. 4 angegebenen Zwecke mit den dort bezeichneten Beschränkungen behufs Herstellung von Rotwein gestattet;

2. eines Aufgusses von Zuckerwasser auf Hefen;

3. von getrockneten Früchten (auch in Auszügen oder Abkochungen) oder eingedickten Moststoffen, unbeschadet der Verwendung bei der Herstellung von solchen Getränken, welche als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen. Betriebe, in welchen eine derartige Verwendung stattfinden soll, sind von dem Inhaber vor dem Beginn des Geschäftsbetriebes der zuständigen Behörde anzuzeigen;

4. von anderen als den im § 2 Nr. 4 bezeichneten Süßstoffen, insbesondere von Saccharin, Dulcin oder sonstigen künstlichen Süßstoffen;

5. von Säuren, säurehaltigen Stoffen, insbesondere von Weinstein und Weinsäure, von Bouquetstoffen, künstlichen Moststoffen oder Essenzen, unbeschadet der Verwendung aromatischer oder arzneilicher Stoffe bei der Herstellung von solchen Weinen, welche als landesübliche Gewürzgetränke oder als Arzneimittel unter den hierfür gebräuchlichen Bezeichnungen (Wermutwein, Maiwein, Pepsinwein, Chinawein u. dgl.) in den Verkehr kommen;

6. von Obstmost und Obstwein, von Gummi oder anderen Stoffen, durch welche der Extraktgehalt erhöht wird, jedoch unbeschadet der Bestimmungen im § 2 Nr. 1, 3, 4.

Getränke, welche den vorstehenden Vorschriften zuwider oder unter Verwendung eines nach § 2 Nr. 4 nicht gestatteten Zusatzes hergestellt sind, dürfen weder feilgehalten noch verkauft werden. Dies gilt auch dann, wenn die Herstellung nicht gewerbsmäßig erfolgt ist.

Die Verwertung von Trester, Rosinen und Korinthen in der Branntweimbrennerei wird durch die Bestimmungen des Absatz 1 nicht berührt; jedoch unterliegt sie der Kontrolle der Steuerbehörden.

§ 4. Es ist verboten, Wein, welcher einen nach § 2 Nr. 4 gestatteten Zusatz erhalten hat, oder Rotwein, welcher unter Verwendung eines nach § 3 Abs. 1 Nr. 1 gestatteten Aufgusses hergestellt ist, als

Naturwein oder unter anderen Bezeichnungen feilzuhalten oder zu verkaufen, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, daß ein derartiger Zusatz nicht gemacht ist.

Die §§ 5 und 6 behandeln den Schaumwein.

§ 7. Die nachbenannten Stoffe, nämlich:

lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. dgl),<sup>1</sup> Baryumverbindungen, Bor-  
säure, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salicylsäure,  
Oxalsäure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit, unreiner  
(nicht technisch reiner) Stärkezucker, Strontiumverbindungen, Teer-  
farbstoffe,

oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, dürfen Wein, wein-  
haltigen oder weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, anderen  
als Nahrungs- oder Genußmitteln zu dienen, bei oder nach der Herstellung  
nicht zugesetzt werden.

Der Bundesrat ist ermächtigt, noch andere Stoffe zu bezeichnen,  
auf welche dieses Verbot Anwendung zu finden hat.

Nach den Ausführungsbestimmungen vom 2. Juli 1901 findet das  
Verbot des § 7 Abs. 1 auch auf lösliche Fluor- und Wismutverbindungen,  
sowie auf Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, Anwendung.

§ 8. Wein, weinhaltige und weinähnliche Getränke, welchen, den  
Vorschriften des § 7 zuwider, einer der dort oder der vom Bundesrat  
gemäß § 7 bezeichneten Stoffe zugesetzt ist, dürfen weder feilgehalten  
noch verkauft, noch sonst in Verkehr gebracht werden.

Dasselbe gilt für Rotwein, dessen Gehalt an Schwefelsäure in einem  
Liter Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in zwei Gramm neutralen  
schwefelsauren Kaliums vorfindet. Diese Bestimmung findet jedoch auf  
solche Rotweine nicht Anwendung, welche als Dessertweine (Süd-, Süß-  
weine) ausländischen Ursprunges in den Verkehr kommen.

Die in § 3<sup>1</sup> verbotene gewerbsmäßige<sup>2</sup> Herstellung von Tresterwein, das  
Petiotisieren besteht darin, daß man die ausgepressten Trester mit einem Auf-  
gusse von Zuckerwasser noch ein oder mehrere Male vergären läßt und die ge-  
wonnene Flüssigkeit für sich als Wein bezeichnet oder mit dem aus dem Moste  
erhaltenen Weine mischt. Bei diesem Verfahren erleidet der Wein eine so weit-  
gehende Veränderung seines Wesens, daß er nicht mehr als unverfälschtes Produkt  
der Traube gelten kann, auch wird die Menge des Getränkes erheblich vermehrt.

Nicht ausdrücklich verboten, aber kaum nach dem Geiste des Gesetzes, das  
die Verwertung der Trester für die Weinbereitung möglichst verhindern wollte,  
ist das Angären oder Vergärenlassen von Weißwein über den Treestern zum Zwecke  
der Gewinnung eines extrakt- und aschereichen Weines, den man dann nach dem  
Abkeltern verbessern bzw. verdünnen kann. Ferner ist die Trockenzuckerung  
der Weißweirmaische nicht ausdrücklich verboten sowie das Vergärenlassen von  
Weißweinstock oder Weißwein über fremden Treestern (Verfahren zur Wieder-  
herstellung kranker Weine. Siehe Weinb. und Weinh. 1906 Nr. 13 u. 14), endlich

<sup>1</sup> Die unlöslichen Tonerde-Magnesia-Silikate: Kaolin, spanische Erde, welche zum Klären des Weines benutzt werden, gehören nicht hierher. — <sup>2</sup> Die Herstellung von Tresterweinen als Hastrunk ist gestattet.

ist auch das Auslaugen von Trestern hochreifer, edelfauler Beeren mit einem dünnen Most oder Weine zum Zwecke der Extrakterhöhung nicht im § 3 erwähnt.

Kunstweine aus Trestern, Rosinen und Korinthen, welche zur Herstellung von Branntwein dienen sollen, dürfen nur in der Brennerei bereitet werden, die sie verarbeiten will; auch für die Zwecke der Essigbereitung hergestellte Kunstweine dürfen nicht feilgehalten oder verkauft, sondern müssen im Betriebe selbst bereitet bzw. verarbeitet werden.

§ 3<sup>2</sup> verbietet die gewerbmäßige Herstellung von Hefewein, die gleichfalls eine starke Vermehrung im Gefolge hat. Der durch Abpressen der beim Abstechen des Weines am Boden verbleibenden flüssigen Weinhafe gewonnene Wein (Hefenpreßwein) ist Wein im Sinne des Gesetzes, d. h. wenn der Wein, dem er entstammt, ein solcher war.

Die Verwendung von Reinhafe oder anderer Hefe zur Umgärung von Wein wird durch den § 3<sup>2</sup> nicht berührt.

In § 3<sup>3</sup> wird die Herstellung von Wein unter Verwendung von getrockneten Früchten (auch in Abkochungen und Auszügen) und eingedicktem Most verboten, denn der Zusatz dieser Stoffe ermöglicht eine fast unbegrenzte Streckung des Weines. Bei der Herstellung von Dessertweinen sind diese Stoffe zugelassen. Wird nun gewöhnlicher verbesserungsbedürftiger Wein mit solchem Dessertwein, der auch Wein im Sinne des Gesetzes ist, oder mit sonstigen Süßweinen verschnitten, um ersteren „analysenfest“ zu machen, so ist dies kaum als ein nach § 2<sup>2</sup> erlaubter Verschnitt von Wein mit Wein anzusehen; es ist dies zweifellos als eine den Absichten des Gesetzgebers widersprechende Umgehung des Verbotes der Verwendung von eingedicktem Most usw. nach § 3<sup>3</sup> zu bezeichnen.

Vergl. K. Windisch, Weinb. u. Weinh. 1905, Nr. 34.

Öfter findet man aus allerdings leicht begreiflichen Gründen die Ansicht vertreten, es sei auch die Bereitung von Façon-Süßweinen mit Hilfe von Säuren, säurehaltigen Stoffen, Bouquetstoffen, Essenzen usw. nach dem Weingesetze gestattet.<sup>1</sup> (Vergl. Th. Omeis: Fränkischer Weinbau; Weinb. u. Weinh. 1905, Nr. 19.). Diese Auffassung ist irrig. Die originalen, nach anerkannten Verfahren — durch Keltern stark eingetrockneter, edelfauler Trauben durch Auslaugen von Rosinen mit Most oder Wein, durch Zusatz von eingedicktem Most zu Most oder Wein (§ 3<sup>3</sup> des Weinges.) sowie durch Zusatz von Alkohol zu mehr oder weniger angegorenem Most (§ 2<sup>1</sup> des Weinges.) — hergestellten südländischen Süßweine sowohl wie auch die im Inlande gemäß § 3<sup>3</sup> des Weingesetzes unter Verwendung von Rosinen oder eingedickten Moststoffen hergestellten Façonsüßweine sind Weine im Sinne des deutschen Weingesetzes. Für beide Produkte gelten alle auf Wein bezüglichen Vorschriften des Gesetzes, abgesehen von den im Gesetze selbst festgelegten Ausnahmen. Sind doch auch diese Ausnahmen zugunsten der Süßweine gerade in dem Paragraphen des Gesetzes vorgesehen, der sich ausschließlich mit „Wein“, nicht mit „weinhaltigen oder weinähnlichen“ Getränken befaßt. Künstliche Nachahmungen dieser Weine sind also gleichbedeutend mit nachgemachten Weinen, mit Kunstweinen, deren gewerbmäßige Herstellung unter Verwendung von Säuren, Bouquetstoffen usw. in § 3<sup>3</sup> des Weingesetzes verboten ist. Muskat, Malaga, Marsala, Roussillon, Sherry usw. können doch unmöglich den im Osten Deutschlands üblichen Gewürzgetränken oder Likören<sup>2</sup> oder gar Arzneimitteln (Wermuthwein, Chinawein usw.) gleichgestellt werden, Getränken, die mit Wein nichts zu tun haben und auf welche der § 3 des Gesetzes keine Anwendung finden soll.

<sup>1</sup> Auch die Handels- und Gewerbekammer für Unterfranken und Aschaffenburg in Würzburg vertritt diese Anschauung. — <sup>2</sup> Neuerdings versucht der Weinhandel, diese Kunstprodukte als Liköre (Muskatlikör usw.) an den Mann zu bringen; auch das ist unzulässig, denn unter Likör versteht man nicht nur ein süßes, sondern auch alkoholreiches Getränk mit mindestens 30 Vol.-Proz. Alkohol.

Die unter Zuhilfenahme von Säuren, Bouquetstoffen usw. mit oder meist ohne echten Wein hergestellten künstlichen Süßweine sind mit Vorbedacht ausgeführte Nachahmungen von „Wein“, es sind Kunstweine, deren gewerbmäßige Herstellung und Verkauf nach § 3<sup>o</sup> verboten ist und zwar im Interesse der realen Weinproduzenten und Händler, allerdings weniger zur Freude der Fabrikanten analysenfester Weine.

Siehe auch: K. Windisch, Weinb. u. Weinh. 1905 Nr. 21; ferner die Kommentare zum Weinges. von Ed. Braun S. 11 u. 31, von der Pfordten S. 9 u. 10, K. Windisch S. 74 u. 78; J. König: D. Unters. landw. wichtiger Stoffe, 790.

Der in § 3<sup>o</sup> verbotene Zusatz von Säuren und säurehaltigen Stoffen, insbesondere Weinstein und Weinsäure, bezweckt eine stattgefundene Verdünnung des Weines mit Wasser zu verdecken; der Zusatz von Bouquetstoffen täuscht eine bessere Qualität des Weines vor.

Neu ist in das Gesetz aufgenommen das Verbot des Zusatzes von sog. Weinextrakten, Mostsubstanzen (Stoffen, die meistens gar nicht aus Traubensaft hergestellt sind, sondern nur Abkochungen von Früchten und Pflanzen mit und ohne Weinsäure usw. vorstellen, z. B. Tamarindenmus).

Über solche Substanzen siehe Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. 9, 35. 233; 1896. 10, 255; 1897. 11, 96. 152. — Ed. Hotter, 4. Jahresb. der pomolog. Landesversuchst. zu Graz. — Ellenberger, Pharm. Post 1897, Nr. 27 (Drogen u. Farbwarenhdr. 1897, Nr. 62).

In § 3<sup>o</sup> wird der Zusatz von Obstmost und Obstwein, von Gummi und anderen den Extraktgehalt erhöhenden Stoffen verboten.

Die in § 10 benannten Zusätze sind nicht nur bei der gewerbmäßigen Herstellung von Wein usw. verboten, sondern in allen Fällen, in denen die Getränke dazu bestimmt sind, anderen Menschen als Genußmittel zu dienen, also auch bei Herstellung des sog. Haustrunkes. Getränke mit Zusätzen der in § 10 genannten Art dürfen nicht einmal in den Verkehr gebracht (verschenkt usw.) werden, selbst nicht bei Deklaration des Zusatzes. Ferner erstreckt sich das Verbot nicht nur auf Weine im Sinne des § 1 des Weingesetzes, sondern auch auf weinhaltige und weinähnliche Getränke (Schaumwein, Haustrunk, Obst- und Beerenweine).

Von mehreren der in § 10 angeführten Stoffe kommen geringe Mengen auch im Naturweine vor. (Siehe bei „Beurteilung“.)

Ein Zusatz von unreinem Stärkezucker ist auch nach § 3<sup>o</sup> verboten.

Nach § 19 bleiben die Vorschriften des Gesetzes vom 14. März 1879 (Nahrungsm.-Gesetz) unberührt, soweit die §§ 2—11 des Weingesetzes nicht entgegenstehende Bestimmungen enthalten. Die §§ 16 und 17 des Nahrungsmittel-Gesetzes finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des Weingesetzes Anwendung.

Es sind demnach alle Herstellungsverfahren und Zusätze für Wein usw., die im Weingesetze nicht ausdrücklich berührt sind, auf Grund des Nahr.-Ges. zu beurteilen, z. B. ein übermäßig hoher Gehalt der Weißweine an Schwefelsäure.

Auch die Gesetze betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln usw. vom 5. Juli 1887 (Reichsgesetzbl. 1887, 277), betr. den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen vom 6. Juli 1898 (Reichsgesetzbl. 1898, 919), ebenso der Betrugsparagraf (§ 263 des Reichsstrafgesetzbuches) behalten ihre volle Gültigkeit.

*l. P. 589.  
Betr. d. Weinges.  
§ 10.*

*betr. d. Weinges.  
§ 16 u. 17.*

*7. VII. 02.*

Süßweine und süße Weine.<sup>1</sup>

Unter „Süßweinen“ versteht man im Handel südländische Weine, welche bei ziemlich hohem Alkoholgehalt (15—20 Vol.-Proz.) noch eine erhebliche Menge Zucker (meist über 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) enthalten.<sup>2</sup>

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 Hefennährstoffe durch Filtrieren des Mostes, Aufkochen eines Teiles des Mostes usw.;
2. Vergärenlassen des Mostes bei höheren Wärmegraden;
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 Halbziibeben, edelfaulen Trauben,<sup>3</sup> dargestellten Rheinischen Ausbruchweine.

Diese Ziibebenmoste vergären sehr langsam, so daß der Jungwein ein ganzes Jahr auf der Hefe liegen bleiben muß. Als Gründe für die langsame Vergärung werden verschiedene Umstände angesehen: der hohe Zuckergehalt; Verbrauch der assimilierbaren N-Substanzen durch die Botrytis, daher Mangel an Nährstoffen für die Hefe; Ausscheidung von Stoffwechselprodukten der Botrytis, welche die Lebenstätigkeit der Hefe beeinträchtigen. Der Alkoholgehalt dieser Weine erreicht daher nicht das Maximum von 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; er beträgt meist nur 8—9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Vergl. C. Neubauer, Landw. Versuchss. 1869. 11, 436; Ztschr. anal. Chem. 1876. 15, 207 (hier auch Analysen). — H. Müller-Thurgau, Weinlaube 1888, 349; Landw. Jahrb. 1888. 17, 83. — P. Kulisch, Ztschr. angew. Chem. 1895, 411.

- b) Die Weine aus künstlich getrockneten Trauben, die sog. Strohweine.

Zur Herstellung dieser Weine werden die Trauben zur Zeit der Vollreife bei trockenem Wetter gesammelt und mehrere Monate auf Stroh ausgebreitet; infolge

<sup>1</sup> Vergl. J. Nessler: Die Bereitung, Pflege u. Untersuchung des Weines, Stuttgart 1898; L. Grünhut: Die Chemie d. Weines, Stuttgart 1897. — <sup>2</sup> Weine, welche im fertigen Zustande keine nennenswerte Zuckermengen enthalten, heißen „trockne Weine“. — <sup>3</sup> Verdunsten von Wasser durch die von der Botrytis cinerea zerstörte, gelockerte Beerenhaut. — <sup>4</sup> Weinhefe kann bei genügend vorhandenen Nährstoffen Zuckerlösungen von höchstens 28<sup>0</sup>/<sub>0</sub> = 14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol vergären.

## Zur Frage der Medizinalweine.

Von Dr. L. o o c k - Düsseldorf.

In einem beachtenswerten Artikel erörtert der Verfasser auf Grund zahlreicher Analysen die Verhältnisse, die sich allmählich im Handel mit Medizinalweinen herausgebildet haben, und fährt dann fort: Nachdem der Termin zur Ausfuhr der unter Verwendung ausländischer Trockenbeeren bereiteten ungarischen Weine mit dem 31. Dezember 1909 abgelaufen, wird der deutsche Markt mit Medizinalweinen aller möglichen Herkunft und Beschaffenheit überschwemmt. Minderwertige Samos- und andere Weine gelangen anstandslos unter der Marke Medizinal-Süßweine, Medizinal-Ausbruch, Medizinal-Kraftwein, türkischer Medizinalwein, Smyrna-Medizinalwein aus Tokayerrebe, Samos-Muskat medizinal, Malvasier medicinal, Priorato medicinal etc. zu Preisen von 26 M pro 100 l unverzollt anfangend in den Handel. Der bisherige Typ der Medizinal-Ungarweine wird teilweise verdrängt durch billige und geschmacklich minderwertige Weine zweifelhafter Provenienz und Herstellung. Der Importeur solcher Produkte fühlt sich infolge des österreichisch-ungarischen Weingesetzes auch durch die althergebrachte Herkunftsbezeichnung „Ungar“ nicht mehr gehindert, und so kommen nunmehr unbeanstandet Medizinalweine in den Handel, die alles andere sind, als was ihr Name besagt. Da namentlich die billigen griechischen Weine den Beschlüssen der bayerischen Chemiker zu Landshut (1897) oft am ehesten entsprechen, so ist hier wieder der Beweis geliefert, daß mit der Aufstellung von Grenzzahlen für bestimmte Bestandteile in Nahrungsmitteln bei zweifellosen Vorzügen auch bedenkliche Nachteile verknüpft sind. Die erwähnten Vereinbarungen bewirken unter den jetzigen Verhältnissen das Gegenteil von dem, was sie eigentlich bezwecken sollten. Die Qualität ist vollständig zurückgetreten gegenüber der chemischen Beschaffenheit; an die Stelle qualitätsreicher, nach einem bestimmten anerkannten Verfahren bereiteter konzentrierter Weine von ganz bestimmten Eigenschaften sind vielfach minderwertige Produkte getreten, die zwar in chemischer Hinsicht häufig allen Anforderungen genügen, stellenweise sogar weit über diese hinausgehen, nach der ihrer Herstellung und Qualität aber nicht mit den bisherigen Ungarsüßweinen auf eine Stufe gestellt werden können. Bei dieser Sachlage darf man sich nicht wundern, daß auch bedeutende Firmen, um konkurrenzfähig zu bleiben, nunmehr gleichfalls dazu übergehen, den Handel mit billigen Medizinalweinen zu betreiben, immerhin nicht zum Vorteil des deutschen Konsumenten. In Anbetracht der eingetretenen völligen Verschiebung der Verhältnisse ist es den Importeuren nicht zu verdenken, daß sie die bekannten Dessertweine spanischer bzw. portugiesischer Provenienz (Malaga, Portwein, Taragona etc.), die unter Verwendung von eingedicktem Most oder durch Spritzung gewöhnlichen Mostes gewonnen werden, ohne daß eine wesentliche Gärung stattgefunden hatte, mit dem Beiworte „Medizinal“ ausstatten, von den sogenannten „Blutweinen“ und „Medizinal-Blutweinen“, mit denen der Konsument in selten großem Umfange beglückt wird, gar nicht zu reden.

Wenn auch die Bezeichnung „Medizinalwein“ bislang überhaupt keine wissenschaftliche Berechtigung besaß, so hatte die Nahrungsmittel-Chemie durch die derzeitigen Beschlüsse, daß, wenn dieser Name gebraucht werde, auch ein konzentrierter Süßwein mit bestimmten chemischen Eigenschaften vorliegen müsse, die Bezeichnung bzw. den Typ „Medizinalwein“ quasi anerkannt und Weinen dieses Namens auch eine besondere Stellung gegeben. Die heutigen Verhältnisse rechtfertigen nach den gemachten Ausführungen diese Stellung nicht mehr, und es erscheint im Interesse des redlichen Verkehrs und zur Vermeidung von Täuschungen geboten, die Bezeichnung „Medizinal“ überhaupt fallen zu lassen.

(Ztschr. f. öffentl. Chem. 1910, S. 336.)

nach dem ungarischen Weingesetze vom 30. Juni 1893 (Forschungsber. 1894. 1, 120. 179) auch ausländische Rosinen und Zucker verwendet

<sup>1</sup> Welche unter der Wirkung der Sonne, ohne Auflockerung der Beerenhaut durch Botrytis entstanden sind. — „Stocksüß“ im Gegensatz zu den künstlich getrockneten Beeren.

Zur Lokalanästhesie von Schleimhäuten.  
Von Chavanne.  
Rp. Phenol . . . . . 2.0  
Menthhol . . . . . 2.0

Gegen das Erbrechen während der Schwangerschaft.  
Von Sidney H. Hall.  
Gegen das Erbrechen Schwangerer hat sich dem Verfasser u. a. das *Valiol* bestens bewährt, das er in Dosen von zweistündlich 5 bis 10 Tropfen anwenden läßt. (General Practitioner 1910, Mai.)

### Therapeutische Mittelungen.

#### Gegen das Erbrechen während der Schwangerschaft.

reaktion der Milch nicht zu verkennen. (Hyg. Rundsch. 1910, No. 16.)

Wasserverdunstung trocknen sie hier zu Rosinen ein. Strohweine werden am Rhein, besonders aber in Südfrankreich hergestellt (Roussillon), ferner in Malaga, Griechenland und auf Cypern.

Vergl. Ohnefalsch-Richter, Weinlaube 1881. 13, 501; W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 106.

c) Die aus stocksüßen Zibeben<sup>1</sup> hergestellten Weine des Hegyalja-Gebietes (Tokayer, Ruster, Menescher).

In der Umgebung von Tokay unterscheidet man:

1. den Szamorodner, welcher durch regelrechte Vergärung des Mostes aus vollreifen, nicht eingeschrumpften Trauben und Zibeben, also ohne Auslese der letzteren gewonnen wird. Dieser Most enthält 22–25% Zucker. Die Szamorodner Weine sind im allgemeinen zuckerarm, können jedoch auch noch bis 1% Zucker enthalten; sie zeigen meist einen Alkoholgehalt von 10–12%, einen zuckerfreien Extrakt von nahezu 3%, einen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt von etwa 0.040% und darüber.

Vergl. M. Barth, Forschungsb. 1896. 3, 32. — E. László, Ztschr. angew. Chem. 1897, 175 (Analysen!).

2. Werden die Zibeben ausgelesen und in Bottiche mit durchloctem Boden aufgehäuft, so wird durch das Eigengewicht der Beeren ein sehr konzentrierter Most ausgepreßt, der freiwillig abläuft, die sog. Tokayer Essenz, deren Zuckergehalt 30–44% betragen kann. Dieselbe vergärt, wie die Rheinischen Auslesemoste, nur sehr langsam und liefert nur wenig Alkohol (7–8%).

Vergl. C. Reitlechner, Weim. 1886. 18, 337; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 75. — M. Barth, Forschungsber. 1893. 3, 32.

3. Die Tokayer Ausbruchweine werden gewonnen, indem die zerquetschten Zibeben mit zu gleicher Zeit gewonnenem Moste aus nicht eingeschrumpften Beeren (nicht mit Wein) ausgezogen werden, wodurch letzterer mit Zucker angereichert wird. Je nachdem man zu einem Fasse gewöhnlichen Mostes (Göncezer Faß von 127 Liter) 1–5 Butten (zu 25.4 Liter) Zibebenmaische geben wird, erhält man ein-, zwei-, drei-, vier- und fünfbuttige Weine; die beiden letzteren bilden die eigentlichen Ausbruchweine. Das Gemisch bleibt je nach der Außentemperatur 1–2 Tage stehen, während welcher Zeit es einige Male aufgerührt wird, dann werden die Hülsen und Kämme abgeseiht (Preßsäcke) und der Saft der Gärung überlassen; fertig ist der Wein erst in 3–4 Jahren.

Der Gehalt dieser Weine an zuckerfreiem Extrakt ist durchweg größer als 3.5%; von jedem Tokayer-Ausbruchwein mit 8 und mehr Prozent Zucker kann man mindestens 4–5% zuckerfreies Extrakt erwarten. Der Alkoholgehalt beträgt 11–12.5%. Der Aschengehalt der Tokayer Süßweine liegt höher als 0.250, der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt höher als 0.060%, die Glycerinmengen betragen ca. 1 und bis 1.5%.

Vergl. R. Kayser, Forschungsb. 1895. 2, 58. — L. Rösler, Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 354. — M. Barth, Forschungsb. 1896. 3, 20. — W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 126. — E. László, Ztschr. angew. Chem. 1897, 175. — Th. Kosutany, Chem.-Ztg. 1898. 22, 794.

Die Menescher und Ruster Ausbruchweine werden in gleicher Weise hergestellt wie die Tokayer; doch dürfen bei diesen Ausbrüchen nach dem ungarischen Weingesetze vom 30. Juni 1893 (Forschungsber. 1894. 1, 120. 179) auch ausländische Rosinen und Zucker verwendet

<sup>1</sup> Welche unter der Wirkung der Sonne, ohne Auflockerung der Beerenhaut durch Botrytis entstanden sind. — „Stocksüß“ im Gegensatz zu den künstlich getrockneten Beeren.

## Zur Frage der Medizinalweine.

Von Dr. L o o c k - Düsseldorf.

In einem beachtenswerten Artikel erörtert der Verfasser auf Grund zahlreicher Analysen die Verhältnisse, die sich allmählich im Handel mit Medizinalweinen herausgebildet haben, und fährt dann fort: Nachdem der Termin zur Ausfuhr der unter Verwendung ausländischer Trockenbeeren bereiteten ungarischen Weine mit dem 31. Dezember 1909 abgelaufen, wird der deutsche Markt mit Medizinalweinen aller möglichen Herkunft und Beschaffenheit überschwemmt. Minderwertige Samos- und andere Weine gelangen anstandslos unter der Marke Medizinal-Süßweine, Medizinal-Ausbruch, Medizinal-Kraftwein, türkischer Medizinalwein, Smyrna-Medizinalwein aus Tokayerrebe, Samos-Muskat medizinal, Malvasier medicinal, Priorato medicinal etc. zu Preisen von 26 M pro 100 l unverzollt anfangend in den Handel. Der bisherige Typ der Medizinal-Ungarweine wird teilweise verdrängt durch billige und geschmacklich minderwertige Weine zweifelhafter Provenienz und Herstellung. Der Importeur solcher Produkte fühlt sich infolge des österreichisch-ungarischen Weingesetzes auch durch die althergebrachte Herkunftsbezeichnung „Ungar“ nicht mehr gehindert, und so kommen nunmehr unbeanstandet Medizinalweine in den Handel, die alles andere sind, als was ihr Name besagt. Da namentlich die billigen griechischen Weine den Beschlüssen der bayerischen Chemiker zu Landshut (1897) oft am ehesten entsprechen, so ist hier wieder der Beweis geliefert, daß mit der Aufstellung von Grenzzahlen für bestimmte Bestandteile in Nahrungsmitteln bei zweifellosen Vorzügen auch bedenkliche Nachteile verknüpft sind. Die erwähnten Vereinbarungen bewirken unter den jetzigen Verhältnissen das Gegenteil von dem, was sie eigentlich bezwecken sollten. Die Qualität ist vollständig zurückgetreten gegenüber der chemischen Beschaffenheit; an die Stelle qualitätsreicher, nach einem bestimmten anerkannten Verfahren bereiteter konzentrierter Weine von ganz bestimmten Eigenschaften sind vielfach minderwertige Produkte getreten, die zwar in chemischer Hinsicht häufig allen Anforderungen genügen, stellenweise sogar weit über diese hinausgehen, nach der ihrer Herstellung und Qualität aber nicht mit den bisherigen Ungarsüßweinen auf eine Stufe gestellt werden können. Bei dieser Sachlage darf man sich nicht wundern, daß auch bedeutende Firmen, um konkurrenzfähig zu bleiben, nunmehr gleichfalls dazu übergehen, den Handel mit billigen Medizinalweinen zu betreiben, immerhin nicht zum Vorteil des deutschen Konsumenten. In Anbetracht der eingetretenen völligen Verschiebung der Verhältnisse ist es den Importeuren nicht zu verdenken, daß sie die bekannten Dessertweine spanischer bzw. portugiesischer Provenienz (Malaga, Portwein, Taragona etc.), die unter Verwendung von eingedicktem Most oder durch Spritung gewöhnlichen Mostes gewonnen werden, ohne daß eine wesentliche Gärung stattgefunden hatte, mit dem Beiworte „Medizinal“ ausstatten, von den sogenannten „Blutweinen“ und „Medizinal-Blutweinen“, mit denen der Konsument in selten großem Umfange beglückt wird, gar nicht zu reden.

Wenn auch die Bezeichnung „Medizinalwein“ bislang überhaupt keine wissenschaftliche Berechtigung besaß, so hatte die Nahrungsmittel-Chemie durch die derzeitigen Beschlüsse, daß, wenn dieser Name gebraucht werde, auch ein konzentrierter Süßwein mit bestimmten chemischen Eigenschaften vorliegen müsse, die Bezeichnung bzw. den Typ „Medizinalwein“ quasi anerkannt und Weinen dieses Namens auch eine besondere Stellung gegeben. Die heutigen Verhältnisse rechtfertigen nach den gemachten Ausführungen diese Stellung nicht mehr, und es erscheint im Interesse des redlichen Verkehrs und zur Vermeidung von Täuschungen geboten, die Bezeichnung „Medizinal“ überhaupt fallen zu lassen.

(Ztschr. f. öffentl. Chem. 1910, S. 336.)

## Therapeutische Mitteilungen.

### Gegen das Erbrechen während der Schwangerschaft.

Von Sidney H. Hall.

Gegen das Erbrechen Schwangerer hat sich dem Verfasser u. a. das *Validol* bestens bewährt, das er in Dosen von zweistündlich 5 bis 10 Tropfen anwenden läßt. (General Practitioner 1910, Mai.)

### Zur Lokalanästhesie von Schleimhäuten.

Von Chavanne.

Rp. Phenoli . . . . .	2,0
Mentholi . . . . .	2,0
Chinin. hydrochlor. . . . .	1,5
Adrenalini puri . . . . .	0,005

Der Verfasser empfiehlt diese Mischung zur Lokalanästhesie von Schleimhäuten in Fällen, wo Cocain nicht vertragen wird, sowie für Kinder. Es werden einige Tropfen der sirupartigen Flüssigkeit auf die betreffende Stelle gebracht; die Anaesthesie tritt fast augenblicklich ein.

(Rev. hebdomadaire de Laryng., d'Otol. et Rhinol. 1910, S. 305.)

## Rechtsprechung.

### Anpreisung von Mitteln zu unzüchtigem Gebrauch. Embryo-Cedin. Sperma-Genin.

(Reichsgerichts-Entscheidung vom 28. Februar 1910.)

Die Revisionen der Angeklagten, Apotheker A. und Kaufmann G., gegen das Urteil des Landgerichts zu Wiesbaden vom 18. August 1909 werden verworfen.

Die Angeklagten bereiten und vertreiben zwei auf den Geschlechtsverkehr bezügliche Mittel „Embryo-Cedin“ und „Sperma-Genin“. In einer der Verpackung des Mittels beigegebenen Gebrauchsanweisung ist das Embryo-Cedin als ein unübertroffenes Mittel zur Verhütung der Schwangerschaft bezeichnet und bezüglich des Sperma-Genin ausgeführt, daß ihm eine günstige Heilwirkung bei „sexueller Neurasthenie“, Schwächung des Geschlechtstriebes, zuzuschreiben sei. Diese Gebrauchsanweisungen verbreiteten die Angeklagten ferner durch Ubersendung an ihre Platzvertreter und deren Unteragenten zum Zwecke der Reklame, und zu gleichem Zwecke sandten sie diesen Mittelpersonen ein in deren Geschäftsräumen aufzuhängendes Plakat mit dem Aufdrucke: „Die Welt-rätsel für Damen und Herren löst Embryo-Cedin; näheres hier.“

Daß durch diese Drucksachen die bezeichneten Mittel dem Publikum angekündigt und angepriesen werden, ist ohne weiteres klar, und es sind deshalb die Angeklagten wegen Vergehens gegen § 184 Abs. 1 No. 3 St. G. B. mit Recht verurteilt, sofern die Mittel zu unzüchtigem Gebrauche bestimmt sind. Das aber hat die Strafkammer ohne Rechtsirrtum angenommen.

werden. Diese Weine dürfen nicht als Tokayer, Hegyaljer oder Szamorodner in den Verkehr kommen, jedoch nach den Gegenden benannt werden, deren natürlichen Produkten ihr Charakter entspricht.

Über die Unterscheidung von mit überreifen Zibeben und mit vollreifen Rosinen hergestellten Weinen vergl. M. Barth l. c. 23.

Das ungarische Weingesetz gestattet auch das Zuckern des Mostes mit reinem Zucker aller Art, auch mit reinem Trauben- oder Obstzucker, wie mit Trockenbeeren oder Rosinen — mit Ausnahme der in der Tokayer Gegend gewachsenen —, die unbegrenzte Beimischung von reinem Sprit oder Cognac, die Verdickung des Mostes durch Einkochen, die Entsäuerung desselben mit kohlen-saurem Kalk oder Kali, den Ersatz fehlender Säure durch Weinstein, Wein- oder Apfelsäure, die Verwendung von Zucker, zuckerhaltigen Stoffen, Karamel, Rosinen zur Herstellung von Süßweinen (exkl. bei Tokayer Gewächs), endlich die Färbung mit Safflor, — alles dies zwar nur insoweit, als dadurch das richtige Verhältnis der natürlichen Bestandteile des normalen Weines nicht alteriert wird (!?). — Verboten ist die Beimischung von Saccharin, von Pflanzen-, Mineral- und Anilin-farben (exkl. Safflor), von Glycerin, Salicyl, Wasser, Bouquetextrakt, ätherischen Ölen oder sonstigen Flüssigkeiten, Weinextrakten usw.

Nach den Bestimmungen vom 17. September 1897 darf der Zucker nur fest, oder in Most oder Wein, nicht in Wasser gelöst zugesetzt werden; Sirup oder Invertzucker ist ausgeschlossen, ebenso die Verwendung von in Wasser getauchten heimischen getrockneten Trauben und von ausländischen Rosinen.

Den unter dem Schutze dieses Gesetzes mit Zucker usw. hergestellten Produkten kann man die Bezeichnung „Ungarsüßwein“ nicht streitig machen, wohl aber sind dieselben als Medizinalweine zurückzuweisen, jedenfalls diejenigen, die nicht den Charakter konzentrierter Süßweine aufweisen, die Bestandteile der Trauben (Traubenzucker, Phosphorsäure usw.) nicht in konzentrierter Menge besitzen, noch unveränderten Rohrzucker enthalten oder gar Zucker und Alkohol-zusatz nebeneinander erkennen lassen.

Siehe noch J. Szilágyi, Chem. Ztg. 1903. 27, 681 (Zusammensetzung d. Ungarweine u. ihrer Asche).

d) Die Weine aus künstlich konzentriertem Moste, die griechischen Malvasiaweine, der spanische Malaga, welche übrigens zum Teil schon zur 2. Gruppe gehören.

Analysen von Malvasia-Weinen siehe bei M. Barth, Forschungsb. 1896. 3, 32. — J. Boes, Pharm. Ztg. 1902. 47, 131.

Der Malaga ist ein Verschnittwein aus verschiedenartig hergestellten Weinen und Produkten, welche von der Pedro-Jimenez-Rebe stammen. Der in gebirgigen Gegenden aus der reifen Beere hergestellte trockene Wein heißt *vino seco*; der in tieferen Lagen aus auf Halden getrockneten Beeren hergestellte Ausbruchwein heißt *vino dulce*. *Vino maestro* ist ein angereicherter durch Zusatz von 17% Alkohol stumm gemachter Most; *vino tierno* ist ein mit  $\frac{1}{6}$  Alkohol versetzter Most von Trockenbeeren, die vor dem Pressen mit  $\frac{1}{3}$  Wasser gemischt werden müssen, da sonst die Masse zu dickflüssig wäre. Arope wird durch Einkochen des *vino dulce* auf  $\frac{1}{3}$  erhalten. Color ist der über freiem Feuer unter Überschäumen auf  $\frac{2}{3}$  eingekochte und dann mit Wasser und Most auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllte arope.

Je nach der Art der Mischung wird also der im Handel befindliche Malaga den Charakter eines konzentrierten oder den eines gespritteten Weines zeigen, oder endlich auch beide Charaktere zugleich aufweisen.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 108. 120. 134. — B. Haas, Mitt. d. Versuchsst. in Klosterneuburg 1888. Heft 5, Tab. 21 (Analyse eines Arope). — O. Leixl, Dissert.; Z. U. N. 1900. 3, 196. — X. Rocques, Rev. générale chim. pure et appl. 1903. 5, 43; Z. U. N. 1905. 9, 112.

Über die sog. gekochten Weine (vini cotti) siehe G. Paris, Z. U. N. 1898. 1, 164.

Die konzentrierten Süßweine enthalten keinen Spritzusatz; ihr Alkohol ist durch Gärung entstanden; sie besitzen die Bestandteile der Trauben; Traubenzucker, Phosphorsäure usw. in konzentrierter Menge und sind besonders als Medizinalweine geeignet.

#### II. Alkoholisierte Moste und Weine.

Die griechischen Süßweine, ebenfalls Trockenbeerweine, jedoch von geringerem Konzentrationsgrade wie die Tokayer, werden hergestellt aus Most der meist nur kurze Zeit an der Sonne getrockneten weißen Moskatol- und Malvasier-, der braunroten Mavrodaphne-Traube mit 28—33% Zucker. In den meisten Fällen jedoch wird die Gärung, welche bis zu 8—9% Alkohol glatt verläuft, dann aber infolge der klimatischen Verhältnisse Griechenlands durch Essiggärung gefährdet ist, durch Alkoholzusatz unterbrochen, so daß schließlich trotz geringerer Konzentration doch relativ zuckerreiche Weine mit 12—14% Alkohol gewonnen werden.<sup>1</sup> Die bekanntesten Samosweine werden in dieser Weise hergestellt, viele der im Handel befindlichen sind jedoch Kunstprodukte.

Siehe noch E. List, Forschungsab. 1896. 3, 81.

Zu den alkoholisierten Mosten, den Süßweinen, welche durch einfachen Spritzusatz zu konzentriertem Moste erzeugt wurden, sind ferner zu rechnen der Marsala (Sizilien), der spanische Sherry, der Portwein, der Madeira. Diese Weine haben bei hohem Alkoholgehalte einen relativ niedrigen Extraktgehalt; sie enthalten daher auch Phosphorsäure in geringerer Menge, wie die Weine der 1. Klasse.

Die Marsalaweine werden hergestellt aus einer Mischung von 90—95 T. frischem mit 5—10 T. auf  $\frac{1}{3}$  eingekochtem Most; sie erfahren nur einen geringen Spritzusatz; ihre Konzentration ist eine geringe, ihre Zusammensetzung eine sehr gleichmäßige, da die großen Lagerfässer (bis 500 hl enthaltend) nie völlig geleert, sondern stets wieder mit neuem Wein aufgefüllt werden; sie besitzen einen abnorm hohen, meist 0.092% übersteigenden Gehalt an Schwefelsäure. Ihr Zuckergehalt beträgt meist 3—5%, ihr Alkoholgehalt 14.0—15.5%, von dem 7—10% durch die alkoholische Gärung entstanden ist. Der  $P_2O_5$ -Gehalt ist nicht besonders hoch, der zuckerfreie Extrakt bewegt sich nahe um 3%.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 118.

Beim Sherry (Xeres) aus der spanischen Provinz Cadix wird die Gärung des Mostes ebenfalls durch Spritzusatz unterbrochen. Der Alkoholgehalt beträgt meist über 16%; alle echten Sherry enthalten infolge ihrer Behandlung mit Gips viel (mehr als 0.092%) Schwefelsäure.

Vergl. E. Borgmann u. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 71.

Die Portweine, aus dem Weingebiete von Oporto, ebenso die Weine von Xérès und Madeira, entstammen Mosten mit 25—30% Zucker; sie machen zwei Behandlungsphasen durch. Die Trauben werden durch Treten mit den Füßen zerquetscht und dann mit den Kämmen der Gärung überlassen. Ist der größte Teil des Zuckers vergoren, dann wird die Maische umgearbeitet und der Saft

<sup>1</sup> Die trocknen griechischen Weine (Cephalonia, Achaia) werden aus der Rombolatraube meist ohne Alkoholzusatz gewonnen; der Saft der vollreifen Traube enthält etwa 27% Zucker, der nahezu völlig vergoren wird (M. Barth).

unter Zusatz von 4–10% Alkohol in Lagerfässer abgelassen, in denen er bis November offen stehen bleibt. Der Wein klärt sich nun bis zum nächsten Frühjahr. Er wird dann von der Hefe abgelassen und erhält bei dieser Gelegenheit einen zweiten Zusatz von Alkohol, ungefähr die Hälfte des ersten Zusatzes und wandert sodann in die Magazine von Gaya und da Regoa. Hier beginnt die zweite Periode der Behandlung, welche hauptsächlich in dem Verschnitt mit 5–10% Geropiga besteht. Diese zweite Phase dauert mehrere Jahre, in welcher Zeit auch der Farbstoff des Weines größtenteils niedergeschlagen wird. Dieser gelb- bis rotbraun gefärbte Wein ist dann der echte Portwein. Um jüngeren Wein älter erscheinen zu lassen, mischt man ihn daher zuweilen mit Weißwein. Die Geropigas sind keine gekochten oder konzentrierten Mäste, sondern Süßweine, die durch Zusatz von 78 Proz. Alkohol zu sehr zuckerreichem Most hergestellt werden; der Alkoholzusatz beträgt 30% und mehr. Man unterscheidet weißen, hellgelben und roten Geropiga. Der weiße wird aus weißen Trauben hergestellt, ohne den Most mit den Trauben in Berührung zu lassen, der gelbe entweder aus weißen Trauben, in welchem Falle der Most längere Zeit, oder aus roten Trauben, wobei der Most nur kurze Zeit mit den Trauben in Berührung bleibt. Um roten Geropiga zu erhalten, läßt man den Most längere Zeit den Farbstoff aus den Trauben ausziehen; um eine noch intensivere Färbung zu erreichen, läßt man den Wein zuweilen auch den Farbstoff aus getrockneten Fliederbeeren ausziehen, die man in einem Säckchen in den Wein hängt und mehr oder weniger auspreßt. Um weniger zuckerreichen Säften den für den Handel nötigen Zuckergehalt zu geben, mischt man reinen Zuckersirup zu, und zwar 16 und mehr Liter Sirup auf 1 Pipa (= 22 Almudes à 25 Liter). Die künstliche Färbung mit Fliederbeeren ist in Portugal gesetzlich erlaubt, in neuerer Zeit sieht man jedoch mehr und mehr von derselben ab, da dieselbe eine Entwertung der Weine bedingt. Gefärbt werden fast nur noch die nachgemachten Portweine, bei deren Bereitung auch gekochte Moste und Melassesirup Verwendung finden. Die echten Geropiga-Weine werden hauptsächlich im Gebiete des Douro gebaut. — Über die Zusammensetzung echter Portweine ist wenig bekannt.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 1897. 36, 109. 119. — A. J. Ferreira da Silva, Revisto di chimica pura e applicada 1905, Nr. 1; Z. U. N. 1906. 11, 38.

Der Madeira stammt von der portugiesischen Insel gleichen Namens; dieser Wein wird gleichfalls stark gesprittet, teils auch mit eingeschwefeltem Most (vinho surdo) versetzt der Gärung überlassen und zwar in warmen Lagern. „Dry Madeira“ wird der trockne, herbe Madeira bezeichnet zum Unterschiede von dem likörartigen.

Der Alkoholgehalt beträgt 13–16%, von dem ein erheblicher Teil durch alkoholische Gärung entstanden ist; der Phosphorsäuregehalt liegt bei nahezu 0.040%, der Schwefelsäuregehalt unter 0.092. Der Wein enthält manchmal viel flüchtige Säure, was nach Schmölder auch dadurch bedingt ist, daß die Gebinde nicht spundvoll gehalten werden.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 110. 117. — H. Thoms u. C. Mannich, Ber. d. dtsh. Pharm. Ges. 1901. 11, 91.

III. Die Weine der 3. Klasse, die gezuckerten Süßweine, werden durch einfachen Zusatz von Rohrzucker (Zuckersirup, 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, besonders Phosphorsäure.

Vielfach haben sie noch einen gleichzeitigen Zusatz von Sprit und Konservierungsmitteln (Salicylsäure) erfahren.

Viele sog. Façonweine sind Kunstprodukte, welche durch Vermischen von Wasser, Zucker, Sprit, Glycerin, Essenzen usw., zuweilen sogar unter Zuhilfenahme von etwas echtem Wein hergestellt werden.

Bedauerlich ist es, daß die sog. süßen Medizinalweine manchmal weiter gar nichts sind als Weine der 3. Klasse oder sog. Façonweine.

Über die gemäß § 3<sup>3</sup> des Weingesetzes erlaubten, unter Zuhilfenahme von Rosinen und eingedickten Moststoffen hergestellten Façon-Dessertweine siehe S. 590.

Die Untersuchung der Süßweine ist dieselbe wie die der gewöhnlichen Weine; einige abweichende Methoden (Extrakt, Glycerin, Phosphorsäure) sind dort behandelt.

#### Die Untersuchung des Mostes.

Süße, nicht angegorene Moste werden in der Regel nur auf ihren Zucker und Säuregehalt untersucht. Über den Zuckergehalt derselben unterrichtet man sich durch Spindelung der filtrierten Moste mit der sog. Mostwage bei 15° C.; in Deutschland ist allgemein die Oechslesche Wage in Gebrauch. Diese gibt an, um wieviel 1 Liter Most schwerer ist als 1 Liter Wasser bei der gleichen Temperatur. Zeigt die Mostwage die Zahl 74, so heißt das: 1 Liter dieses Mostes wiegt 74 g mehr als 1 Liter Wasser, das spezifische Gewicht des Mostes beträgt 1.074, der Most wiegt 74°.

Grade Oechsle	% Zucker	Grade Oechsle	% Zucker	Grade Oechsle	% Zucker	Grade Oechsle	% Zucker
40	8.2	61	12.9	81	17.1	101	20.9
41	8.4	62	13.1	82	17.4	102	21.0
42	8.7	63	13.4	83	17.6	103	21.2
43	8.9	64	13.6	84	17.8	104	21.4
44	9.2	65	13.8	85	18.0	105	21.5
45	9.4	66	14.0	86	18.2	106	21.7
46	9.6	67	14.3	87	18.4	107	21.9
47	9.8	68	14.5	88	18.6	108	22.0
48	10.1	69	14.7	89	18.8	109	22.2
49	10.3	70	14.9	90	19.0	110	22.3
50	10.5	71	15.1	91	19.2	111	22.5
51	10.7	72	15.3	92	19.4	112	22.6
52	10.9	73	15.5	93	19.5	113	22.8
53	11.2	74	15.7	94	19.7	114	22.9
54	11.4	75	15.9	95	19.9	115	23.1
55	11.6	76	16.1	96	20.0	116	23.3
56	11.8	77	16.3	97	20.2	117	23.4
57	12.0	78	16.5	98	20.4	118	23.6
58	12.3	79	16.7	99	20.5	119	23.7
59	12.5	80	16.9	100	20.7	120	23.9
60	12.7						

Beträgt die Temperatur des Mostes beim Wiegen nicht genau 15° C., so sind für jeden Grad unter 15° C. 0.2° Oechsle abzuziehen, für jeden Grad über 15° C. sind 0.2° Oechsle zuzuzählen, weil die Flüssigkeit unter 15° C. eben konzentrierter, über 15° C. aber weniger konzentriert ist.

Aus dem Mostgewichte, den Graden Oechsle, erfährt man den Zucker-gehalt mit Hilfe der Tabelle S. 597.

Ferner kann man aus den Oechslegraden auf den Alkoholgehalt des Mostes nach seiner Vergärung schließen. Da aus 2<sup>0/10</sup> Zucker annähernd 1 Gewichtsproz. Alkohol entsteht, dividiert man den Zucker-gehalt des Mostes durch 2, um die Gewichtsprozente Alkohol des entstehenden Weines zu finden.

Man erhält auch den annähernden zukünftigen Alkoholgehalt des Weines, wenn man die Oechslegrade durch 10 dividiert.

Der Säuregehalt des Mostes wird titrimetrisch bestimmt. Siehe weiter unten.

Die Kommission zur Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik hat folgende Methoden für die Untersuchung der Moste vereinbart.<sup>1</sup>

**1. Spezifisches Gewicht.** In Rücksicht auf die Verwertung des spezifischen Gewichtes für eine indirekte Trockensubstanzbestimmung, sowie in Hinweis auf den Umstand, daß 1 Grad Oechsle schon annähernd  $\frac{1}{4}$ <sup>0/10</sup> Trockensubstanz entspricht, sind die spezifischen Gewichte mit möglichster Sicherheit bis zur 4. Dezimalstelle zu bestimmen. Die Bestimmung kann entweder pyknometrisch oder unter Verwendung von geeigneten, mit genügend großen Intervallen versehenen Spindeln bei 15° C. geschehen.

**2. Angegorene Moste.** Bei angegorenen Mosten wird der Alkohol wie bei Wein auf das genaueste bestimmt und die Berechnung der ursprünglichen Oechsle-Grade bzw. des spezifischen Gewichtes dann wie folgt vorgenommen.

a) Von dem direkt gefundenen spezifischen Gewichte des Mostes wird das spezifische Gewicht des auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Destillates in Abzug gebracht. Diese Differenz ergibt nach Addition von 1 das für die Berechnung der Trockensubstanz erforderliche spezifische Gewicht.

Beispiel: Direkt gefundenes spez. Gew. des Mostes = 1.0804  
Spez. Gew. des Destillates . . . . . = 0.9982  
0.0822 + 1.

Das spez. Gew. für die Berechnung der  
Trockensubstanz . . . . . = 1.0822.

b) Zu den direkt gefundenen Oechsle-Graden des angegorenen Mostes wird das Zehnfache der gefundenen Gramme Alkohol in 100 cem Most hinzugezählt.

Beispiel: Direkt gefundene Oechsle-Grade 80.4  
Alkohol gefunden 0.94 × 10 . . . 9.4  
Ursprüngliche Oechsle-Grade 89.8.

<sup>1</sup> Protokoll der kommissarischen Beratungen in Neustadt a. H. am 6. Aug. 1893.

Diese Berechnung gründet sich auf folgende Tatsachen:

Das spezifische Gewicht eines angegorenen Mostes ist dem ursprünglichen Moste gegenüber vermindert

1. durch den bereits gebildeten Alkohol;
2. durch das Verschwinden der diesem Alkohol entsprechenden Zuckermenge.

Dem Einflusse des Alkohols ist durch die Ermittlung des spez. Gew. des entgeisteten Mostes Rechnung getragen. Siehe Beispiel zu a). Die durch das Verschwinden von Zucker eintretende Verminderung des spez. Gewichtes beträgt für je 1 g Zucker in 100 ccm Most 3.75° Oechsle. Aus je 1 g Zucker entsteht

nach Pasteur 0.485 g Alkohol; demnach würde für 1 g Alkohol  $\frac{3.75}{0.485} = 7.73^\circ$

Oechsle in Rechnung zu bringen sein.

Für obiges Beispiel würde sich die Berechnung wie folgt gestalten.

$$\begin{aligned} \text{Oechsle-Grade des entgeisteten Mostes (siehe a)} &= 82.20 \\ \text{hierzu } 0.94 \times 7.73 &= 7.27 \\ &= 89.47. \end{aligned}$$

Da aber bei der Vergärung nicht nur der Zucker verschwindet, sondern auch gleichzeitig geringe Mengen anderer Stoffe aus dem Moste ausgeschieden werden, so liefert diese Berechnungsweise noch zu niedere Werte; das oben angegebene Berechnungsverfahren dagegen, nach welchem zu den direkt gefundenen Oechsle-Graden das Zehnfache der ermittelten Gramme Alkohol in 100 ccm zugezählt wird, ergibt etwas höhere und mit der Erfahrung im Einklange stehende Werte.

Auf alle Fälle sind die direkten und die korrigierten Mostgewichte nebeneinander anzugeben. Beträgt die Menge des bereits gebildeten Alkohols mehr als 2.5 g in 100 ccm Most, so dürfen die auf das ursprüngliche spezifische Gewicht berechneten Mostgewichte nur zur Ermittlung der Maximal- und Minimalwerte, nicht aber zur Berechnung der Trockensubstanz, des Nichtzuckers usw. herangezogen werden.

**3. Trockensubstanz.** Von einer direkten Trockensubstanzbestimmung im Moste ist in der Regel abzusehen, da sich bei den überhaupt an-

Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most
50 <sup>1</sup>	13.13	66	17.34	81	21.32	96	25.31
51	13.39	67	17.61	82	21.58	97	25.58
52	13.66	68	17.87	83	21.85	98	25.85
53	13.92	69	18.14	84	22.11	99	26.11
54	14.18	70	18.40	85	22.38	100	26.38
55	14.44	71	18.66	86	22.65	101	26.65
56	14.71	72	18.93	87	22.91	102	26.92
57	14.97	73	19.19	88	23.18	103	27.18
58	15.23	74	19.46	89	23.44	104	27.45
59	15.50	75	19.72	90	23.71	105	27.72
60	15.76	76	19.99	91	23.98	106	27.99
61	16.02	77	20.25	92	24.24	107	28.22
62	16.29	78	20.52	93	24.51	108	28.48
63	16.55	79	20.78	94	24.78	109	28.75
64	16.82	80	21.05	95	25.05	110	29.02
65	17.08						

<sup>1</sup> = spez. Gew. 1.050.

wendbaren mittleren und höheren Temperaturen eine Gewichtskonstanz nicht oder nur sehr schwer erreichen läßt. Die Trockensubstanzberechnungen aus dem spezifischen Gewichte des Mostes sind unter Anwendung vorstehender Tabelle von A. Halenke und W. Möslinger vorzunehmen.

**4. Zucker.** Derselbe wird nach dem Verfahren von Meißl unter Benutzung von dessen Tabellen für Invertzucker bestimmt.

50 ccm Most werden im 100 ccm-Kölbchen mit 5—10 ccm Bleiessig (vollständige Fällung!) und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, sodann filtriert. 25 ccm des Filtrates pipettiert man in einen 500 ccm-Kolben, fällt das überschüssige Blei mit phosphorsaurem Natron und füllt mit Wasser auf 500 ccm auf. Man läßt absitzen, filtriert von der überstehenden Flüssigkeit ab und bestimmt in je 25 ccm den Invertzucker nach Meißl.

Man entnimmt der Tabelle IV am Schlusse des Buches die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker und rechnet auf 100 ccm Most um.

**5. Polarisation.** 30 ccm Most werden mit Bleiessig (nach Bedarf; 4—6 ccm) gefällt, auf 66 ccm mit Wasser aufgefüllt und filtriert. 33 ccm des Filtrates werden mit 3 ccm kohlensaurem Natron gefällt, filtriert, das Filtrat mit einem Tropfen Eisessig angesäuert und im 200 mm-Rohre polarisiert. Die gefundene Drehung wird wegen der Verdünnung mit 2 und dann noch mit  $\frac{6}{5}$  multipliziert. *2/1*

Um auf event. geschehenen Zusatz von Rohrzucker zu prüfen, invertiert man 25 ccm der zur direkten Polarisation verwendeten Flüssigkeit mit 1.6 ccm HCl (1.19) nach der Zollinversionsvorschrift und polarisiert nochmals. Siehe bei „Wein“.

**6. Bestimmung der Dextrose und Lävulose.** Die absoluten Mengen Dextrose und Lävulose werden nach folgenden, auf die Untersuchungen von O. Gubbe (Berl. Ber. 1885. 18, 2207) und H. Ost (das. 1891. 24, 1636) gestützten Formeln berechnet.

$$l = \frac{0.525 \cdot s + \alpha}{1.48}$$

$l$  = Gramme Lävulose in 100 ccm Most,  
 $d$  = „ Dextrose „ „ „  
 $s$  = „ Gesamtzucker „ „ „  
 $\alpha$  = Grade Linksdrehung des Mostes im 100 mm-Rohre,  
 $[\alpha] D^{15}$  für Dextrose = + 52.50,  
 $[\alpha] D^{15}$  für Lävulose = - 95.50.

Vergl. S. 448; ferner M. Barth, Forschungsber. 1896. 3, 27 (Einfluß der Temperatur bei der Polarisation); das. 1897. 4, 282.

**7. Freie Säure, Gesamtsäure.** Wie bei „Wein“.

**8. Gesamtweinsäure und freie Weinsäure.** Siehe bei „Wein“.

**9. Weinstein.** Wie bei „Wein“.

**10. Asche.** Dieselbe wird in 25 ccm Most nach dem Auslaugungsverfahren bestimmt. (Geräumige Platinschale!)

**11. Phosphorsäure.** 50 ccm Most werden in einem mit Wattepfropf lose bedeckten Glaskölbchen bis zur vollendeten freiwilligen Gärung

beiseite gestellt. Der Gesamthalt des Kölbchens wird dann (ohne Filtration) in eine geräumige Platinschale gegeben, mit etwas Wasser nachgespült und wie bei „Wein“ weiter behandelt.

12. **Konservierungsmittel.** Siehe bei „Fleisch“ und „Milch“

13. **Künstliche Süßstoffe.** Siehe dieses Kapitel, S. 435.

### Die Untersuchung des Weines.<sup>1</sup>

A. Vorschriften für die Entnahme und Bezeichnung, für das Aufbewahren und Einsenden von Wein zum Zwecke der chemischen Untersuchung.

1. Von jedem Weine, welcher einer chemischen Untersuchung unterworfen werden soll, ist eine Probe von mindestens  $1\frac{1}{2}$  Liter zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (siehe Nr. 5). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Jede Flasche ist mit einem das unbefugte Öffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität notwendigen Vermerke angegeben sind. Außerdem ist gesondert anzugeben: die Größe und der Füllungsgrad der Fässer<sup>2</sup> und die äußere Beschaffenheit des Weines; insbesondere ist zu bemerken, wie weit etwa Kahmbildung eingetreten ist.

4. Die Proben sind sofort nach der Entnahme an die Untersuchungsstelle zu befördern; ist eine alsbaldige Absendung nicht ausführbar, so sind die Flaschen an einem vor Sonnenlicht geschützten, kühlen Orte liegend aufzubewahren. Bei Jungweinen ist wegen ihrer leichten Veränderlichkeit auf besonders schnelle Beförderung Bedacht zu nehmen.<sup>3</sup>

5. Zum Zwecke der Beurteilung der Weine sind die Prüfungen und Bestimmungen in der Regel auf folgende Eigenschaften und Bestandteile jeder Weinprobe zu erstrecken:

1. Spezifisches Gewicht, 2. Alkohol, 3. Extrakt, 4. Mineralbestandteile, 5. Schwefelsäure bei Rotweinen, 6. Freie Säuren (Gesamtsäure),

<sup>1</sup> Nach dem Beschlusse des Bundesrates vom 29. Juni 1901 zur Ausführung des Gesetzes, betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901. — <sup>2</sup> In nur teilweise gefüllten Fässern können sich Mikroorganismen angesiedelt haben (Kahm-, Essigpilz), welche die Zusammensetzung des Weines beeinflussen. — <sup>3</sup> Die Vorschriften 1—4 beziehen sich auf die Entnahme von Proben für gerichtliche Untersuchungen; für gewöhnliche Untersuchungen genügt 1 Flasche (=  $\frac{3}{4}$  Liter). Für gerichtliche Untersuchungen dürfen nur amtlich geeichte Meßgeräte Verwendung finden.

7. Flüchtige Säuren, 8. Nichtflüchtige Säuren, 9. Glycerin, 10. Zucker, 11. Polarisation, 12. Unreinen Stärkezucker, qualitativ, 13. Fremde Farbstoffe bei Rotweinen.

Unter besonderen Verhältnissen sind die Prüfungen und Bestimmungen noch auf nachbezeichnete Bestandteile auszudehnen:

14. Gesamtweinsteinsäure, freie Weinsteinsäure, Weinstein und an alkalische Erden gebundene Weinsteinsäure, 15. Schwefelsäure bei Weißweinen, 16. schweflige Säuren, 17. Saccharin, 18. Salicylsäure, qualitativ, 19. Gummi und Dextrin, qualitativ, 20. Gerbstoff, 21. Chlor, 22. Phosphorsäure, 23. Salpetersäure, qualitativ, 24. Baryum, 25. Strontium, 26. Kupfer.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der angegebenen Reihenfolge aufzuführen. Bei dem Nachweise und der Bestimmung solcher Weinbestandteile, welche hier nicht aufgeführt sind, ist stets das angewandte Untersuchungsverfahren anzugeben.

6. Als Normaltemperatur wird die Temperatur von 15° C. festgesetzt; mithin sind alle im folgenden vorgeschriebenen Abmessungen des Weines bei dieser Temperatur vorzunehmen und sind die Ergebnisse hierauf zu beziehen. Trübe Weine sind vor der Untersuchung zu filtrieren; liegt ihre Temperatur unter 15° C., so sind sie vor dem Filtrieren mit den ungelösten Teilen auf 15° C. zu erwärmen und umzuschütteln.<sup>1</sup>

7. Die Mengen der Weinbestandteile werden in der Weise ausgedrückt, daß angegeben wird, wieviel Gramm des gesuchten Stoffes in 100 ccm Wein von 15° C. gefunden worden sind.

#### B. Ausführung der Untersuchungen.

**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 Weines nicht ändert (Braunwerden, Schwarzwerden des Weines). Ist der Wein trübe, so gibt man eine Portion des Weines in ein Spitzglas, läßt ruhig absitzen und unterwirft den Bodensatz der mikroskopischen Prüfung; auch kann man den Wein filtrieren.

Weinproben in halbgefüllten Flaschen, welche eine weiße Kahlhaut zeigen, sind als verdorben anzusehen bzw. nur in gewisser Richtung

<sup>1</sup> Es ist zu beachten, daß Flaschenweine oft erhebliche Mengen Extraktivstoff, besonders Weinstein, abscheiden, welche durch Erwärmen auf 15° und Umschütteln nicht immer wieder gelöst werden. Vergl. C. Amthor, Z. U. N. 1898. I, 809.

zur Analyse verwendbar, da eine teilweise Zersetzung von Weinbestandteilen durch den Kahmpilz nicht ausgeschlossen ist.

c) Geschmack und Geruch. Prüfung auf erhebliche Mengen unvergorenen Zuckers, Hefegeschmack, Faßgeschmack, Essig-, Milchsäurestich, auf abnorm bitteren Geschmack, Böckern usw.

Im folgenden sind die vom Bundesrate vorgeschriebenen Bestimmungen (1—26) durch Ausführungszeichen kenntlich gemacht.

### 1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

„Das spezifische Gewicht des Weines wird mit Hilfe des Pyknometers bestimmt.<sup>1</sup>

Als Pyknometer ist ein durch einen Glasstopfen verschließbares oder mit becherförmigem Aufsätze für Korkverschluß versehenes Fläschchen von etwa 50 ccm Inhalt mit einem etwa 6 cm langen, ungefähr in der Mitte mit einer eingeritzten Marke versehenen Halse von nicht mehr als 6 mm lichter Weite anzuwenden.<sup>2</sup>

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande leer gewogen, nachdem es  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wagenkasten gestanden hat. Dann wird es gegebenenfalls mit Hilfe eines fein ausgezogenen Glockentrichtlers bis über die Marke mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein Wasserbad von 15° C. gestellt. Nach halbstündigem Stehen in dem Wasserbade wird das Pyknometer herausgehoben, wobei man nur den oberen leeren Teil des Halses anfaßt, und die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt. Letzteres geschieht durch Eintauchen kleiner Stäbchen oder Streifen aus Filtrierpapier, welche das über der Marke stehende Wasser aufsaugen. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halse des Pyknometers eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit in dem Pyknometerhalse am besten in der Weise ein, daß bei durchfallendem Lichte der schwarze Rand der gekrümmten Oberfläche die Pyknometermarke eben berührt. Nachdem man den inneren Hals des Pyknometers mit Stäbchen aus Filtrierpapier gereinigt hat, setzt man den Stopfen auf, trocknet das Pyknometer äußerlich ab, stellt es  $\frac{1}{2}$  Stunde in den Wagenkasten und wägt. Die Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers ist dreimal auszuführen und aus den drei Wägungen das Mittel zu nehmen.

Nachdem man das Pyknometer entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Weine ausgespült hat, füllt man es mit dem Weine und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers; besonders ist darauf zu achten, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Die Berechnung des spezifischen Gewichtes geschieht nach folgender Formel:

Bedeutet:

a das Gewicht des leeren Pyknometers,

b das Gewicht des bis zur Marke mit Wasser gefüllten Pyknometers,

c das Gewicht des bis zur Marke mit Wein gefüllten Pyknometers,

so ist das spezifische Gewicht  $s$  des Weines bei 15° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

$$s = \frac{c - a}{b - a} = \frac{49,1344 - 49,8968}{68,4846 - 49,8968} = 0,98485$$

<sup>1</sup> Bei nichtgerichtlichen Untersuchungen kann man das spezifische Gewicht mit gleicher Genauigkeit mittels der Westfalschen Wago ermitteln. — <sup>2</sup> Die Reichshauerschen Pyknometer sind genauer. Siehe auch: Fr. Bolm, Z. U. N. 1900. 3, 667.

*Andere Methode zur Bestimmung des spez. Gew.:*  
 Pyknometer + Füllst. bei 15° (d. f. + 3 Min. abg. (abgef. diff.)) = 49,1344  
 Pyknometer + Wasser bei derselben Temperatur = 49,8968  
 49,1344 : 49,8968 = 0,98485

Der Nenner dieses Ausdruckes, das Gewicht des Wasserinhaltes des Pyknometers ist bei allen Bestimmungen mit demselben Pyknometer gleich; wenn das Pyknometer indes längere Zeit in Gebrauch gewesen ist, müssen die Gewichte des leeren und des mit Wasser gefüllten Pyknometers von neuem bestimmt werden, da sich diese Gewichte mit der Zeit nicht unerheblich ändern können.

Anmerkung: Die Berechnung wird wesentlich erleichtert, wenn man ein Pyknometer anwendet, welches bis zur Marke genau 50 g Wasser faßt. Das Auswägen des Pyknometers geschieht in folgender Weise: Man bestimmt das Gewicht des Pyknometers in leerem, reinem und trockenem Zustande, wägt dann genau 50 g Wasser ein, stellt das Pyknometer 1 Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und ritzt an der Oberfläche der Flüssigkeit im Pyknometerhalse eine Marke ein. Das Auswägen des Pyknometers muß stets von dem Chemiker selbst ausgeführt werden. Bei Anwendung eines genau 50 g Wasser fassenden Pyknometers ist in der oben gegebenen Formel

$$b - a = 50 \quad \text{und} \quad s = 0.02 (c - a).''$$

Vor der Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist die Kohlensäure durch Schütteln aus dem Weine zu entfernen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes darf nur im klaren, event. filtrierten Weine vorgenommen werden.<sup>1</sup>

## 2. Bestimmung des Alkohols.

„Der zum Zwecke der Bestimmung des spezifischen Gewichtes (Nr. 1) im Pyknometer enthaltene Wein<sup>2</sup> wird in einen Destillierkolben von 140—200 ccm Inhalt übergeführt und das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nachgespült. Man gibt zur Verhinderung etwaigen Schäumens ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebigschen Kühler; als Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit 1/2 Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° C. zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das spezifische Gewicht des Destillates in der unter Nr. 1 angegebenen Weise. Die diesem spezifischen Gewichte entsprechenden Gramme Alkohol in 100 ccm Wein werden aus der zweiten Spalte der Alkoholtafel nach Windisch (Tab. XIII) entnommen.

Anmerkung: Bei der Untersuchung von Verschnittwein ist der Alkohol in Volumprozenten nach Maßgabe der dritten Spalte derselben Tafel anzugeben.“

Ein Zusatz von Alkali vor dem Destillieren zur Bindung von flüchtigen Säuren ist in der Regel nicht nötig, da die im normalen Weine

<sup>1</sup> Flaschenweine, auf deren Oberfläche sich eine Kahlhaut findet, sind als verdorben anzusehen und nicht oder nur in bestimmter Richtung zu untersuchen. <sup>2</sup> bzw. 50 ccm bei 15° C. mittels geeichter Pipette abgemessenen Weines.

enthaltenen geringen Mengen keinen merklichen Einfluß auf das spezifische Gewicht des Destillates ausüben.

Siehe indessen: C. Amthor, Z. U. N. 1898. 1, 811.

Einfacher ist es, von 100 ccm Wein etwa  $\frac{3}{4}$  in ein geeichtes Meßkölbchen überzudestillieren, bei 15° auf 100 ccm aufzufüllen und das spezifische Gewicht des Destillates mittels Pyknometers zu ermitteln.

### 3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen). *f. r. 654!*

„Unter Extrakt (Gesamtgehalt an Extraktstoffen) im Sinne der Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 sind die ursprünglich gelöst gewesenen Bestandteile des entgeisteten und entwässerten ausgegorenen Weines zu verstehen.“

Da das für die Bestimmung des Extraktgehaltes zu wählende Verfahren sich nach der Extraktmenge richtet, so berechnet man zunächst den Wert von  $x$  aus nachstehender Formel:

$$x = 1 + s - s_1.$$

Hierbei bedeutet

- $s$  das spezifische Gewicht des Weines (nach Nr. 1 bestimmt),
- $s_1$  das spezifische Gewicht des alkoholischen, auf das ursprüngliche Maß aufgefüllten Destillates des Weines (nach Nr. 2 bestimmt).

Die dem Werte von  $x$  nach Maßgabe der Tafel ~~XIII~~ <sup>XV</sup> entsprechende Zahl  $E$  wird aus der zweiten Spalte dieser Tafel entnommen. *f. r. 850.*

a) Ist  $E$  nicht größer als 3, so wird die endgültige Bestimmung des Extraktes in folgender Weise ausgeführt. Man setzt eine gewogene Platinschale von etwa 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf ein Wasserbad mit lebhaft kochendem Wasser und läßt aus einer Pipette 50 ccm Wein von 15° C. in dieselbe fließen. Sobald der Wein bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft ist, setzt man die Schale mit dem Rückstande  $2\frac{1}{2}$  Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt. *3. 2. 2906.*

b) Ist  $E$  größer als 3, aber kleiner als 4, so läßt man aus einer Bürette in die beschriebene Platinschale eine so berechnete Menge Wein fließen, daß nicht mehr als 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen, und verfährt weiter, wie unter Nr. 3a angegeben. *12606!!*

Berechnung zu a) und b): Wurden aus  $a$  Kubikzentimetern Wein  $b$  Gramm Extrakt erhalten, so sind enthalten:

$$x = 100 \frac{b}{a} \text{ Gramm Extrakt in 100 ccm Wein.}$$

c) Ist  $E$  gleich 4 oder größer als 4, so gibt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Maßgabe der Bekanntmachung

vom 2. Juli 1901 zu beurteilen und demgemäß den Extraktgehalt des vergorenen Weines (siehe Nr. 3 Abs. 1) zu ermitteln, sind die bei der Zuckerbestimmung (vergl. Nr. 10) gefundenen Zahlen zu Hilfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0.1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach Nr. 3a, 3b oder 3c gefundenen Extraktzahl abzuziehen. Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalte des vergorenen Weines."

Nach W. Möslinger<sup>1</sup> werden 50 ccm Wein von 15° C. in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtigem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Min. in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fließt, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, daß alle Teile des Schaleninhaltes durch den noch herumfließenden Anteil immer aufs neue benetzt werden, bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fließenden Tropfen vereinigen läßt und beim Erkalten der Schale so gut wie ganz unbeweglich wird. Alsdann wird die Schale außen abgetrocknet und in die Zelle eines besonders eingerichteten Trockenschrankes (mit kleinen Einzelzellen von etwa 10 cm Tiefe, 10 cm Breite und 5 cm Höhe. Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 414) verbracht, dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet. Nach 2 $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muß und die Zelle schlechterdings nicht geöffnet worden sein darf, wird die Schale so rasch als möglich mit Deckel-, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt, herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsikkator sofort gewogen.

Vergl. C. Amthor, Z. U. N. 1898. 1, 811 u. 812 (Einfluß des Essigstiches und des Barometerstandes). — Fr. Bolm, das. 1900. 3, 669.

Es empfiehlt sich, bei Süßweinen (wo keine direkte Extraktbestimmung ausgeführt wird) zur Kontrolle des rechnerisch gefundenen Extraktwertes das spezifische Gewicht des entgeisteten (auf etwa  $\frac{1}{3}$  eingeeengten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten) Weines direkt zu bestimmen.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 35. <sup>XV</sup>

Bezüglich der Extraktabelle sei bemerkt, daß die Tabelle <sup>XII</sup> am Schlusse dieses Buches die offiziell vorgeschriebene ist, daß jedoch die von A. Halenke und W. Möslinger durch direkte Extraktbestimmungen im Moste (Trocknungen im Vakuum über Schwefelsäure) ermittelte Tabelle für den Extraktgehalt (siehe S. 599) bei Süßweinen dem wahren Extrakte näher kommende Zahlen liefert, als die aus dem spezifischen Gewichte von Rohrzuckerlösungen abgeleitete Tabelle von K. Windisch, welche erheblich zu niedere Werte liefert.

Vergl. M. Barth, Ber. üb. d. 16. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Landshut 1897, 2; Forschungsber. 1897. 4, 282.

<sup>1</sup> Forschungsber. 1896. 3, 286.

*Bestimmung v. Extrakt: Mineralbestandteile f. 1. 6. 56.  
bei Rotweinen empfiehlt sich 10% Extrakt 14. Mineralbestandteile.*

Die Halenke-Möslingersche Extrakttable ist von W. Fresenius erweitert und findet sich in dessen Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines. Wiesbaden 1898.

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

„Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird der nach Nr. 3a oder 3b erhaltene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale hin- und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wäßrigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringem Aschengehalte in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiß geworden ist, gießt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft dieselbe zur Trockne, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

*in 100 ccm Wein 0,13 g  
100 ccm 0,16 g (Asche)*

*Exsikkator  
Platinschale*

*Exsikkator  
P. 6811*

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.“

Da sehr zuckerreiche Weine sich beim Veraschen stark aufblähen und leicht über den Schalenrand steigen, ist es zu empfehlen, 50 ccm solcher Weine zu entgeisten, mit einer Spur Hefe zu versetzen, vergären zu lassen und dann erst die Flüssigkeit mit der Hefe wie oben zu veraschen.

Bei direkter Veraschung ohne Auslaugen der Kohle können leicht erhebliche Verluste an Alkalien entstehen, da das aus den organischen Salzen entstandene kohlen saure Alkali durch Einwirkung von glühender Kohle teilweise zu metallischen Kalium reduziert wird, welches sich verflüchtigt, andererseits bei zu starkem Glühen Alkalisalze sich auch direkt verflüchtigen können. Phosphor, Schwefel und Chlor können sich ebenfalls bei starkem Glühen verflüchtigen.

Vergl. M. Barth, Forschungsber. 1894. I, 166; ferner Fr. Bolm, Z. U. N. 1900. 3, 671.

In vielen Fällen genügt es, statt des Auslaugens der Kohle das Glühen zu unterbrechen und die Kohle mit wenig Wasser zu befeuchten.

Über die Bestimmung der Alkalinität der Asche siehe unter 14, S. 632 und S. 373.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen.

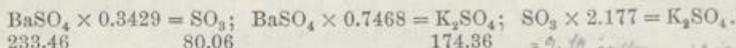
*Bestimmung v. Schwefelsäure in Rotweinen  
1. 6. 35*

„50 ccm Wein werden in einem Becherglase mit Salzsäure angesäuert und auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Kochen erhitzt; dann fügt man heiße Chlorbaryumlösung (1 T. kristallisiertes Chlorbaryum in 10 T. destilliertem Wasser gelöst) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man läßt den Niederschlag absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Chlorbaryumlösung zu der über dem Niederschlage stehen-

*10 T. destilliertem Wasser  
gelöst*

den klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, läßt dasselbe 6 Stdn. in der Wärme stehen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heißem Wasser aus, indem man jedesmal absetzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt, bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht so lange mit heißem Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht und geglüht. Hierauf befeuchtet man den Tiegelinhalt mit wenig Schwefelsäure, raucht letztere ab, glüht schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.“

*Reinigung des  
BaSO<sub>4</sub>-Niederschlags  
in Rotweinen?  
regulär vorkommt !!*



*= 9.10% an der Masse des Weines*

Nach W. Fresenius<sup>1</sup> läßt sich der BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag leichter klar abfiltrieren, wenn man vor der Fällung einige Tropfen Chlorammonium zusetzt.

Da der BaSO<sub>4</sub>-Niederschlag meist kleine Mengen BaCl<sub>2</sub> mit sich reißt, die auch durch das Auswaschen nicht völlig entfernt werden, würde durch das Abrauchen des Niederschlages mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus dem BaCl<sub>2</sub> auch BaSO<sub>4</sub> entstehen.

Beim Verbrennen des Niederschlages mit dem Filter kann ein Teil BaSO<sub>4</sub> durch Kohle zu BaS reduziert werden, beim Glühen kleiner Niederschlagsmengen an der Luft wird jedoch BaSO<sub>4</sub> zurückgebildet. Größere Mengen BaSO<sub>4</sub> sollen nicht mit dem Filter verbrannt werden.

BaSO<sub>4</sub>-Niederschläge aus Rotwein enthalten oft Farbstoffe und andere Salze. Zu ihrer Reinigung wird der geglühte Niederschlag mit etwas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> geschmolzen, die Schmelze in H<sub>2</sub>O gelöst, der Rückstand abfiltriert und ausgewaschen, die alkalische Lösung mit HCl angesäuert, zur Verjagung der Salpetersäure abgedampft, mit HCl aufgenommen und mit BaCl<sub>2</sub> gefällt.

M. Ripper (Zschr. prakt. Chem. 1892, 46, 427) behandelt das geglühte BaSO<sub>4</sub> mit Bromwasser (zur Oxydation des BaS) und kocht es dann mit HCl aus.

Bei schleimigen oder stark trüben Weinen ist die vorherige Klärung mit (sulfatfreier) spanischer Erde<sup>2</sup> zu empfehlen.

Kommt es in einem besonderen Falle darauf an, zu untersuchen, ob freie Schwefelsäure oder Kaliumbisulfat vorhanden, so muß der Beweis geliefert werden, daß mehr Schwefelsäure zugegen ist, als sämtliche Basen zur Bildung neutraler Salze erfordern.

Anstatt das Baryumsulfat zu wiegen, kann man auch folgenden Weg einschlagen:<sup>3</sup> Man bereitet sich eine Chlorbaryumlösung, indem man 14 g trocknes kristallisiertes Chlorbaryum (BaCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O) unter Zusatz von 50 ccm HCl vom spez. Gew. 1.10 zum Liter löst. Bei Verwendung von 10 ccm Wein entspricht 1 ccm verbrauchter Chlorbaryumlösung einem Gehalte von 0.1 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 100 ccm; es werden also je 10 ccm Wein mit 1, 1.5, 2 ccm und mehr Chlorbaryumlösung versetzt; man kocht auf, läßt absitzen, filtriert und prüft, ob das Filtrat noch eine Fällung mit BaCl<sub>2</sub> gibt. Wird z. B. das Filtrat der Probe, zu welcher

*20%ig. HCl*

<sup>1</sup> Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, 118. — <sup>2</sup> Von Moritz Amson in Stuttgart zu beziehen. — <sup>3</sup> E. Houdard, Bull. soc. chim. 36, 546; Berl. Ber. 1882, 15, 264.

2 ccm Chlorbaryumlösung zugesetzt waren, durch das Reagens noch getrübt, so ist der Schwefelsäuregehalt des Weines größer als 0.20 g  $K_2SO_4$  (= 0.092 g  $SO_3$ ) in 100 ccm entspricht.

#### 6. Bestimmung der freien Säure (Gesamtsäure). 0,45-1,25%, normal.

„25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heiße Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als  $\frac{1}{4}$  normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von  $\frac{1}{10}$  ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violetterem Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockne Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsäure zu berechnen.“

Da die Weinsäure  $\begin{matrix} CH(OH) - COOH \\ CH(OH) - COOH \end{matrix}$  zweibasisch ist, entspricht

1 Mol KOH =  $\frac{150}{2} = 75$  Mol., 1 ccm Norm.-KOH also 0.075 Weinsäure

Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein 6 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-KOH verbraucht, so enthalten 100 ccm =  $6 \times 0.075 = 0.45$  g freie Weinsäure;  
 $\left( \frac{6 \times 0.075 \times 4}{4} = 0.45 \right)$ . *norm. 1/10 Lauge = 0,0075023.  $\frac{20,24 \times 0,0075023 \times 10}{10} = 0,6072$*

Bei Weißweinen setzt man, um den Neutralitätspunkt annähernd zu erkennen, einige Tropfen Lackmuspapier zu.

Die freien Säuren (Gesamtsäure) des Weines werden, wie bisher üblich, als Weinsäure berechnet, obschon dieselben meist nur sehr wenig oder gar keine freie Weinsäure enthalten.

Es ist praktisch, bei der Herstellung der  $\frac{1}{4}$  Norm.-NaOH von der Weinsäure als Grundlage auszugehen. (A. Halenke u. W. Möslinger.<sup>1</sup>)

Herstellung der Normal-Weinsteinsäurelösung: 18.75 g =  $\frac{1}{4}$  Äquivalent chemisch reine kristallisierte bei 100° getrocknete Weinsteinsäure werden in einem  $\frac{1}{4}$  Liter-Kolben in Wasser gelöst; Auffüllen bei 15° C.

Zur Herstellung der Lauge löst man reine Soda im doppelten Gewichte  $H_2O$ , kocht und setzt so lange Kalkmilch zu, bis eine filtrierte Probe, in verdünnte HCl gegossen, keine  $CO_2$ -Entwicklung mehr zeigt. Man läßt die Flüssigkeit sich klären und zieht sie mittels Hebers in eine Glasflasche ab. Verdünnen mit ausgekochtem Wasser und Einstellen.

Titerstellung. 20 ccm der Weinsäurelösung werden zum Sieden erhitzt und mit NaOH versetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf neutralem Lackmuspapier (Azolitminpapier) eben keinen roten Fleck mehr gibt. Eventuell weiteres Verdünnen der Natronlauge, bis 20 ccm derselben genau 20 ccm Weinsäurelösung neutralisieren. Die so erhaltene Normal-NaOH wird, um  $\frac{1}{4}$  Normal-Lauge zu erhalten, aufs Vierfache mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Nochmalige Kontrolle mit Normal-Weinsteinsäure. — Eventuell Herstellung einer  $\frac{1}{4}$  Normal-Weinsteinsäurelösung. Dieselbe ist nicht besonders haltbar.

Azolitminpapier:<sup>2</sup> 0.2 g feingepulverte Azolitminsäure<sup>3</sup> werden in einer Porzellanschale in 250 ccm siedendheißem Wasser und 1.25 ccm Normal-Alkali

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 278. — <sup>2</sup> Nach A. Halenke u. W. Möslinger, Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 278. — <sup>3</sup> Von Gehe & Co.-Dresden.



Die flüchtigen Säuren werden zur Zeit noch als Essigsäure berechnet.

### Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.

Von Karl Windisch und Theodor Roettgen, Hohenheim.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein nach der amtlichen Anweisung gehen nur dann die gesamten flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Ameisensäure usw.) in die vorgeschriebenen

200 ccm Destillat über, wenn der Gehalt des Weines an ihnen nicht mehr als 0,2 g in 100 ccm beträgt. Es ist nicht zulässig, mehr als 200 ccm (etwa 250 oder 300 ccm) überzudestillieren, weil in den Nachdestillaten merkliche Mengen Milchsäure überdestillieren; bei gesunden Weinen enthält das Nachdestillat meist vorwiegend Milchsäure. Enthält ein Wein erheblich mehr als 0,2 g flüchtige Säure in 100 ccm, so ist der Wein vorher mit der gleichen Raummenge Wasser zu verdünnen, in 50 ccm des verdünnten Weines sind die flüchtigen Säuren zu bestimmen. — Die lichte Weite der Zuleitungsröhre für den Wasserdampf beträgt zweckmäßig 4 mm, der lichte Durchmesser der Dampfausströmungsspitze 1 mm. Die Dampfzuleitungsröhre ist am unteren Ende rechtwinkelig umzubiegen. Das Volumen des zu destillierenden Weines ist unter stetem Einleiten von Wasserdampf auf 25 ccm einzuengen und dann bis zu Ende möglichst genau einzuhalten. Hierauf ist mit Sorgfalt zu achten. Wird das Volumen des Weines durch verdichteten Wasserdampf zu groß, so gehen die flüchtigen Säuren nicht vollständig über; wird der Wein zu stark eingeeengt, so gehen erheblich größere Mengen von Milchsäure in das Destillat. Der Wasserdampf darf nur wenig Ueberdruck haben, da sonst wesentlich größere Mengen Milchsäure überdestillieren. Man bereitet Wasserdampf am besten in kleinen Blechflaschen mit Sicherheitsrohr. Die Zeitdauer der Destillation des Weines während ihres ganzen Dauer überwacht werden muß, sollte sie nicht unnütz ausgedehnt werden. Es wird eine Destillationsdauer von etwa einer halben Stunde empfohlen.

Die Milchsäure ist mit Wasserdämpfen merklich flüchtig, ebenso — vielleicht in noch höherem Grade — ihr Anhydrid (Laktid). Die Weindestillate werden daher regelmäßig Milchsäure und Laktid enthalten. Die Menge der Milchsäure im Destillat (Hydrat wie Laktid) steigt mit dem Milchsäuregehalt des Weines. Durch fortgesetzte Destillation des Weines mit Wasserdampf kann man zuletzt die gesamte Milchsäure in das Destillat überführen. Durch Einschalten eines Glasperlenaufsatzes nach K u n z (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4., S. 673<sup>1</sup>) kann man die Flüchtigkeit der Milchsäure wesentlich vermindern. Bei Benutzung dieses Aufsatzes geht vor allem viel weniger Milchsäurehydrat in das Destillat über; es wird daher weniger flüchtige Säure vorgetauscht. Zur Verhütung von Milchsäureverlusten sollte der Glasperlenaufsatz stets beim Abtreiben der flüchtigen Säuren vor der Milchsäurebestimmung verwendet werden. Es bleibt zu erwägen, ob nicht auch bei der Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein der Glasperlenaufsatz benutzt werden solle. Beim Destillieren mit Wasserdampf wird die Milchsäure nur spurenweise in Ameisensäure und Aldehyd gespalten.

(Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, 22., S. 155.)

Die Ameisensäure reduziert aus Palladiumchlorid 0,294 g Palladium. — W. Möslinger (Z. U. N. 1901, 4, 1120) verweist auf die Waldensche Arbeit über das polarimetrische Verhalten der aktiven Äpfelsäure (Berl. Ber. 1897, 30, 2889), nach welcher sich die an sich schwankende und schwache Drehung

<sup>1</sup> Forschungsber. 1897, 4, 329.

Die flüchtigen Säuren werden zur Zeit noch als Essigsäure berechnet, wengleich neben Essigsäure auch mehr oder weniger größere Mengen anderer flüchtiger Säuren (Ameisensäure, Buttersäure, höhere Fettsäuren, Milchsäure, schweflige Säure) mit den Wasserdämpfen überdestillieren.

Vergl. A. Partheil: Die Milchsäure, ein integrierender Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weines. Z. U. N. 1902. 5, 1053.

Bei stark essigstichigen Weinen enthalten die 200 cem Destillat nicht alle Essigsäure; man prüfe das letzte Destillat mit Lackmuspapier und destilliere eventuell weiter.

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren geschieht in vorstehendem Apparate (Fig. 18) nach B. Landmann. Die lichte Weite der Einströmungsspitze für Wasserdampf soll 1 mm betragen, die Destillation in ca. 50 Minuten beendet sein. (W. Möslinger.<sup>1</sup>)

Zur Beurteilung, ob ein Wein viel oder wenig flüchtige Säure enthält, kann man auch einen aliquoten Teil des alkoholischen Destillates mit 1/10 Norm.-KOH titrieren. Die zur Sättigung der gesamten flüchtigen Säuren des Weines nötige Menge 1/10 Norm.-KOH beträgt gewöhnlich nicht mehr als die doppelte Menge der für das alkoholische Destillat von 100 cem Wein benötigten Menge 1/10 N.-KOH.

Siehe noch: K. Windisch und Th. Roettgen: Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine. Z. U. N. 1905. 9, 70 u. 278.

S. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

„Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Weine, welche als Weinsäure angegeben sind, wird durch Rechnung gefunden.“

Man rechnet die in 100 cem Wein gefundene, als Essigsäure angegebene Menge flüchtiger Säure im Verhältnis der Äquivalente (60 [Essigsäure]: 75 [Weinsäure]) auf Weinsäure um, d. h. multipliziert mit 1.25 und subtrahiert die Menge der flüchtigen Säure von der Menge der Gesamtsäure.

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. Vergl. Z. U. N. 1902. 5, 481. 482.

Sa. Bestimmung der Apfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure.

Für die Bestimmung dieser nichtflüchtigen Säuren sind vielfach Methoden vorgeschlagen worden, die aber zum Teil nicht zuverlässig, zum Teil nicht weiter nachgeprüft sind.

Äpfelsäure: A. Hilger u. H. Ley (Z. U. N. 1899. 2, 795; 1901. 4, 49) verwenden zur Bestimmung der Äpfelsäure die Eigenschaft dieser Säure, Palladiumchlorür zu reduzieren. 1 g Äpfelsäure reduziert aus Palladiumchlorid 0.294 g Palladium. — W. Möslinger (Z. U. N. 1901. 4, 1120) verweist auf die Waldensche Arbeit über das polarimetrische Verhalten der aktiven Äpfelsäure (Berl. Ber. 1897. 30. 2889), nach welcher sich die an sich schwankende und schwache Drehung

*a = Gesamtsäure im 100 cem Wein  
b = flüchtige Säuren im 100 cem, als Essigsäure  
c = der nichtflüchtigen Säuren im 100 cem Wein*

$$\begin{aligned} x &= (a - 1,25 \times b) \\ a &= 0,60720 \\ b &= 0,12744 \\ \hline &0,12744 \\ &\times 1,25 \\ \hline &0,15920 \\ &0,60720 \\ \hline &0,44800 \end{aligned}$$

*1. Bemerk. I.  
p. 53.  
p. 661.*

<sup>1</sup> Forschungsber. 1897. 4, 329.

## Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.

Von Karl Windisch und Theodor Roettgen, Hohenheim.

Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein nach der amtlichen Anweisung gehen nur dann die gesamten flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Ameisensäure usw.) in die vorgeschriebenen

200 ccm Destillat über, wenn der Gehalt des Weines an ihnen nicht mehr als 0,2 g in 100 ccm beträgt. Es ist nicht zulässig, mehr als 200 ccm (etwa 250 oder 300 ccm) überzudestillieren, weil in den Nachdestillaten merkliche Mengen Milchsäure überdestillieren; bei gesunden Weinen enthält das Nachdestillat meist vorwiegend Milchsäure. Enthält ein Wein erheblich mehr als 0,2 g flüchtige Säure in 100 ccm, so ist der Wein vorher mit der gleichen Raummenge Wasser zu verdünnen, in 50 ccm des verdünnten Weines sind die flüchtigen Säuren zu bestimmen. — Die lichte Weite der Zuleitungsröhre für den Wasserdampf beträgt zweckmäßig 4 mm, der lichte Durchmesser der Dampfausströmungsspitze 1 mm. Die Dampfzuleitungsröhre ist am unteren Ende rechtwinkelig umzubiegen. Das Volumen des zu destillierenden Weines ist unter stetem Einleiten von Wasserdampf auf 25 ccm einzuengen und dann bis zu Ende möglichst genau einzuhalten. Hierauf ist mit Sorgfalt zu achten. Wird das Volumen des Weines durch verdichteten Wasserdampf zu groß, so gehen die flüchtigen Säuren nicht vollständig über; wird der Wein zu stark eingeeengt, so gehen erheblich größere Mengen von Milchsäure in das Destillat. Der Wasserdampf darf nur wenig Ueberdruck haben, da sonst wesentlich größere Mengen Milchsäure überdestillieren. Man bereitet Wasserdampf am besten in kleinen Blechflaschen mit Sicherheitsrohr. Die Zeitdauer der Destillation ist ohne merklichen Einfluß auf das Ergebnis. Da die Destillation des Weines während ihres ganzen Dauer überwacht werden muß, sollte sie nicht unnützlich ausgedehnt werden. Es wird eine Destillationsdauer von etwa einer halben Stunde empfohlen.

Die Milchsäure ist mit Wasserdämpfen merklich flüchtig, ebenso — vielleicht in noch höherem Grade — ihr Anhydrid (Laktid). Die Weindestillate werden daher regelmäßig Milchsäure und Laktid enthalten. Die Menge der Milchsäure im Destillat (Hydrat wie Laktid) steigt mit dem Milchsäuregehalt des Weines. Durch fortgesetzte Destillation des Weines mit Wasserdampf kann man zuletzt die gesamte Milchsäure in das Destillat überführen. Durch Einschalten eines Glasperlenaufsatzes nach K u n z („Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, 4., S. 673“) kann man die Flüchtigkeit der Milchsäure wesentlich vermindern. Bei Benutzung dieses Aufsatzes geht vor allem viel weniger Milchsäurehydrat in das Destillat über; es wird daher weniger flüchtige Säure vorgetauscht. Zur Verhütung von Milchsäureverlusten sollte der Glasperlenaufsatz stets beim Abtreiben der flüchtigen Säuren vor der Milchsäurebestimmung verwendet werden. Es bleibt zu erwägen, ob nicht auch bei der Bestimmung der flüchtigen Säure im Wein der Glasperlenaufsatz benutzt werden sollte. Beim Destillieren mit Wasserdampf wird die Milchsäure nur spurenweise in Ameisensäure und Aldehyd gespalten.

(Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, 22., S. 155.)

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf einen Fehler im D. A.-B. V., der hier bei den praktischen Uebungen bemerkt wurde, aufmerksam machen. Bei Acidum carbolicum liquefactum „Gehaltsbestimmung“ heißt es: Es dürfen für 1,0 g verflüssigte Karbolsäure höchstens 16 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 87,8% wasserfreier Karbolsäure entspricht. Richtig muß es heißen: Es dürfen für 25 ccm einer Lösung von genau 1,0 g Karbolsäure zu 1 l Wasser höchstens 16 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 87,8% wasserfreier Karbolsäure entspricht. Denn zieht man diese 16 ccm von 30 ab, so konnte eine 14 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechende Menge Brom mit Phenol in Reaktion treten. 14 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 0,021938 Phenol. Diese Menge ist in 25 ccm der angewandten Phenollösung (1 = 1000) enthalten, in 1 l oder 1,0 g verflüssigter Karbolsäure demnach 0,87752 wasserfreies Phenol.

### Ueber die Anwendung von Hyperol im Laboratorium.

Von Prof. Dr. J. Milbauer - Prag.

Der Verfasser macht darauf aufmerksam, daß das von der Chemischen Fabrik Gedeon Richter in Budapest fabrizierte *Hyperol* (vergl. „Apotheker-Zeitung“ 1911, S. 624) eine vielseitige Verwendung bei analytischen Arbeiten finden kann. Es ist, wie früher erwähnt, eine Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd mit Harnstoff, welche durch Zusatz einer geringen Menge Zitronensäure beständig gemacht ist. Der Verfasser fand in einer Probe: 65,7% Harnstoff, 34% Wasserstoffsuperoxyd, 0,08% Zitronensäure.

Das *Hyperol* ruft in wässrigen Lösungen der chromsauren Salze nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die bekannte blaue Färbung hervor; in alkalischer Lösung oxydiert es die Chromisalze zu Chromaten; Sulfide werden quantitativ in Sulfate verwandelt, Ferrosalze in Ferrisalze. Bei den quantitativen Trennungen der Metallsalze nach J a n n a s c h kann Wasserstoffsuperoxyd unbedenklich durch *Hyperol* ersetzt werden. Sehr zweckmäßig ist die Verwendung von *Hyperol* bei der quantitativen Bestimmung von flüchtigem Schwefel in Brennstoffen nach den Methoden von H e m p e l, G r a e f e u. a., wobei die Stickoxyde durch den vorhandenen Harnstoff zerstört werden. Da das Präparat frei von Schwefelsäure ist, kann man eine und dieselbe Probe volumetrisch und gewichtsanalytisch untersuchen.

der Äpfelsäure bei Gegenwart von Uran in alkalischer Lösung in eine konstante Linksdrehung von beträchtlicher Größe, bis zum 450 fachen Betrage der ursprünglichen Drehung verwandeln läßt. — R. Kunz (Z. U. N. 1903. 6, 728) führt die Äpfelsäure durch Erwärmen mit Natronhydrat bei 120—130° C. in Fumarsäure über, bestimmt diese zuerst zusammen mit der Bernsteinsäure durch Titration, zerstört dann die Fumarsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, bestimmt nun die Bernsteinsäure und bringt diese von der Gesamtmenge der beiden Säuren in Abzug.

*1/1000 d. Alkali  
= 0,007  
Äpfelsäure*

Weitere Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure von R. Kayser (Rep. anal. Chem. 1881. 1, 210), C. Schmitt u. C. Hiepe (Ztschr. anal. Chem. 1882. 21, 539), M. Schneider (Mitt. a. d. pharm. Institute u. d. Labor. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen 1890. 3, 57), C. Micko (Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1892. 30, 151. 287) sind bei K. Windisch: Die chem. Unters. d. Weines, S. 182 beschrieben. Außerdem siehe die Literaturzusammenstellung in K. Windisch: Die chem. Vorgänge beim Werden des Weines, S. 76.

**Bernsteinsäure:** Die in K. Windisch: Die chem. Unters. d. Weines beschriebenen Verfahren von Pasteur (Anal. chim. phys. [3] 1860. 58, 330), J. Macagno (Berl. Ber. 1874. 8, 257), R. Kayser (Rep. anal. Chem. 1881. 1, 210), C. Schmitt u. C. Hiepe (Ztschr. anal. Chem. 1882. 21, 535), sowie A. Rau (Arch. f. Hyg. 1892. 14, 225) sind nicht zuverlässig.

R. Kunz (Z. U. N. 1903. 6, 721) veröffentlicht ein Verfahren, das auf der vollständigen Unlöslichkeit des bernsteinsäuren Baryts in 75 proz. Alkohol, der völligen Zerstörung der gleichzeitig in dem Barytniederschlage befindlichen Weinsäure, Äpfelsäure und Extraktstoffe durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung und in der fast quantitativen Ausziehbarkeit der Bernsteinsäure aus wäßriger Lösung durch reinen Äther beruht.

Weitere Literatur siehe bei K. Windisch: Die chem. Vorgänge beim Werden des Weines, S. 48.

**Citronensäure:** Die älteren Methoden der Bestimmung von Citronensäure von J. Nessler u. M. Barth (Ztschr. anal. Chem. 1882. 21, 62), sowie von A. Klinger u. A. Bujard (Ztschr. angew. Chem. 1891, 514) sind in K. Windisch: Die chem. Unters. d. Weines ausführlich beschrieben.

*mittelmäßig  
abnorm 0,002 g  
Citronensäure*

a) Zum qualitativen Nachweis der Citronensäure werden nach W. Müslinger (Z. U. N. 1899. 2, 105) 50 ccm Wein auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird unter stetem Rühren anfangs tropfenweise, später in dünnem Strahle mit 95 proz. Alkohol versetzt, bis keine weitere Trübung erfolgt (70—80 ccm Alkohol). Man filtriert, verjagt den Alkohol durch Eindampfen und nimmt den Rückstand mit 10 ccm Wasser auf. 5 ccm dieser Flüssigkeit versetzt man mit  $\frac{1}{10}$  seines Volumens (0.5 ccm) Eisessig und fügt tropfenweise eine gesättigte Lösung von Bleiacetat zu. Bei Anwesenheit von Citronensäure entsteht eine Fällung oder Trübung, welche sich in der Wärme auflöst und in der Kälte wieder erscheint. Bei Abwesenheit von Citronensäure entsteht höchstens eine leichte Trübung, die sich beim Erwärmen nicht verringert. Um sich von dieser möglichen Trübung unabhängig zu machen, filtriert man die Flüssigkeit nach Anstellung der Reaktion noch siedendheiß und beobachtet das Entstehen der Fällung im klaren Filtrate bei oder nach dem Erkalten. Etwa vorhandene Weinsäure muß vor der Fällung mit Alkohol durch Zusatz einer berechneten Menge Norm.-Alkali bzw. eines kleinen Überschusses über die gefundene Weinsteinacidität in Weinstein übergeführt werden.

Wenn ein Wein einen die Zahl 0.28 bedeutend überschreitenden Säurerest hat bzw. viel Äpfelsäure enthält, so kann diese bei der Endreaktion (Fällung mit Bleiacetat) Citronensäure vortäuschen. O. Krug (Z. U. N. 1906. 11, 155) behandelt daher 50 ccm Wein in der gleichen Weise wie Müslinger. Hat der Wein aber einen hohen Säurerest z. B. 0.56 ergeben, so wird der nach Müslinger zuletzt erhaltene wäßrige Säureauszug von 10 ccm so verdünnt, daß die

Lösungen in demselben Verhältnisse zueinander stehen, wie der Mindestsäurerest von 0.28 zu dem gefundenen; also in obigem Falle sind 10 ccm auf 20 ccm zu verdünnen.

Entsteht auch jetzt noch ein Niederschlag, so ist das

b) Verfahren von G. Denigès (Rev. chim. analyt. appl. [7], 6, 110; Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 718) anzuwenden; es beruht auf der Überführung der Citronensäure in Acetondikarbonsäure, sowie der Abscheidung der Quecksilberdoppelverbindung dieser Säure.

Freie oder gebundene Citronensäure in wäßriger Lösung wird nachgewiesen, indem man 5 ccm der 1–2% Citronensäure enthaltenden Lösung mit 1 ccm Merkurisulfatlösung<sup>1</sup> zum Kochen erhitzt und sodann mit 1–5 Tropfen einer 2 proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Flüssigkeit wird entfärbt und gibt noch bei Gegenwart von 0.6 mg Citronensäure einen weißen Niederschlag — Pflanzensäfte sind vorher mit Wasser zu verdünnen. — Sind große Mengen Weinsäure neben Citronensäure vorhanden, so erhitzt man 5 ccm der Flüssigkeit mit 1 ccm der Permanganatlösung, bis die Mischung braun geworden ist und einige Gasblasen entwickelt. Nach eingetretener Entfärbung fügt man 1 ccm Merkurisulfatlösung hinzu und kocht nochmals auf.

Zur Prüfung von Wein schüttelt man 10 ccm desselben mit 1–1.5 g Bleisuperoxyd und versetzt mit 2 ccm Merkurisulfatlösung. Man filtriert, erhitzt 5–6 ccm Filtrat zum Sieden und fügt dann tropfenweise (bis zu 10 Tropfen) Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis Entfärbung eingetreten ist. Normale Weine geben nur eine minimale schleierartige Trübung infolge der Gegenwart von Spuren Citronensäure (0.005–0.006 g in 100 ccm), die in dieser Menge zu den nie fehlenden Bestandteilen gehören soll. Bei Gegenwart von 0.01 g in 100 ccm tritt ausgesprochene Trübung ein; bei mehr als 0.04 g entsteht ein flockiger Niederschlag.

Siehe noch: W. Seifert, Ber. d. k. k. Versuchsstat. f. Obst- u. Weinbau in Klosterneuburg 1901, 3; Z. U. N. 1902. 5, 1180. — J. Schindler, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902. 5, 1053; Z. U. N. 1903. 6, 1019 — A. Devarda, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904. 7, 6; Z. U. N. 1904. 8, 624. — L. Robin, Annal. chim. analyt. 1904. 9, 453; Z. U. N. 1906. 11, 42.

Ferner: A. Partheil u. W. Hübner: Beitr. z. Kenntnis des Vorkommens u. d. Bestimmung organ. Säuren im Wein. Arch. Pharm. 1903. 241, 412.

### 8b. Bestimmung der Milchsäure.

Nach W. Möslinger<sup>2</sup> wird aus 50 oder 100 ccm Wein die flüchtige Säure mittels Wasserdampf abgeblasen und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer Porzellanschale mit Barytwasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmuspapier abgesättigt. Nach Zusatz von 5–10 ccm 10 proz. Chlorbaryumlösung wird auf 25 ccm eingedampft und mit einigen Tropfen Barytwasser aufs neue genaue Neutralität hergestellt. Dann fügt man vorsichtig in geringen Mengen unter Umrühren reinsten 95 proz. Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit etwa 70–80 ccm beträgt, und führt den Inhalt der Porzellanschale nunmehr unter Nachspülen mit Alkohol in einen 100 ccm-Kolben über, füllt mit Alkohol auf und filtriert durch ein trocknes Faltenfilter, wobei der Trichter bedeckt zu halten ist. 80 ccm oder mehr des Filtrates werden unter Zusatz von etwas Wasser

<sup>1</sup> Merkurisulfatlösung: 5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser. — <sup>2</sup> Z. U. N. 1901. 4, 1123; ferner Ztschr. öff. Chem. 1903. 9, 371. Verf. zieht das „saure Verfahren“ (Abscheidung der Mineralstoffe durch Weinsäure und Äther) dem „Chlorbaryumverfahren“ vor.

in einer Platinschale verdampft, der Rückstand wird dann vorsichtig verkohlt und — die Asche weiß zu brennen ist überflüssig — seine Alkalität mit  $\frac{1}{2}$  Norm.-Salzsäure bestimmt und in Kubikzentimetern Norm.-Alkali ausgedrückt.

1 ccm Aschenalkalität = 0.090 g Milchsäure oder, wenn diese in Weinsäure umzurechnen ist, = 0.075 g Weinsäure.

Will man vor der Überführung in die Baryumsalze und deren Trennung die Mineralstoffe beseitigen, so versetzt man nach dem Austreiben der flüchtigen Säure den Rückstand in der Schale mit etwas Weinsäure (0.2—0.4 g) und dampft bis auf wenige Kubikzentimeter ein. Man gibt den Rückstand in einen mit Glasstopfen versehenen 50 ccm fassenden graduierten Stehzylinder, spült mit wenigen Tropfen Wasser, bis das Volum der wäßrigen Flüssigkeit etwa 5 ccm beträgt, und dann weiter unter Umschütteln mit kleinen Mengen von 95 proz. Alkohol nach, bis die Flüssigkeit 30 ccm beträgt, dann fügt man zweimal je 10 ccm Äther hinzu, jedesmal kräftig schüttelnd; das Gesamtvolum beträgt nun 50 ccm. Man schüttelt und läßt absitzen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, gießt in eine Porzellanschale ab und spült mit Äther-Alkohol nach. Unter Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit nun zunächst von Äther und Alkohol durch Eindampfen befreit, dann mit Barytwasser neutralisiert und — ohne Zusatz von Chlorbaryum — weiter wie oben verfahren.

Über Fehlerquellen des Verfahrens siehe im Originalberichte (Z. U. N. 1901. 4, 1124), sowie bei R. Kunz (Z. U. N. 1903. 6, 728).

R. Kunz (Z. U. N. 1901. 4, 673) versetzt 200 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit gepulvertem Baryumhydroxyd bis zur alkalischen Reaktion und dampft auf  $\frac{2}{3}$  des Volumens ein. Nach dem Erkalten spült man den Rückstand in einen Meßkolben, füllt auf 200 ccm auf, mischt und filtriert. Von dem Filtrate dampft man 150 ccm bis zum dünnen Sirup ein, nachdem man das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonat übergeführt hat. Zu dem Abdampfrückstand gibt man nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure im Überschuß und bringt Flüssigkeit und Niederschlag quantitativ in einen Schacherlischen Extraktionsapparat (siehe die Beschreibung des Apparates in der Originalarbeit), und extrahiert etwa 18—20 Stdn. mit Äther. Der Ätherauszug wird sodann mit 30 ccm Wasser geschüttelt und der überstehende Äther unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade verjagt. Die wäßrige Lösung wird sodann einer Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, bis alle flüchtigen Säuren übergegangen sind, wozu 600 bis 800 ccm Destillat benötigt werden. Der Destillationsrückstand wird in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein mit überschüssigem gepulvertem Baryumhydroxyd versetzt. Wenn nach nun folgendem 15 Min. langem Erwärmen die



Fig. 19.

alkalische Reaktion bestehen bleibt, leitet man auf dem Wasserbade Kohlensäure ein und engt dann die Flüssigkeit auf 10 ccm ein. Nun spült man den Rückstand samt dem Niederschlage mit 40 ccm Wasser in einen 150 ccm-Meßkolben, füllt unter leichtem Umschwenken mit 95 proz. Alkohol bis zur Marke auf, schüttelt durch und filtriert. Vom Filtrate werden 100 ccm in einer Porzellanschale durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Hitze mit Natriumsulfat gefüllt. Das gefüllte Baryumsulfat wird in üblicher Weise bestimmt; die gefundene Menge entspricht dem Milchsäuregehalte von 100 ccm Wein.

## Neue Methode zur Bestimmung des Glycerins im Wein.

Von C. Béys.

Bei der Bestimmung des Glycerins im Wein erhält man nur schwer übereinstimmende Resultate. Wie Verfasser gefunden hat, liegt dies daran, daß der Kalk oder Baryt, welcher zu dem Zwecke, die Säuren und den Zucker unlöslich zu machen, dem Wein zugesetzt wird, Glycerin in mehr oder minder großer Menge zurückhält, wenn er im Ueberschuß vorhanden ist. Bei folgender Arbeitsweise wird dieser Fehler vermieden.

Man neutralisiert 50 ccm des betreffenden Weines, oder nur 25 ccm, wenn er weniger als 5° Bé zeigt, mit Barytwasser, engt ihn in einer Porzellanschale bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupkonsistenz ein und vermischt den Rückstand mit Sand. Diese Masse erhitzt man bei einer unterhalb 56° liegenden Temperatur mit 40—50 ccm Aceton, filtriert nach dem Erkalten, wiederholt diese Operation mit etwas weniger Aceton so oft bis mindestens 200 ccm Filtrat vorhanden sind, und dampft zwei aliquote Teile desselben, ohne auf den Siedepunkt zu erhitzen, ein. In dem einen Rückstand bestimmt man den Zucker durch Fehlingsche Lösung, den anderen nimmt man in der fünffachen Menge

Wasser auf und setzt soviel pulverisierten Baryt,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , zu, daß dessen Menge 80% des vorhandenen Invertzuckers entspricht. Nach halbstündigem, zeitweiligem Rühren vermischt man die Masse mit etwas Sand und entzieht ihr durch Aceton das Glycerin. Zu diesem Zweck erhitzt man die Masse viermal mit 15 ccm Aceton, ohne den Siedepunkt zu erreichen, filtriert, dampft das Filtrat unterhalb 56° ein, trocknet den Rückstand eine Stunde bei 60—65° und wägt. — Enthält der Wein weniger als 5% Zucker, so kann die erste Extraktion mit Aceton unterbleiben. (Compt. rendus 151, 80—81.)

Kalilauge zu erhalten. — Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Wein nötige Menge  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali bezeichnet man als Esterzahl.

b) Flüchtige Ester. Man destilliert von 100 ccm Wein bei kleiner Flamme etwa 90 ccm in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Marke auf und titriert in 25 ccm die freie flüchtige Säure nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein und 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali. Weitere 25 ccm des Destillates versetzt man mit 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol und 25 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Kalilauge, läßt 2—3 Stunden verschlossen stehen und mißt (wie sub a) den Alkaliüberschuß mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Säure zurück. Die Differenz zwischen den gefundenen, auf 100 ccm Wein berechneten Mengen Alkali in Kubikzentimetern gibt die Esterzahl der flüchtigen Ester.

Die Differenz zwischen der Gesamt-Esterzahl und der Esterzahl der flüchtigen Ester gibt die Esterzahl der nichtflüchtigen Ester.

Vergl. C. Schmitt: Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettskellers, Berlin 1893, 60. Das von C. Schmitt angegebene Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Ester ist nach K. Windisch unbrauchbar. — W. Seifert, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hygiene 1893, 7, 125. — K. Windisch, Die chem. Unters. u. Beur. d. Weines, 197.

### 9. Bestimmung des Glycerins. 19653

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

„Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarz-

Die Thesen, die M. Scholtz-Greißwald über „Einfache und mehrfache Formeln“ veröffentlicht, bewegen sich auf recht schwierige Gebiete. Mir scheint, daß die Kerkulése Hypothese, „daß die Aton

#### Chemische Bilder.

1 Teil Baryumsulfat = 0.7725 Teile Milchsäure.

Nach A. Partheil (Z. U. N. 1902. 5, 1053) geht bei der Destillation im Wasserdampfstrom mit den flüchtigen Säuren auch etwas Milchsäure über. P. verwendet für die Extraktion mit Äther den von ihm für die Bestimmung der Borsäure konstruierten Perforator (Fig. 19). (Lieferant: C. Gerhardt-Bonn.) Siehe Z. U. N. 1902. 5, 1049. R. Kunz (Z. U. N. 1903. 6, 728) hält den Verlust an Milchsäure bei der Destillation mit Wasserdämpfen für unerheblich.

Weiteres über die Bestimmung der Milchsäure siehe bei K. Windisch: Die chem. Vorgänge beim Werden des Weines S. 84. Windisch empfiehlt das Müslingersche Chlorbaryum-Verfahren als das einfachste und zuverlässigste.

#### 8c. Bestimmung der Ester.

a) Gesamt-Ester. Man versetzt 25 ccm Wein in einem Kolben aus Jenaer Glas mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali, läßt die Mischung 24 Stunden in verschlossenem Kolben stehen und titriert dann das nicht gebundene Alkali mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Schwefelsäure zurück (Zugabe überschüssiger Schwefelsäure und Zurücktitrieren des Überschusses mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Kalilauge). Von der verbrauchten Alkalimenge zieht man die nach 6. gefundene, zur Sättigung der Gesamtsäuren des Weines erforderliche Menge  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali ab, um die zur Verseifung der Gesamt-Ester erforderlichen Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge zu erhalten. — Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Wein nötige Menge  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali bezeichnet man als Esterzahl.

b) Flüchtige Ester. Man destilliert von 100 ccm Wein bei kleiner Flamme etwa 90 ccm in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Marke auf und titriert in 25 ccm die freie flüchtige Säure nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein und 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali. Weitere 25 ccm des Destillates versetzt man mit 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol und 25 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Kalilauge, läßt 2—3 Stunden verschlossen stehen und mißt (wie sub a) den Alkaliüberschuß mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Säure zurück. Die Differenz zwischen den gefundenen, auf 100 ccm Wein berechneten Mengen Alkali in Kubikzentimetern gibt die Esterzahl der flüchtigen Ester.

Die Differenz zwischen der Gesamt-Esterzahl und der Esterzahl der flüchtigen Ester gibt die Esterzahl der nichtflüchtigen Ester.

Vergl. C. Schmitt: Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettkellers, Berlin 1893, 60. Das von C. Schmitt angegebene Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Ester ist nach K. Windisch unbrauchbar. — W. Seifert, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hygiene 1893. 7, 125. — K. Windisch, Die chem. Unters. u. Beur. d. Weines, 197.

#### 9. Bestimmung des Glycerins. 19.653

a) In Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

„Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarz-

## Neue Methode zur Bestimmung des Glycerins im Wein.

Von C. B é y s.

Bei der Bestimmung des Glycerins im Wein erhält man nur schwer übereinstimmende Resultate. Wie Verfasser gefunden hat, liegt dies daran, daß der Kalk oder Baryt, welcher zu dem Zwecke, die Säuren und den Zucker unlöslich zu machen, dem Wein zugesetzt wird, Glycerin in mehr oder minder großer Menge zurückhält, wenn er im Ueberschuß vorhanden ist. Bei folgender Arbeitsweise wird dieser Fehler vermieden.

Man neutralisiert 50 ccm des betreffenden Weines, oder nur 25 ccm, wenn er weniger als 5° Bé zeigt, mit Barytwasser, engt ihn in einer Porzellanschale bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupkonsistenz ein und vermischt den Rückstand mit Sand. Diese Masse erhitzt man bei einer unterhalb 56° liegenden Temperatur mit 40—50 ccm Aceton, filtriert nach dem Erkalten, wiederholt diese Operation mit etwas weniger Aceton so oft bis mindestens 200 ccm Filtrat vorhanden sind, und dampft zwei aliquote Teile desselben, ohne auf den Siedepunkt zu erhitzen, ein. In dem einen Rückstand bestimmt man den Zucker durch Fehlingsche Lösung, den anderen nimmt man in der fünffachen Menge

Wasser auf und setzt soviel pulverisierten Baryt,  $Ba(OH)_2$ , zu, daß dessen Menge 80% des vorhandenen Invertzuckers entspricht. Nach halbstündigem, zeitweiligem Rühren vermischt man die Masse mit etwas Sand und entzieht ihr durch Aceton das Glycerin. Zu diesem Zweck erhitzt man die Masse viermal mit 15 ccm Aceton, ohne den Siedepunkt zu erreichen, filtriert, dampft das Filtrat unterhalb 56° ein, trocknet den Rückstand eine Stunde bei 60—65° und wägt. — Enthält der Wein weniger als 5% Zucker, so kann die erste Extraktion mit Aceton unterbleiben.

(Compt. rendus 151, 80—81.)

Kalilauge zu erhalten. — Die zur Verseifung der Ester in <sup>110</sup>100 ccm

## Chemische Bilder.

Von Paul Stoepel-Elberfeld.

Die Thesen, die M. Scholtz-Greifswald<sup>1)</sup> über „Einfache und mehrfache Formeln“ veröffentlicht, bewegen sich auf recht schwierige Gebiete. Mir scheint, daß die Kekulé'sche Hypothese, „daß die Aton-

r - Zeitung.

No. 69 1910

stellt der Sachverständige fest, daß der Angeklagte nach seinen eigenen Angaben diese Flüssigkeit durch Destillation von Aniskörnern, Weingeist und Ammoniakflüssigkeit gewonnen habe. Der officinelle Liquor Ammonii anisatus sei durch Weingeist gelöstes Anethol, das mit Ammoniakflüssigkeit gemischt sei. Das Anethol werde gewonnen durch Uebergießen der Aniskörner mit Weingeist. Durch das Zusammengeben von Aniskörnern mit Weingeist und Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu dieser Lösung erhalte man, wenn man dieses Gemisch mit Wasserdampf destilliere, ein Destillat, das dieselben Bestandteile enthalte wie der officinelle Liquor Ammonii anisatus. Durch die Destillation werde dieses Gemisch in seinem



Verhältnis des Alkohols zum Glycerin: z. B. 9,17 (auf 100 % Alkohol): 1,07 (auf 2 g Glycerin) = 100 : x  
 Verh. Alkohol zu Glycerin = 100 : 11,7. *17.653!* x = 11,7

Wein.

617

b) In Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

„50 ccm Wein werden in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch versetzt, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung wieder eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Alkohol von 96 Maßprozent zu, läßt den sich bildenden Niederschlag absetzen, filtriert die alkoholische Lösung ab und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Maßprozent aus. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand nach der unter Nr. 9a gegebenen Vorschrift weiter behandelt.

Berechnung: Wurden  $a$  Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten:  
 $x = 2,222 a$  Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

Anmerkung: Wenn die Ergebnisse der Zuckerbestimmung nicht mitgeteilt sind, so ist stets anzugeben, ob der Glyzeringehalt der Weine nach Nr. 9a oder 9b bestimmt worden ist.“

Das nach vorstehenden Methoden gewonnene Glycerin ist nicht rein; es enthält einerseits stickstoffhaltige Körper, sowie Mineralstoffe, unter Umständen auch Mannit, andererseits geht beim Abdunsten und Trocknen auch Glycerin verloren. Die bislang beobachteten Beziehungen des Glycerins zu den übrigen Weinbestandteilen sind aber sämtlich auf dies unreine Glycerin bezogen. Um daher vergleichbare Resultate zu erhalten ist eine peinlichst genaue Einhaltung obiger Vorschriften geboten.

Vorstehende Methode gibt etwas höhere Werte, wie die frühere Borgmannsche, was bei der Beurteilung früherer Bestimmungen zu berücksichtigen ist.

Die wichtigste Literatur über das amtlich vorgeschriebene Verfahren ist folgende: C. Neubauer u. E. Borgmann, Ztschr. anal. Chem. 1878. 17, 442. — E. Borgmann, Das. 1881. 20, 425; 1882. 21, 239. — J. Nessler und M. Barth, Das. 1883. 22, 170; 1884. 23, 323. — R. Kayser, Das. 1884. 23, 298. — M. Barth, Pharm. Ctrrh. 1884. 25, 483; 1886. 27, 244. — J. Moritz, Chem.-Ztg. 1884. 8, 1743; Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1889. 5, 349. — J. Samelson, Chem.-Ztg. 1886. 10, 933. — L. Medicus u. C. Full, Rep. anal. Chem. 1886. 6, 5. — R. Bensemann, Das. 251 und 313. — C. Amthor, Das. 155. — Th. Kyll, Chem.-Ztg. 1885. 9, 1372. — L. Weigert, Mitt. der Versuchsstat. Klosterneuburg 1888; Ztschr. angew. Chem. 1889, 54. — O. Hehner, Analyst 1887. 12, 65; Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 359. — O. Haas, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1889. 3, 161. — O. Friedeberg, Glycerinbest. in vergorenen Getränken, Berlin 1890. — M. T. Lecco, Chem.-Ztg. 1892. 16, 504. — B. Proskauer, Pharm. Ctrrh. 1892. 33, 369. — P. Kulisch, Forschungsbr. 1894. 1, 280. 311. 361. — H. D. Paxton, Chem. News. 1894. 69, 235; Chem.-Ztg. 1894. 18, Rep. 156.

Weitere Literatur über Glycerinbestimmungsmethoden siehe bei K. Windisch, Die chem. Unters. u. Beurt. des Weines; ferner in Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette usw.

10. Bestimmung des Zuckers.

„Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung.

Herstellung der erforderlichen Lösungen.

1. Kupfersulfatlösung: 69,278 g kristallisiertes Kupfersulfat *34,63/100* werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

473  
51,6 2. Alkalische Seignettesalzlösung: 346 g Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und 103.2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung durch Asbest filtriert.<sup>1</sup>

Die beiden Lösungen sind getrennt aufzubewahren.

#### Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalt desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden;<sup>2</sup> Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen soweit verdünnt werden, daß die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) gibt an, auf das wievielfache Maß man den Wein verdünnen muß, damit die Lösung nicht mehr als 1% Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, daß die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt. Enthält beispielsweise ein Wein 4.77 g Extrakt in 100 ccm, dann ist der Wein zur Zuckerbestimmung auf das  $4.77 - 2 = 2.77$  fache oder abgerundet auf das dreifache Maß mit Wasser zu verdünnen. Man läßt in diesem Falle aus einer Bürette 33.3 ccm Wein von 15° C. in ein 100 ccm-Kölbchen fließen und füllt den Wein mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.<sup>4</sup>

Zuckerreiche, dickflüssige Weine kann man nicht abmessen, da zuviel an der Wandung der Pipette hängen bleiben würde; von diesen Weinen wägt man die zu verwendende Menge ab und bestimmt das Volumen nach der Formel  $v = \frac{g \times 1.00228}{s}$ , worin  $v$  das Volumen,  $g$  das Gewicht,  $s$  das spezifische Gewicht des Weines bedeutet. Die amtlich geeichten, vorgeschriebenen Meßgefäße sind auf das wahre Liter = 1002.28 ccm gegründet.

#### Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

„100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1%, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Meßkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert<sup>3</sup> und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man

<sup>1</sup> Siehe bei d. Tabellen f. d. Zuckerbestimmung am Schlusse des Buches. — <sup>2</sup> Da es doch vorkommen kann, daß solche Weine mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, empfiehlt es sich, die mehr als 2 g Extrakt enthaltenden Weine vom Gesamtextrakt  $E$  auf das  $E$ -fache zu verdünnen. — <sup>3</sup> Um Inversion von etwa vorhandenem Rohrzucker zu verhüten. Ein Überschuß an Alkali ist zu vermeiden.

zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weißweine handelt, 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit drei Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat,<sup>1</sup> schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C. auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so läßt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volumen des Weines um  $\frac{1}{5}$  vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

An Stelle der hier angeführten ungewöhnlichen Mengenverhältnisse nimmt man besser 200 ccm Wein, 20 ccm Bleiessig, 110 ccm Filtrat und 10 ccm Natriumkarbonatlösung. Statt Natriumkarbonat wird besser Natriumphosphat verwendet.

Vergl. A. Bornträger, Ztschr. angew. Chem. 1889, 477, 505, 538. — Stern und Fränkel, sowie Stern u. Hirsch, Das. 1893, 579; 1894, 116. — A. Bornträger, Das. 1894, 521. — Seyda und Woy, Das. 1895, 286. — A. Bornträger, Das. 1897, 155; Ztschr. anal. Chem. 1898, 37, 145. — C. Amthor, Z. U. N. 1898, 1, 813. — A. Kickton: Vergleichende Zuckerbestimmungen in entfärbten u. nicht entfärbten Lösungen. Z. U. N. 1906, 11, 65.

— a) Bestimmung des Invertzuckers.

„In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung läßt man aus einer Pipette 25 ccm<sup>\*</sup> des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fließen und kocht nach dem Wiederbeginne des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugpumpe sofort durch ein geeignetes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heißem Wasser

<sup>1</sup> Um etwa vorhandene Phosphate zu beseitigen.

17.620  
661

150 - 20 ccm

15 - 20 ccm

120 - 110 ccm

10 g = 100 ccm

P. 653

664

in Flüssigkeit

Vergl. auf P. 664 Verfahren in Verbindung mit Polarisation u. d. Flüssigkeit.

\* mit 20, 13

ccm d. ursprüngl. Weines

Das Kupfer wird auf ein Gewicht/10 abgemessen und durch Erhitzen in einem trocknen Röhren (Grünsteinröhren) über einem Feuer des Kupferoxyd befestigen, das durch Erhitzen (bei 100° C) mit einem gut gemessenen Wasserstoff (aus einem Zink- und Schwefelwasserstoff) durch die Röhren geleitet wird. Das Kupferoxyd wird durch Erhitzen mit dem Wasserstoff in ein geschmolzenes Metall umgewandelt. Die Röhren werden durch Erhitzen mit dem Kupferoxyd erhalten und wiegt bei 100° C.

3. R. Zinkmenge und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. (Nachdem das Röhren mit dem Kupferoxydniederschlag bei 100° C. getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhren alsdann mit einem Wasserstoff-Entwicklungsapparat, leitet trocknen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist.)  
 $20,85 : 0,0549 = 110,0$   
 $x = 0,1679$   
 1. 9. 453.

Die Reinigung des Asbestfiltrerröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heißer Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.

#### b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man mißt 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1 proz. Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 10 a angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

- a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,
- b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

so sind enthalten:

$$x = 0,95 (b - a) \text{ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung: Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Der oben vorgeschriebene Zusatz von 5 ccm einer 1 proz. Salzsäure auf 50 ccm Wein zum Zwecke der Invertierung von Rohrzucker genügt nicht in allen Fällen, da unter Umständen nur eine Umsetzung der Salzsäure mit den Salzen der organischen Säuren stattfindet, so daß nur schwächere, organische Säuren in freiem Zustande vorhanden sind. P. Kulisch schlägt vor, bei Weinen, welche auf weniger als das Fünffache verdünnt werden müssen, größere Mengen Säure zu nehmen und zwar bei nicht verdünnten Weinen bis zu 1 ccm 25 proz. Salzsäure; bei

Weinen, welche weniger als aufs Fünffache, aber doch mindestens auf das Doppelte verdünnt sind genügt 0.5 ccm 25 proz. Salzsäure. — Bei Zusatz von 1 ccm ... einer Zunahme ... Lösung

Vergl. C. Amt Chem. 1897, 45. 20

Nach W. Fr nach der sog. Zc des Entgeistens n ursprüngliche Ac zu bringen, mit

Bei der Zuck Bei gewöhn entgeistet. Den R setzt mit einer ge durch ein trocknes Kälbchen, fällt d phosphatlösung (o In 50 ccm (= 25 Mischung mit 50

In den meis 5 ccm des m zur Polarisation v mit 2 ccm Fehli mal frisch zu misc siedenden Wasse völlig klar ist.

als 0.2% Zucke Ist die überstehe vorhanden. Mar scher Lösung u Zuckergehalt zw gefärbt, so war

Ist die Fe filtriert man di säuert das Filtr hinzu. Ist noc

Bei troc oben neutralisi aufgefüllt; 50 c

1 Schütte ob die Fällung Verwendung f mit wenig Tie falls reduziere stanzen, so at relativ, um se sich mit abne für Weine m für Weine m

*Alkoholische Refraktion + Cuv = 21,9800*  
*↳ dann = 21,9570*  


---

*0,0230*  
*x 0,79901*  


---

*00230*  
*00000*  
*2070*  
*2070*  


---

*1670*  


---

*0,01837 + 2300*  
*18,3 = 11 mg Sektrose*  
*20,83 + 0,0183 Sektrose 100 c*  


---

*1,83 : 20,83 = 0,08*  
*1830*  
*1868*

angew.  
n besten  
Zwecke  
rsion die  
f 75 ccm  
ren usw.

isiert und  
ehen, ver  
nd filtri  
n 100 cem  
e Natrium  
nd filtri  
rzusatz) in

5.5 ccm des  
es<sup>2</sup> werden  
und jedes  
l im lebhaft  
e Flüssigkeit  
so war mehr  
en bestimmt.  
0.2% Zucker  
m Fehling-  
so liegt der  
issigkeit blau

erkennbar, so  
glattes Filter,  
yankalilösung  
(yankupfer).

100 ccm wie *Sulfwein!*  
t, auf 100 ccm  
osphorsaurem

leissig prüfen,  
können direkt  
und Farbstoff  
Lösung eben-  
n aktiven Sub-  
Dieses ist, auch  
ad es verringert  
Tierkohle zwar  
ittel anwendbar,  
verwenden.

*Sulfwein!*  
*17622*

Weinen, welche weniger als aufs Fünffache, aber doch mindestens auf das Doppelte verdünnt sind, genügt 0.5 ccm 25 proz. Salzsäure. — Bei Zusatz von 1 ccm obiger Salzsäure ist zu beachten, daß einer Zunahme von weniger als 0.025 Zucker auf 100 ccm der verdünnten Lösung keine Bedeutung beizumessen ist.

Vergl. C. Amthor, Z. U. N. 1898. 1, 813. — P. Kulisch, Ztschr. angew. Chem. 1897, 45. 205.

Nach W. Fresenius und L. Grünhut invertiert man am besten nach der sog. Zollinversionsvorschrift. Wurde der Wein zum Zwecke des Entgeistens neutralisiert, so empfiehlt es sich, vor der Inversion die ursprüngliche Acidität wieder herzustellen, die Flüssigkeit auf 75 ccm zu bringen, mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zu invertieren usw.

Bei der Zuckerbestimmung verfährt man zweckmäßig wie folgt:

Bei gewöhnlichen Weinen werden 100 ccm genau neutralisiert und entgeistet. Den Rückstand spült man mit Wasser in ein 100 ccm-Kölbchen, versetzt mit einer genügenden Menge Bleiessig,<sup>1</sup> füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein trocknes Filter. 50 ccm des Filtrates bringt man wieder in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt das überschüssige Blei mit einer genügenden Menge Natriumphosphatlösung (oder mit festem  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), füllt bis zur Marke auf und filtriert. In 50 ccm (= 25 ccm Wein) bestimmt man (ohne weiteren Wasserzusatz) in Mischung mit 50 ccm Fehlingscher Lösung den Invertzuckergehalt.

In den meisten Fällen genügt folgendes einfache Verfahren:

5 ccm des mit festem kohlen-sauren Kali alkalisch gemachten, oder 5.5 ccm des zur Polarisation verwendeten, im Verhältnisse 10:11 verdünnten Weines<sup>2</sup> werden mit 2 ccm Fehlingscher 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 wie oben bestimmt. Ist die überstehende Flüssigkeit blau gefärbt, so war weniger als 0.2% Zucker vorhanden. Man versetzt in diesem Falle weitere 5 ccm Wein mit 1 ccm Fehlingscher Lösung und erhitzt im Wasserbade. Tritt Entfärbung ein, so liegt der Zuckergehalt zwischen 0.2 und 0.1%; bleibt die überstehende Flüssigkeit blau gefärbt, so war der Zuckergehalt geringer als 0.1%.

Ist die Färbung der überstehenden Flüssigkeit nicht deutlich erkennbar, so filtriert man dieselbe rasch durch ein doppeltes oder dreifaches glattes Filter, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und gibt einen Tropfen Ferrocyankalilösung hinzu. Ist noch Kupfer vorhanden, so tritt Rotfärbung ein (Ferrocyankupfer).

Bei trocknen Süßweinen (mit 4—5% Extrakt) werden 100 ccm wie oben neutralisiert, entgeistet, im 100 ccm-Kolben mit Bleiessig gefällt, auf 100 ccm aufgefüllt; 50 ccm des Filtrates werden im 250 ccm-Kolben mit phosphorsaurem

<sup>1</sup> Schütteln, Absetzenlassen und durch weiteren Zusatz von Bleiessig prüfen, ob die Fällung vollständig war. — <sup>2</sup> Gewöhnliche Weißweine können direkt Verwendung finden; aus Rotweinen muß zuvor noch der Gerb- und Farbstoff mit wenig Tierkohle entfernt werden, da diese Stoffe Fehlingsche 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 Zuckergehalte sehr stark. Daher ist die Tierkohle zwar für Weine mit einem Zuckergehalte unter 0.5 als Entfärbungsmittel anwendbar, für Weine mit höherem Zuckergehalte ist es besser, Bleiessig zu verwenden.

*Süßwein!*  
47622.

Alliker'sches Pulver + CuO = 91,9800

↳ Löss = 21,9570

0,0230

0,0230  
x 0,79905

---

00230  
00000  
2070  
2070  
1610

0,018377230 Cu.

18,3 mg = 11 mg. Sestron

20,83 : 0,0783 Sestron : 100 : x

1,83 : 20,83 = 0,08

18,30  
~~17,64~~

# Dr. med. v. Amsberg.

Bahn-, Knappschafts- und pract. Arzt,

**Eisemroth** (Dillkreis).

---

Sprechstunden:

Werktags von 10—12 Uhr Vormittags.

**Bestellungen** bis spätestens 1 Uhr  
Mittags.

Natron im Überschuß versetzt, mit Wasser auf 250 ccm gebracht und wieder filtriert. In 25 ccm dieses Filtrates bestimmt man den Invertzucker nach Meißl.

*Süßwein*

Bei konzentrierten Süßweinen entgeistet man 50 ccm des neutralisierten Weines, fällt mit Bleiessig, bringt auf 100 ccm und filtriert. 25 ccm dieses Filtrates (= 12.5 ccm Wein) bringt man nach Zusatz von phosphorsaurem Natron auf 500 ccm und bestimmt sodann in je 25 ccm Filtrat den Invertzuckergehalt.

Wurde durch die Polarisation die Gegenwart von Rohrzucker nachgewiesen, so ist außer der obigen Zuckerbestimmung noch eine zweite in dem invertierten Weine vorzunehmen.

*mit N. NaOH  
gegenüber auf Kälte!*

Zum Nachweis kleiner Rohrzuckermengen in nicht süßen Weinen werden 100 ccm Wein neutralisiert und entgeistet. Den Rückstand gibt man in ein 100 ccm-Kölbchen, fügt nach dem Erkalten so viel Kubikzentimeter Norm.-HCl zu, als man vorher Norm.-NaOH bei der Neutralisation gebrauchte, bringt das Volumen auf 75 ccm und invertiert nach der Zöllvorschrift (Zusatz von 5 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 usw.; s. S. 404). Man kühlt rasch ab, ergänzt auf 100 ccm, mischt mit einigen Gramm frisch ausgeglühter, mit Säure gewaschener Tierkohle (nicht Blutkohle) und filtriert. Von dem Filtrate neutralisiert man 50 ccm mit Norm.-NaOH (30.9 ccm), fügt 3 Tropfen konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung hinzu, ergänzt auf 100 ccm und verwendet 50 ccm zur Zuckerbestimmung.

*f. 10. 622.*

Bei Süßweinen werden 75 ccm des wie oben für die Zuckerbestimmung hergerichteten Filtrates (250 oder 500 ccm) mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 auf 67—70° erwärmt, 5 Min. unter öfterem Umschütteln bei dieser Temperatur gehalten, rasch abgekühlt, mit kohlen-saurem Natron (festem) fast neutralisiert und auf 150 ccm gebracht. In je 50 ccm dieser Lösung bestimmt man den Zuckergehalt nach Meißl.

Die vor der Inversion ermittelte Zuckermenge, auf 100 ccm Wein berechnet, zieht man von der jetzt gefundenen ab und multipliziert den Rest mit 0.95, wodurch man den in 100 ccm enthaltenen Rohrzucker findet.

Bezüglich der Bestimmung der Dextrose und Lävulose in Süßweinen siehe S. 600.

Vergl. R. Woy, Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 4, 33. — L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1898. 37, 335. — J. König u. W. Karsch, Das. 1895. 34, 1.

#### 10a. Nachweis und Bestimmung von Mannit.

Zum qualitativen Nachweise läßt man 2—3 ccm Wein langsam bei niedriger Temperatur auf einem Uhrglase verdunsten; bei Vorhandensein von Mannit kristallisiert dieser nach 24 Stunden in Gestalt sehr feiner, seidenartig glänzender Nadeln aus.

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mannits siehe K. Windisch l. c. 222.

Vergl. U. Gayon u. E. Dubourg, Annal. de l'Institut. Pasteur 1894. 8, 109; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 88 u. 233. — P. Schidrowitz, Analyst 1902. 27, 42; Z. U. N. 1902. 5, 1173.

## 11. Polarisation.

„Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur große, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° C. auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

a) Bei Weißweinen. 60 ccm Weißwein werden mit Alkali neutralisiert,<sup>1</sup> im Wasserbade auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft,<sup>2</sup> auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt;<sup>3</sup> der entstandene Niederschlag wird abfiltriert.<sup>4</sup> Zu 31.5 ccm des Filtrates setzt man 1.5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um  $\frac{1}{10}$  vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.<sup>5</sup> *g. l. im 200 mm.  $\rho_{20} = 0,95 \times 1,2 = 0,06$  Variation.*

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum wird durch die Zusätze um  $\frac{1}{5}$  vermehrt.<sup>6</sup>

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Tierkohle auszuführen. Man mißt 50 ccm Wein in einem Meßkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weintrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert

<sup>1</sup> Um die Inversion etwa vorhandenen Rohrzuckers durch die Säure des Weines zu vermeiden. — <sup>2</sup> Um den Alkohol zu beseitigen, welcher das Drehungsvermögen des Invertzuckers vermindern könnte. Vergl. F. Rathgen, Ztschr. anal. Chem. 1888. 27, 433; A. Bornträger, Ztschr. angew. Chem. 1889, 505. M. Barth, Forschungsber. 1896. 3, 37. — <sup>3</sup> Um neben Farb- und Gerbstoff etwa vorhandene freie Weinsäure und Äpfelsäure, sowie deren Salze, die optisch aktiv sind, auszufällen; der Einfluß der Wein- und Äpfelsäure kommt indessen kaum in Betracht, wie die  $\pm 0$ -Polarisation der meisten mit Tierkohle entfärbten Weine beweist. Vergl. J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1882. 21, 55. — <sup>4</sup> Die ersten trübe durchgehenden Tropfen des Filtrates fängt man gesondert auf und gibt sie wieder auf das Filter zurück. — <sup>5</sup> Man polarisiert deshalb im 220 mm-Rohre oder multipliziert die Drehung im 200 mm-Rohre mit 1.1. — <sup>6</sup> Man polarisiert im 200 mm-Rohre und multipliziert die Drehung mit 1.2.

*1 p. 619.  
Zur 4. 614  
Wasser u. d.  
Gründet.  
Wieder Inversion  
des in Filtrat  
vermehrt Wein  
1. p. 615.*

die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heißem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Weine enthaltenen Zuckers das Filtrat 75—100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30—40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.<sup>1</sup>

Ein genaues Einhalten obiger Vorschriften ist nicht nötig, bei Süßweinen auch nicht immer möglich.

*Süßwein!*

Bei hellen Süßweinen neutralisiert man zweckmäßig 60 ccm, bei dunklen Malagaweinen nur 30 ccm, ergänzt mit Wasser auf 90 bezw. 45 ccm und dampft auf 30 bezw. 15 ccm ein. In beiden Fällen bringt man den Rückstand auf 60 ccm, gibt 6 ccm Bleiessig hinzu, filtriert, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm Natriumkarbonat (konz.) und filtriert nochmals.

Dies letzte Filtrat ist oft durch überschüssiges  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wieder dunkel gefärbt; durch Neutralisation mit ein paar Tropfen Eisessig wird es gewöhnlich wieder hell; eventuell muß noch eine Entfärbung mit geringen Mengen Tierkohle folgen. Polarisation im 200 mm-Rohr, Multiplikation mit 1.2.

Bei Verwendung von nur 30 ccm Wein ist das Ergebnis der Polarisation zu verdoppeln (200 mm-Rohr; Multiplikation mit 1.2).

L. Grünhut (Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 175) verbindet die Vorbereitung für die Polarisation mit der für die Zuckerbestimmung:

100 ccm Wein werden neutralisiert und entgeistet. Der Rückstand wird in ein 100 ccm-Kölbchen gebracht und mit 10 ccm Bleiessig gefällt. Man füllt bis zur Marke auf und filtriert. 50 ccm des Filtrates gibt man wieder in ein 100 ccm-Kölbchen, fällt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , füllt bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt in 50 ccm = 25 ccm Wein in Mischung mit 50 ccm Fehlingscher Lösung den Zucker.

Weitere 30 ccm des Filtrates vom Bleiessigniederschlage werden mit 3 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gefällt. Nach dem Filtrieren erhält man eine, wie bei Ziffer 11a im Verhältnis 10:11 verdünnte zur Polarisation geeignete Flüssigkeit.

Bei Süßweinen würde ein Zusatz von 10 ccm Bleiessig zu 100 ccm Wein nicht genügen; man wendet dann 20—25 ccm Bleiessig an und verfährt wie oben.

An Stelle von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet man besser Natriumphosphat in Substanz oder Lösung. Vergl. S. 619.

Bei gewöhnlichen Weinen kann man die Polarisation bei Zimmertemperatur vornehmen; zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker, von Dextrose und Lävulose nebeneinander ist eine genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur (15° C.) erforderlich.

<sup>1</sup> Bei der Entfärbung der Rotweine erscheint es geratener, das Bleiessigverfahren beizubehalten und eine schwache, bleibende Färbung mit einer geringen Menge Tierkohle zu beseitigen. Vergl. indessen C. Amthor, Z. U. N. 1898. 1, 813.

## Deutung des Polarisationsergebnisses.

1. Der Wein zeigt bei der direkten Polarisation keine ( $\pm 0$ ) oder eine  $0.3^\circ$  nicht überschreitende Drehung. L

Derselbe enthält

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

Geringe Ablenkungen des polarisierten Lichtes werden durch im Wein vorhandene optisch aktive Körper verursacht; sie bleiben unberücksichtigt, wenn der Zuckergehalt des Weines 0.1 nicht überschreitet. Geringe Rechtsdrehung kann durch Weinsäure, Linksdrehung durch Äpfelsäure verursacht sein.

Beträgt die Zuckermenge des Weines mehr als  $0.1\%$ , so invertiere!

Bei gewöhnlichen Weinen polarisiert man die für die Zuckerbestimmung im invertierten Wein vorbereitete, von der Tierkohle abfiltrierte Lösung direkt im 200 mm-Rohre! f. 7. 625.

Bei Süßweinen invertiert man die zur direkten Polarisation verwendete Flüssigkeit, indem man 25 ccm der annähernd neutralen Flüssigkeit mit 1.6 ccm HCl (1.19) nach der Zollinversionsvorschrift behandelt, neutralisiert, auf 50 ccm auffüllt und im 200 mm-Rohr polarisiert. Verdoppelung des Resultates und Multiplikation mit 1.2. f. 7. 404.

Zeigt sich nun eine Linksdrehung, so war unvergorener Rohrzucker anwesend.

Vergäre! 50 ccm Wein werden entgeistet, nach dem Erkalten mit möglichst reiner, ausgewaschener Bierhefe, oder am besten mit reingezüchteter Weinhefe versetzt und 36—48 Stdn. bei ca.  $30^\circ$  vergären gelassen.<sup>1</sup> Ist die Kohlensäureentwicklung beendet, dann füllt man wieder auf 50 ccm (oder auf 100 ccm) auf, füllt mit Bleiessig usw., filtriert und polarisiert.

Zeigt sich jetzt Rechtsdrehung, so war die  $\pm$ -Drehung durch Kartoffelzucker und linksdrehenden Zucker bedingt.

2. Die direkte Polarisation ergab eine Rechts(+)-drehung: H

Diese kann bedingt sein durch:

- a) unreinen Stärkezucker;
- b) unvergorenen Rohrzucker.

Invertiere! Resultiert eine gleich große Linksdrehung, so ist Rohrzucker nachgewiesen.

<sup>1</sup> Preßhefe darf nicht verwendet werden, da diese auch die in unreinem Stärkezucker enthaltenen sog. unvergärbaren Kohlehydrate vergären kann. — Unter Umständen kann die Vergärung des Weines durch in demselben anwesende Konservierungsmittel verhindert werden.

Resultiert Rechtsdrehung, so ist auf die Gegenwart von Dextrinen aus unreinem Kartoffelzucker — Honig ist zu teuer — zu prüfen. Vergl. Ziffer 12.

/// 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.

Vergäre!: Dreht der Wein jetzt  $\pm 0$ , so enthält er nur linksdrehenden Fruchtzucker; resultiert eine Rechtsdrehung, so ist neben linksdrehendem Fruchtzucker noch unreiner Stärkezucker (Dextrine) vorhanden.

Invertiere!: Hat die Linksdrehung nach der Inversion zugenommen, so enthält der Wein neben linksdrehendem Zucker auch noch unvergorenen, nicht invertierten Rohrzucker.

NB. Durch den Einfluß der Salzsäure kann die Linksdrehung eine größere werden, auch ohne Gegenwart von Rohrzucker; daher muß die Linksdrehung mindestens um  $0.5^{\circ}$  mehr betragen, als vor der Inversion. Kontrolle: Zuckerbestimmung vor und nach der Inversion.

#### 12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

„a) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0.1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der gemäß Nr. 11 ausgeführten Polarisation nach links oder gar nicht oder höchstens  $0.3^{\circ}$  nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0.1 g reduzierenden Zucker gefunden, und dreht der Wein mehr als  $0.3^{\circ}$  bis höchstens  $0.6^{\circ}$  nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach Nr. 19 zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter Nr. 12d beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0.1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als  $0.6^{\circ}$  nach rechts, so ist zunächst nach Nr. 19 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweise der unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter Nr. 12d angegebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0.1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach.

$\alpha$ ) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf  $\frac{7}{13}$  eingedampft, der Verdampfungsrückstand wird mit so viel Wasser versetzt, daß die verdünnte Flüssigkeit nicht mehr als 15% Zucker enthält; die verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und so lange bei 20—25° C. stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.<sup>1</sup>

$\beta$ ) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20 proz. Kaliumacetatlösung versetzt<sup>2</sup> und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Maßprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Maßprozent gewaschen und der Alkohol größtenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2—3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlemmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstabe wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen, eingeteilten Zylinder und wäscht die Tierkohle mit heißem Wasser aus, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0.5°<sup>3</sup>, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0.5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation des Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muß die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

Anmerkung: Die Rechtsdrehung kann auch durch gewisse Bestandteile mancher Honigsorten verursacht sein.<sup>4</sup>

Nach dieser Vorschrift sind zuckerfreie Weine erst dann auf Stärkezucker bezw. dessen schwer vergärbare Kohlehydrate zu prüfen, wenn die Drehung des Weines mehr als + 0.3 beträgt.

Ist dagegen mehr als 0.1% Zucker vorhanden, so soll immer zunächst der Zucker durch Vergärung entfernt, sodann die konzentrierte Lösung auf ihr optisches Verhalten geprüft werden. — Hiernach müßte also jeder Jungwein einer Vergärung unterworfen werden. Nun hat

<sup>1</sup> L. Grünhut empfiehlt, möglichst wenig Hefe zu verwenden und zur Vermeidung späterer Dunkelfärbung der Flüssigkeit beim Eindampfen (Folge der Hefeextraktstoffe) die vergorene Flüssigkeit vor dem Eindampfen unter Zusatz von Tonerdebrei von der Hefe abzufiltrieren. — <sup>2</sup> Um etwa vorhandene Weinsäure in Weinstein überzuführen. — <sup>3</sup> 0.5° Wild im 200 mm-Rohre.

L. Grünhut<sup>1</sup> jedoch gezeigt, daß, wenn ein Wein mehr als 0.1% Zucker enthält, zum Nachweise des unreinen Stärkezuckers nicht immer eine Vergärung erforderlich ist; es genügt die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens, um einen Schluß auf die vorhandene Zuckerart zu ziehen, da der Wert  $[\alpha]_D$  des natürlichen Zuckers im Weine sehr verschieden ist von dem der Zuckerarten, die im unreinen Stärkezucker vorkommen. Der in gewöhnlichen Weinen vorhandene Zucker ist ein Gemenge von Dextrose und Lävulose, das spezifische Drehungsvermögen des unvergorenen Zuckers in Naturweinen muß demnach zwischen  $-20.2^\circ$ , dem spezifischen Drehungsvermögen des Invertzuckers und  $-93.3^\circ$ , dem spezifischen Drehungsvermögen der Lävulose liegen. Bei zuckerarmen Weinen nähert sich das spezifische Drehungsvermögen mehr demjenigen der Lävulose und beträgt noch bei Weinen bis zu 2% Zucker meist noch  $-45^\circ$ . Sind im Weine Rohrzucker oder die Kohlehydrate des Stärkezuckers mit  $[\alpha]_D = +66.6$  bis  $+191.6$ , so muß das spezifische Drehungsvermögen durch letztere Substanzen immer mehr der Null genähert oder sogar positiv werden. Grünhut schlägt daher folgende Fassung der Nr. 12d der Anweisung vor: „Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0.1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden, so berechnet man nach der Formel  $[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{2(c - 0.1)}$  das scheinbare spezifische Drehungsvermögen des Zuckerkomplexes. In dieser Formel bedeutet  $\alpha$  den Drehungswinkel einer 200 mm langen Schicht des ursprünglichen Weines (bei Natriumlicht) und  $c$  die Gramme reduzierenden Zuckers in 100 ccm. Liegt der Wert für  $[\alpha]_D$  zwischen  $-45^\circ$  und  $0^\circ$ , oder ist er positiv, so kann der Wein Rohrzucker oder unreinen Stärkezucker oder beides enthalten. Einen Zusatz von unreinem Stärkezucker weist man in diesem Falle auf folgende Weise nach:  $\alpha$ ) 210 ccm Wein usw. (S. 627).

Grünhut verlangt weiter, daß man bei der Vergärung statt Bierhefe rein gezüchtete Weinhefe verwenden solle; auch sei es absolut unnötig, so große Mengen (5 g Bierhefe) zu verwenden.

Der obige Vorschlag Grünhuts bezieht sich nur auf Jung- und nicht völlig vergorene trockne Weine; bei Süßweinen bestimmt man am besten die Polarisation des entgeisteten und dann vergorenen Weines.

### 13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen.

„Rotweine sind stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig zu prüfen. Ferner ist in dem Weine ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagentien zu prüfen. Die bei dem Nachweise fremder Farbstoffe im einzelnen befolgten Verfahren sind stets anzugeben.“

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 168.

*flor. v. M. G.*  
*1.9.630*

Von den zahlreichen Vorschlägen zur Prüfung der Weine auf zugesetzte Farbstoffe seien folgende angeführt:<sup>1</sup>

a) Ausschütteln des Weines mit Äther nach dem Übersättigen mit Ammoniak.

Methode von Falières-Ritter:<sup>2</sup>

100 ccm Wein werden mit 5 ccm Ammoniak versetzt und mit 30 ccm Äther in einem zylindrischen Gefäße (Meßzylinder von 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 unter Zusatz von etwas Essigsäure in einer weißen Porzellschale, in welche man einen etwa 5 cm langen, rein weißen Wollfaden gebracht hat. War der Wein frei von Fuchsin und anderen Teerfarben, so ist die Wolle nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges rein weiß geblieben. War Fuchsin vorhanden, so hat sich aus der völlig farblosen ammoniakalischen ätherischen Lösung beim Verdunsten die rote Farbe wiederhergestellt 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.

Teerfarben, 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.

b) Ausschütteln mit Amylalkohol (speziell für den Nachweis von Fuchsin). 20 ccm Wein werden mit 10 ccm (oder besser 100 ccm mit 30 ccm) Bleiessig versetzt, etwas erwärmt, gut durchgeschüttelt und filtriert. Zum Filtrate setzt man 2 ccm Amylalkohol und schüttelt. Ist der oben abgeschiedene Amylalkohol farblos, so ist kein Fuchsin vorhanden. Ist derselbe rot gefärbt, so verteilt man den gefärbten Amylalkohol in zwei Reagierzylinder und gibt zu dem einen Salzsäure, zum andern Ammoniak. Fuchsin wird in beiden Fällen entfärbt. Geht die rote Farbe mit  $\text{NH}_3$  in Purpurviolett über, so deutet dies auf Orseille resp. Persio (Flechtenfarbstoffe).

Vergl. Romei, Ztschr. anal. Chem. 1872. 11, 176; 1880. 19, 226.

Das Fuchsin kann sich aus dem Weine mit der Zeit abscheiden, daher nicht nur der Wein, sondern auch ein eventueller Absatz in demselben auf Fuchsin zu prüfen ist.

Vergl. B. Haas, Ztschr. anal. Chem. 1881. 20, 373; J. Nessler, Weinlaube 13, 97; E. Geissler, Pharm. Ctrh. 1880. 21, 55.

c) Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd.

Zum Nachweis derjenigen Farbstoffe, welche die Sulfogruppe enthalten: Säurefuchsin usw., sowie Azofarbstoffe, Bordeauxrot, Ponceau, Kongo usw., wird vom Verein schweizerischer analytischer Chemiker folgendes Verfahren von Cazeneuve<sup>3</sup> empfohlen: Zu 10 ccm Wein wird eine kleine Messerspitze voll (0.2 g) gelbes Quecksilberoxyd im Probierzylinder 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

<sup>1</sup> Vergl. A. Hasterlik, Mitteil. a. d. pharm. Institute u. Labor. f. angew. Chem. d. Univers. Erlangen 1889. II, 51. — <sup>2</sup> Vergl. V. Wartha, Berl. Ber. 1880. 13, 659; ferner J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1884. 23, 318 (quantitative, kolorimetrische Bestimmung). — <sup>3</sup> Compt. rend. 1886. 102, 52.

die Säurefuch sine — 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 (spez. Gew. 1.27) versetzt, wieder geschüttelt und durch ein trocknes 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:  $\alpha$ ) Die Farbe bleibt unverändert oder wird nur rosa: Oxyazofarben, wie Bordeaux, Ponceau usw. (Man dampft das Filtrat im Wasserbade ein und bestigt die Gegenwart von Oxyazofarben durch die Reaktion mit konz.  $H_2SO_4$ .)  $\beta$ ) Die Farbe geht von Gelbrot über in Blaurot bis Blauviolett: Amidoazofarben, wie Kongo, Benzopurpurin, Methylorange usw. Alkali im Überschuß färbt wieder gelbrot.

Geht die ursprüngliche blaurote Farbe des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates über in Gelbrot, um mit Ammoniak wieder hergestellt zu werden, so ist der Farbstoff Kochenille oder Orseille, welche beide aber nur nachweisbar werden, wenn sie in ziemlicher Menge vorhanden sind.

c) Die Wollprobe von Strohmer,<sup>1</sup> sowie N. Arata.<sup>2</sup> 50 ccm Wein werden mit  $\frac{1}{10}$  Vol. einer 10 proz. Lösung von saurem schwefelsaurem Kali versetzt und mit weißen, entfetteten (mit Äther oder Soda, Kali- oder Natronlauge behandelten) Wollfäden 10 Minuten lang gekocht. Der natürliche Weinfarbstoff färbt die Wolle nur schwach rötlich; Teerfarben, besonders Azofarbstoffe, geben mehr oder minder intensive Rotfärbungen.

W. Fresenius<sup>3</sup> teilt folgendes in Italien offiziell eingeführte Verfahren mit, das sich besonders zum Nachweise gewisser Naphtolfarbstoffe eignet: 50 ccm Wein werden mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit eingelegten weißen Wollfäden  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Dann wird die Wolle mit Wasser gewaschen und nun, um ihr den natürlichen Weinfarbstoff zu entziehen,  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit Wasser gekocht, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind. Man wäscht die Wolle dann wieder mit Wasser aus und erhitzt danach mit Wasser, dem 10 Tropfen Ammoniak zugefügt sind. Dies nimmt den betreffenden fremden Farbstoff auf und ist nun rot gefärbt. Man nimmt die Wolle aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, säuert diese mit HCl an und kocht nach Zufügen neuer, reiner Wollfäden, welche den Farbstoff nun rein aufnehmen.

Weil durch die vorstehenden einzelnen Methoden nicht alle Teerfarben nachgewiesen werden können, müssen stets sämtliche Verfahren angewendet werden.

Der Nachweis von Pflanzenfarbstoffen in Rotwein ist höchst unsicher. Vergl. W. Fresenius, Anleitung z. chem. Analyse des Weines S. 95; K. Windisch: Die chem. Untersuchung des Weines S. 159.

Nur den Farbstoff der Kermesbeeren (*Phytolacca*) kann man sicher nachweisen: Beim Versetzen von 20 ccm Wein mit 5 ccm Bleiessig entsteht bei Gegenwart von Kermesbeerfarbstoff ein charakteristischer rotvioletter Niederschlag; reiner Rotwein gibt einen schiefergrauen, blaugrauen, blaugrünen oder grünen, nie einen rotvioletten Bleiessigniederschlag. — Zur Bestätigung kann die Reaktion von J. Macagno und R. Heise (Arb. Kaiserl. Ges.-Amt 1895. 11, 513; K. Windisch: Die chem. Unters. u. Beurt. d. Weines, S. 160) mit Alaun und Natriumkarbonat dienen.

Siehe noch: G. Kappeller, Z. U. N. 1905. 9, 729 (Rotwein-Couleur).

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1885. 24, 625. — <sup>2</sup> Das. 1889. 28, 639. — <sup>3</sup> Anleitung zur chem. Unters. des Weines, 92.

## 13a. Nachweis fremder Farbstoffe in Weißweinen.

a) Nachweis von Karamel nach P. Carles.<sup>1</sup> Man versetzt den Wein mit einer Eiweißlösung<sup>2</sup> und filtriert. Da der natürliche Farbstoff des Weines durch Eiweiß gefällt wird, ist das Filtrat bei Abwesenheit von Karamel wesentlich heller gefärbt, als der ursprüngliche Wein. Karamel wird durch Eiweiß nicht gefällt. — Weine, die mit eingekochtem Most hergestellt sind, enthalten auch Karamel.

Vergl. *Lehrb. I.*  
P. 56.

Vergl. noch C. Amthor, Ztschr. anal. Chem. 1885. 24, 30 (Karamel wird durch Paraldehyd gefällt; die wäßrige Lösung des Niederschlages gibt mit Phenylhydrazinchlorhydrat einen rotbraunen Niederschlag. Siehe auch K. Windisch: Die chem. Unters. d. Weines, 162 sowie K. Windisch: Über die Verwendung von Zuckercouleur zum Färben von Weißwein. Z. U. N. 1905. 9, 344. — Vergl. auch bei „Bier“.

b) Teerfarbstoffe (braune, gelbe) werden im Weißwein nach den gleichen Methoden aufgesucht, nach welchen die Rotweinfarbstoffe nachgewiesen werden.

Vergl. A. d'Agniar u. W. da Silva, Compt. rend. 1897. 124, 408. 965; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. 12, 251. 415.

14. Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinstein und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.<sup>3</sup>

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure. 904-0,5669.

„Man setzt zu 100 ccm in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 0.5 ccm einer 20 proz. Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes, reines Chlorkalium. Letzteres bringt man durch Umrühren nach Möglichkeit in Lösung und fügt dann 15 ccm Alkohol von 95 Maßprozent hinzu. Nachdem man durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases die Abscheidung des Weinstein eingeleitet hat, läßt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann den kristallinen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Gooch'schen Platin- oder Porzellantiiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetz von mindestens  $\frac{1}{2}$  mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Witschen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des kristallinen Niederschlages dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Maßprozent und 100 ccm destilliertem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikzentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln läßt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der Wasch-

<sup>1</sup> Journ. pharm. chim. [3] 1875. 22, 127. — <sup>2</sup> Frisches, durch ein Leinentuch gepreßtes und mit dem gleichen Volum H<sub>2</sub>O verdünntes Hühnereiweiß. — <sup>3</sup> A. Halenke u. W. Möslinger, Ztschr. analyt. Chem. 1895. 34, 279.

flüssigkeit ausgewaschen; von letzterer dürfen im ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird darauf mit siedendem, alkalifreiem, destilliertem Wasser in das Becherglas zurückgespült und die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedehitze mit  $\frac{1}{4}$  Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blavioletttem Lackmuspapier titriert.“

Die Gesamtweinsäure ist im Weine zum Teil frei, zum Teil an Alkalien und alkalische Erden gebunden vorhanden. Durch Zufügen von Kaliumacetat in essigsaurer Lösung wird auch die vorhandene freie Weinsäure in schwer lösliche saure Salze (Kalium- und Calcium-Bitartrat) übergeführt; der Zusatz von Chlorkalium und von Alkohol vermindert die Löslichkeit dieser Salze.

Bei der Berechnung der Gesamtweinsäure ist zu berücksichtigen, daß die Bitartrate in der Fällungs- und Waschflüssigkeit nicht ganz unlöslich sind; durch Versuche wurde festgestellt, daß bei obiger Arbeitsweise, wo stets die gleichen Mengen Wein und Zusätze verwendet werden, für den gelöst bleibenden Weinstein zu der zur Sättigung des abgetrennten Weinsteins erforderlichen Menge  $\frac{1}{4}$  Norm.-Alkali noch 0.6 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-Alkali, d. i. für Normal-Alkali noch 0.15 ccm Norm.-Lauge zugezählt werden müssen.

Die Gesamtweinsäure wird in Form von Bitartrat titriert, sie verhält sich wie eine einbasische Säure. 1 Mol. KOH entspricht hier 1 Mol. Weinsäure; 1 ccm Norm.-KOH = 0.150 g Weinsäure, während bei der zweibasischen freien Weinsäure jedes Molekül KOH nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Weinsäure entspricht, also 1 ccm Norm.-Lauge = 0.075 g Weinsäure.

Beispiel: 100 ccm Wein oder Most gebrauchten nach obiger Methode 16.0 ccm bzw.  $16 + 0.6$  (Korrektur) = 16.6 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-KOH oder  $16 : 4 = 4 + 0.15$  (Korrektur) = 4.14 ccm Norm.-Alkali.

Die korrigierte Acidität des die Gesamtweinsäure enthaltenden Weinsteins pro 100 ccm Wein, ausgedrückt in Kubikzentimetern Norm.-Alkali, ist also = 4.14 ccm. 100 ccm Wein enthalten also  $4.15 \times 0.150 = 0.6225$  g Gesamtweinsäure.

b) Alkalinität der Gesamtasche. Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

Unter „Alkalinität“ der Asche versteht man die Menge der bei der Veraschung entstandenen kohlensauren Salze, bzw. die Menge der ursprünglich in der sauren Lösung an organische Säuren gebundenen Basen, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normal-Alkali.

Dieselbe wird nach untenstehender Methode bestimmt, welche auf folgender Überlegung beruht: Alle an Basen gebundene Weinsäure ist im Weine als saures Salz (Bitartrat) vorhanden, da die Weinsäure in sauren Lösungen kein neutrales Salz bildet. Beim Veraschen des Weines geben die Bitartrate kohlensaure Salze (2 Mol. Bitartrate geben 1 Mol. Karbonat), deren Menge alkalimetrisch durch Titration mit  $\frac{1}{4}$  Norm.-HCl bestimmt wird.

„50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bzw. 25 ccm eines erheblichen Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der

unter Nr. 4 vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt.<sup>1</sup> Die heiße Flüssigkeit wird mit  $\frac{1}{4}$  Norm.-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier zurücktitriert.“

Da 1 Mol. Karbonat = 2 Mol. HCl, 1 Mol. Karbonat aber aus 2 Mol. Bitartrat entstanden ist, so zeigt 1 Mol. HCl 1 Mol. Bitartrat oder 1 Mol. als Bitartrat im Weine vorhanden gewesene Weinsäure an. 1 ccm Norm.-HCl ist also gleich 0.150 g als Bitartrat vorhandener, halbgebundener Weinsäure.

Z. B. 50 ccm Wein gebrauchten, in vorstehender Weise behandelt, *Korrekture!*  
 20 — 13.6 = 6.4 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-HCl,

100 ccm Wein also 12.8 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-HCl = 3.2 ccm Norm.-HCl, d. h.  $12.8 : 4 = 3.2$   
 die Alkalinität der Gesamtasche entspricht 3.2 ccm Norm.-Alkali.

Über die Berechnung der freien Weinsäure siehe unten.

c) Bestimmung der wasserlöslichen Alkalinität. Bestimmung des Weinstein.

Unter „wasserlöslicher Alkalinität“ versteht man die Menge der ursprünglich mit organischen Säuren verbunden gewesenen, in der Asche an Kohlensäure gebundenen Alkalien, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normal-Alkali.

Bei der Veraschung des Weines geht der Weinstein in Kaliumkarbonat über, während aus Calciumbitartrat Calciumkarbonat entsteht. Der wäßrige Auszug der Asche enthält nur das Kaliumkarbonat, dessen Menge titrimetrisch festgestellt wird, und aus welcher man auf den Gehalt an ursprünglich vorhandenem Weinstein schließt.

Die Bestimmung geschieht wie folgt:

„50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter Nr. 4 vorgeschriebenen Weise in der Platinschale verascht. Die Asche wird mit heißem destilliertem Wasser ausgelaut, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert und die Schale, sowie das Filter mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der wäßrige Aschenauszug wird vorsichtig mit 20 ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit  $\frac{1}{4}$  Norm.-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauviolettem Lackmuspapier titriert.“ *1 ccm. 20 HCl = 0.1875 Weinsäure.*

Diesem Verfahren wurde von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Hөppner<sup>2</sup> wenig praktischer Wert beigelegt, da in der Weinasche neben Alkalikarbonaten noch andere schwerlösliche, alkalisch reagierende Bestandteile ( $\text{CaCO}_3$ ) vorhanden seien, ein vollkommenes Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion somit sehr schwer sei und große Mengen Wasser erfordere. L. Grünhut<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Bedecken der Schale mit einem Uhrglase! — <sup>2</sup> Ztschr. angew. Chem. 1898, 1143; 1899, 6. — <sup>3</sup> Ztschr. anal. Chem. 1899, 38, 474.

weist nun darauf hin, daß die Theorie der Weinsteinbestimmung nur die Ermittlung der durch kohlen-saures Kali bedingten Alkalinität erfordere, die durch kohlen-sauren Kalk bedingte aber ausschließe. Nach seinen Versuchen bekommt man aber die hier gesuchte Alkalinität in für die Praxis genügender Schärfe, wenn man, nachdem die Asche mit 25 ccm Wasser ausgekocht wurde, Schale und Filter (von höchstens 3 cm Radius) etwa 8 mal mit siedendem Wasser auswäscht, was weitere 30 ccm Wasser erfordert. Selbst ein ferneres Auswaschen mit noch 50 ccm Wasser würde das Ergebnis nur unerheblich beeinflussen.

Da 1 Mol. HCl =  $\frac{1}{2}$  Mol.  $K_2CO_3$  = 1 Mol. Weinstein ist, entspricht 1 ccm Norm.-HCl = 0.1882 Weinstein.

Die Berechnung der verschiedenen Bindungsformen, in denen die Weinsäure im Weine vorkommt (freie Weinsäure, halbgebundene Weinsäure [Bitartrat], Weinstein) wird auf Grund folgender Erwägungen durchgeführt:<sup>1</sup>

1. Ist die korrigierte Acidität des die Gesamtweinsäure enthaltenden Weinstens pro 100 ccm Wein, ausgedrückt in Kubikzentimetern Norm.-Alkali (nach a), gleich der Gesamtalkalinität der Asche oder kleiner als diese, so ist alle Weinsäure als Bitartrat, als halbgebundene vorhanden.

Die Menge der halbgebundenen Weinsäure ist dann gleich der Gesamtweinsäure. Multiplikation der bei a) verbrauchten Kubikzentimeter Normal-Alkali mit 0.150.

2. Ist die korrigierte Acidität größer als die Alkalinität der Gesamtasche, so ist freie Weinsäure vorhanden und zwar pro Kubikzentimeter Überschuß je 150 mg. Die halbgebundene Weinstensäure berechnet sich dann aus der Alkalinität der Asche durch Multiplikation mit 0.150.

3. Ist die korrigierte Acidität der in Form von Weinstein abge-schiedenen Weinsäure gleich der Alkalinität der wäßrigen Aschelösung (siehe c) oder kleiner als diese, so ist alle Weinsäure als Weinstein vorhanden; seine Menge berechnet sich dann aus der Gesamtweinsäure-menge durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter Norm.-KOH mit 0.1882.

4. Ist die Acidität größer als die Alkalinität der in Wasser lös-lichen Asche, so ist neben Weinstein noch andere, an alkalische Erden gebundene Weinsäure vorhanden.

Die Menge der in Form von Weinstein vorhandenen Weinsäure be-rechnet sich dann aus der Alkalinität der wasserlöslichen Asche.

Die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure ergibt sich, wenn man die in Form von Weinstein vorhandene Weinsäuremenge von der nach 1 oder 2 gefundenen Menge der halbgebundenen Wein-säure abzieht.

Bedeutet

*A* die korrigierte Acidität der Gesamtweinsäure (siehe a),

*G* die Gesamtalkalinität der Asche,

*W* die Alkalinität der wasserlöslichen Asche von 100 ccm Wein, alles aus-gedrückt in Kubikzentimetern Normal-Alkali,

<sup>1</sup> Vergl. W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 472.

so ergibt sich:

1. wenn  $A$  größer als  $G$  ist:

Gesamtweinsäure . . . . .	$0.150 \times A,$
Weinstein . . . . .	$0.1882 \times W,$
Weinsäure, an alkalische Erden gebunden	$0.150 \times (G - W),$
Freie Weinsäure . . . . .	$0.150 \times (A - G);$

2. wenn  $A = G$  oder kleiner als  $G$ , aber größer als  $W$  ist:

Gesamtweinsäure . . . . .	$0.150 \times A,$
Weinstein . . . . .	$0.1882 \times W,$
Weinsäure, an alkalische Erden gebunden	$0.150 \times (A - W),$
Freie Weinsäure . . . . .	0

3. wenn  $A = W$  oder kleiner als  $W$  ist:

Gesamtweinsäure . . . . .	$0.150 \times A,$
Weinstein . . . . .	$0.1882 \times A,$
Weinsäure, an alkalische Erden gebunden	0
Freie Weinsäure . . . . .	0

Beispiele: 1. Bei einem Moste wurden bei der Bestimmung der Gesamtweinsäure (nach a) für 100 ccm Most verbraucht:  $12 + 0.6$  ccm  $\frac{1}{4}$  Norm.-KOH = 3.15 Norm.-KOH; 100 ccm Most enthielten also  $3.15 \times 0.15 = 0.472$  g Gesamtweinsäure.

Die Gesamtalkalinität der Asche pro 100 ccm Most betrug = 2.64 ccm Norm.-KOH. 100 ccm Most enthielten somit  $(3.15 - 2.64) \times 0.15 = 0.0765$  g freie Weinsäure.

2. Die Bestimmung der Gesamtweinsäure eines Weines ergab für 100 ccm eine Acidität von 1.39 ccm Norm.-KOH; 100 ccm Wein enthielten also  $1.39 \times 0.15 = 0.2085$  g Gesamtweinsäure.

Die Gesamtalkalinität der Asche pro 100 ccm Wein betrug 1.84 ccm Norm.-KOH; der Wein kann also keine freie Weinsäure enthalten.

3. Die Alkalinität der wasserlöslichen Asche des obigen Weines betrage für 100 ccm = 1.44 ccm Norm.-KOH. Da diese Alkalinität ebenfalls größer ist, als die Acidität der Gesamtweinsäure (1.39), ist alle Weinsäure als Weinstein vorhanden; der Gehalt des Weines an Weinstein beträgt =  $1.39 \times 0.1882 = 0.2616$  g in 100 ccm Wein.

4. Beträge bei dem obigen Weine mit 1.39 ccm Acidität die Alkalinität der wasserlöslichen Asche für 100 ccm nur 1.04 ccm Norm.-KOH, dann wäre nur ein Teil der Weinsäure als Weinstein vorhanden; nämlich  $1.04 \times 0.1882 = 0.1957$  g Weinstein; der Rest der Weinsäure wäre an alkalische Erden gebunden und würde  $(1.39 - 1.04) \times 0.15 = 0.0525$  g in 100 ccm Wein betragen.

Siehe noch: P. Kulisch, P. Kohlmann u. M. Höppner, Ztschr. angew. Chem. 1898, 1143. — W. Müslinger, Ztschr. öf. Chem. 1898. 4, 634.

#### 15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weißweinen.

„Das unter Nr. 5 für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weißweine.“

#### 16. Bestimmung der schwefligen Säure. *f. 8. 662.*

„Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung.<sup>1</sup> Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis

<sup>1</sup> Nach B. Haas, Berl. Ber. 1882. 15, 155.

auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebig'schen Kühler; an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligotsche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate gedrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7.5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und läßt 100 ccm Wein aus einer Pipette in den Kolben fließen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure zur Hälfte ab.<sup>1</sup>

Man bringt nunmehr die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muß, in ein Becherglas, spült die Peligotsche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure zu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter Nr. 5<sup>x</sup> vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.“

*Pipetten-Verfahren zur Bestimmung*  
\* 17.607

$\text{BaSO}_4 \times 0.2744$  bzw.  $0.27439$  (Atomgew. 1906) =  $\text{SO}_2$ .

Die amtliche Anweisung enthält außer diesem Verfahren zum Nachweise der gesamt-schwefligen Säure noch folgende beiden, von M. Ripper<sup>2</sup> eingeführten Methoden zur Bestimmung der gesamten schwefligen, sowie der freien bzw. der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure. Vergl. S. 577.

Freie schweflige Säure wird durch Jod zu Schwefelsäure oxydiert. Die aldehydschweflige Säure wird nicht verändert; um auch diese zu gewinnen, muß sie erst durch Alkali zerlegt werden (in Aldehyd und schwefligsaures Alkali).

„Anmerkung 1. Der Gesamtgehalt der Weine an schwefliger Säure kann auch nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Man bringt in ein Kölbchen von ungefähr 200 ccm Inhalt 25 ccm Kalilauge, die etwa 50 g Kaliumhydrat im Liter enthält, und läßt 50 ccm Wein so zu der Lauge fließen, daß die Pipettenspitze während des Auslaufens in die Kalilauge taucht. Nach mehrmaligem vorsichtigem Umschwenken läßt man die Mischung 15 Minuten stehen. Hierauf fügt man zu der alkalischen Flüssigkeit 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 1 Teil Schwefelsäure mit 3 Teilen Wasser) und einige Kubikzentimeter Stärkelösung und titriert die Flüssigkeit mit  $\frac{1}{50}$  Norm-Jodlösung; man läßt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe die Jodstärke nach vier- oder fünfmaligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.“

<sup>1</sup> Die Destillation geschieht im Kohlensäurestrom, um Oxydation der  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  zu verhindern und Verluste hierdurch zu vermeiden. Der Zusatz von Phosphorsäure geschieht, um den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhöhen. — <sup>2</sup> Bis die Gelbfärbung verschwunden ist; freies Jod wirkt lösend auf  $\text{BaSO}_4$ . — <sup>3</sup> Forschungsber. 1895. 2, 12. 35.

„Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren: Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und läßt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fließen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit  $\frac{1}{50}$  Norm.-Jodlösung titriert.“

1 ccm  $\frac{1}{50}$  Norm.-Jodlösung = 0.0006403 SO<sub>2</sub>.

„Der Unterschied der gesamten schwefligen Säure und der freien schwefligen Säure ergibt den Gehalt des Weines an schwefliger Säure, die an organische Weinbestandteile gebunden ist.“

Anmerkung 2. Wurde der Gesamtgehalt an schwefliger Säure nach dem in Anmerkung 1 beschriebenen Verfahren bestimmt, so ist dies anzugeben. Es ist wünschenswert, daß in jedem Falle die freie, beziehungsweise die an organische Bestandteile gebundene schweflige Säure bestimmt wird.“

Siehe auch: L. Matthien, Anal. chim. analyt. 1902. 7, 364, sowie E. Chuard, das. 1903. 8, 257; Z. U. N. 1904. 7, 357. 358 (Schnelle Bestimmung der schwefligen Säure).

17. Nachweis des Saccharins. Nachweis des Dulcins.

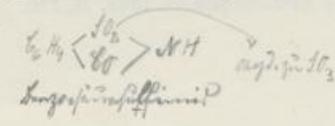
„Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem grobem Sande in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer 80 proz. Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mäßiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und führt mit dem Ausziehen fort, bis man 200—250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den größten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf. Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft sie zur Trockne, mischt den Trockenrückstand mit der vier- bis fünffachen Menge festem Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in Kalisalpeter ein. Man löst die weiße Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an<sup>1</sup> und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise.“<sup>2</sup>

*Ergebnisse des Nachweises  
wenig Saccharin + H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
wird u. Saccharin  
aufgefunden, gelb  
in Lösung  
in einem Kolben  
gewonnen  
(fluoresziert gelb)*

*offenbar*

*1. 11. 607.*

<sup>1</sup> Dampf zur Trockne ein, um die Salpetersäure zu verjagen (sonst Fällung von salpetersaurem Baryt). — <sup>2</sup> Vergl. A. Herzfeld u. Reischauer, Deutsche Zuckerind. 1886, 124; A. H. Allen, Analyst 1888. 13, 105; A. Hilger und Ed. Späth, Ber. d. 9. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Erlangen, 126.



$\text{BaSO}_4 \times 0.78428$  (Atomgew. 1906) = Saccharin.

F. Wirthle<sup>1</sup> verfährt zum Nachweise des Saccharins wie folgt: 200 ccm Wein dampft man in einer Schale auf ca. 20 ccm ein, bringt den Rückstand in einen Scheidetrichter, spült den Rest in der Schale mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Wasser nach und schüttelt die mit Salzsäure stark angesäuerte Flüssigkeit dreimal mit je 50 ccm Äther aus. Die ätherische Lösung wird in einen Erlenmeyerkolben filtriert, einige Tropfen konzentrierte Natronlauge und ca. 10 ccm Wasser hinzugegeben, umgeschüttelt und hierauf der Äther abdestilliert. Den Rückstand dampft man, nachdem der Kolben mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Wasser nachgespült ist, in einem kleinen Porzellanschälchen ein, fügt ein Stückchen (ca. 1 g) Ätznatron<sup>2</sup> hinzu, erhitzt ihn hierauf in einem kleinen, mit Einsatz versehenen Lufttrockenkasten langsam auf 215° und erhält die Temperatur  $\frac{1}{4}$  Stunde zwischen 215 und 220° C., wobei jedoch das Thermometer so in den Trockenschrank eingesetzt wird, daß dasselbe vom 37. Grade an über den Kork des Trockenkastens hinausragt. Die erkaltete Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdampft man vorsichtig, nimmt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern Wasser auf und fügt tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, welche in einer 1 ccm dicken Schicht höchstens blaßgelb gefärbt ist. Lagen nur minimale Mengen Saccharin, d. h. weniger als 1 mg auf 100 ccm vor, so erhält man mit Eisenchlorid gewöhnlich eine schmutzig braune Färbung. Im letzteren Falle wird das Reaktionsprodukt nach Zusatz von etwas Wasser und nach dem Ansäuern abermals mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch dreimaliges Ausschütteln mit je 20 ccm Wasser gereinigt, hierauf vorsichtig eingedampft, mit einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen und tröpfchenweise mit der stark verdünnten Eisenchloridlösung versetzt. Noch mit 0.5 g Saccharin erhält man auf diese Weise eine schöne violette Färbung. Selbstverständlich muß das fragliche Produkt vor der Prüfung auf Saccharin auf Salicylsäure untersucht werden. Ist man bezüglich des Nachweises von Saccharin nach obigem Verfahren im Zweifel, so werden zur Kontrolle 200 ccm Wein mit 40—50 Tropfen einer 10 proz. Eisenchloridlösung (bei gerbstoffreichen Rotweinen ist eine größere Menge Eisenchlorid erforderlich) und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit so viel gefülltem kohlen-saurem Kalk versetzt, daß die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten filtriert man und wäscht das Filter einige Mal mit Wasser nach. Das Filtrat wird eingedampft und in oben beschriebener Weise weiter behandelt. Siehe auch S. 436.

*Dulcin*

Zum Nachweise des Dulcins versetzt man nach G. Morpurgo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Chem.-Ztg. 1901. 25, 816. — <sup>2</sup> Kein Ätzkali, da sich beim Schmelzen mit diesem keine Salicylsäure, sondern paraoxybenzoesaures Kali bildet. — <sup>3</sup> Selmi 1893. 3, 87; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 120.

$\frac{1}{2}$  Liter Wein mit  $\frac{1}{20}$  seines Gewichtes (25 g) Bleikarbonat, verdampft die Mischung auf dem Wasserbade bis zu einem dicken Brei und zieht diesen mehrmals mit Alkohol aus; die alkoholischen Auszüge trocknet man vollständig ein, zieht den Rückstand mit Äther aus und verdunstet diesen. Der nun verbleibende Rückstand besteht größtenteils aus Dulcin, das man an seinem süßen Geschmacke und seinen physikalischen Eigenschaften erkennt. Siehe S. 437.

### 18. Nachweis von Konservierungsmitteln.

#### a) Nachweis der Salicylsäure.

„50 ccm Wein werden in einem zylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt<sup>1</sup> und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht,<sup>2</sup> aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trocknes Filter,<sup>3</sup> verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung.<sup>4</sup> Eine rot-violette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an.

Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben gegebenen Vorschrift.“ (B. Röse.)<sup>5</sup>

Eine quantitative Bestimmung der Salicylsäure kann auf kolorimetrischem Wege erfolgen durch Vergleich des durch Eisenchlorid erhaltenen Farbtones mit Färbungen, welche bekannte Salicylsäuremengen geben (Salicylsäurelösung von 1 g in 1000 ccm  $H_2O$ ; 1 ccm = 1 mg Salicylsäure).

Vergl. auch W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899, 38, 292.

Auch in Naturweinen sind Spuren von Salicylsäure beobachtet worden. Siehe bei „Beurteilung“.

#### b) Nachweis und Bestimmung von Borsäure.

Zu der Asche von 50 ccm Wein setzt man nach M. Ripper<sup>6</sup> 10 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.12, legt längere Zeit

<sup>1</sup> B. Röse setzt einige Tropfen verd.  $H_2SO_4$  zu. — <sup>2</sup> Nimmt man etwas mehr Äther-Petroläther, so entsteht gewöhnlich keine Emulsion. — <sup>3</sup> Bezw. läßt die wäßrige Schicht abfließen, filtriert den Äther-Petroläther durch ein trocknes Filter usw. — <sup>4</sup> Der Rückstand wird in 10 ccm Wasser aufgenommen; die  $Fe_2Cl_6$ -Lösung muß sehr verdünnt, nur schwach gelb gefärbt sein. — <sup>5</sup> Ber. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem., 33. — Siehe noch: Langkopf, Pharm. Ctrlh. 1900, 41, 335; Conrady, Apoth.-Ztg. 1900, 412, 462; Langkopf, das. 1900, 456. — <sup>6</sup> Weinb. u. Weinh. 1888, 6, 331.

(1 Stunde) einen Streifen Curcumapapier<sup>1</sup> in die Lösung und trocknet letzteren im Uhrglase auf dem Wasserbade bei 100° C. War Borsäure vorhanden, so ist das getrocknete Curcumapapier braunrot gefärbt und gibt mit Natronlauge betupft einen schwarzblauen Fleck.

P. Kulisch<sup>2</sup> nimmt die Asche nicht zuerst mit Wasser auf, sondern nur mit 1—2 ccm Salzsäure (1.12 spez. Gew.); das zu verwendende Curcumapapier soll möglichst intensiv gefärbt sein.

*Spurennachweis:  
Asche mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
gefällen*

Über die quantitative Bestimmung der Borsäure vergl. die Literaturangaben auf S. 117, ferner S. 239. *Bemerk. I. P. 65*

Spuren von Borsäure sind auch in Naturweinen beobachtet, daher bei auffallend starker qualitativer Reaktion eine quantitative Bestimmung der Borsäure notwendig ist. Vergl. P. Soltsien, Pharm.-Ztg. 33, 312. — G. Baumert, Berl. Ber. 1887. 20, 3290. — M. Ripper, Weinb. u. Weinh. 1888, 331. — C. A. Crampton, Berl. Ber. 1889. 22, 1072. — P. Kulisch, Ztschr. angew. Chem. 1893, 484, 572; 1894, 147. — C. Amthor, Pharm. Ctrh. 1896. 37, 111. — F. Schaffer (Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1902. 40, 475; Z. U. N. 1903. 6, 1015) fand in 28 Rot- und Weißweinen verschiedener Herkunft 0.008—0.05 g Borsäurehydrat, B(OH)<sub>3</sub> im Liter.

#### c) Nachweis und Bestimmung von Fluor.

Der alkalisch gemachte Wein (etwa 100 ccm) wird eingedampft und verascht, die Asche in einem Platintiegel mit konz. Schwefelsäure erwärmt und die Flußsäure in bekannter Weise durch Glasätzung nachgewiesen.

G. Nivière und A. Hubert<sup>3</sup> füllen das Fluor aus dem alkalischen Weine mit Chlorcalcium, filtrieren, mischen den Niederschlag mit gefällter Kieselsäure und konz. Schwefelsäure und leiten das entstandene Fluorsilicium in wenig Wasser, das durch abgeschiedene Kieselsäure getrübt wird.

Siehe auch G. Paris, Chem. Ztg. 1899. 23, 685, ferner unter „Bier“.

Über die quantitative Bestimmung des Fluors siehe Quirino Sestini, L'Orosi 1896. 19, 253; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. 11, 590. — F. P. Treadwell und A. A. Koch (Beschlüsse der Revisionskommission des schweiz. Vereins anal. Chem. zur Revision des schweiz. Lebensmittelbuches 1903) Z. U. N. 1904. 7, 359. — H. Bekurts u. W. Lehrmann, Apoth. Ztg. 1903. 18, 369; Z. U. N. 1905. 9, 424.

Auch Fluor ist in Spuren im Wein nachgewiesen worden. Vergl. F. Schaffer, Ber. d. Kantonchemikers des Kantons Bern 1902, 2.

#### d) Nachweis von Abrastol. *N. M. Z. 14. 579.*

Das Abrastol oder Asaprol ist das Calciumsalz der  $\beta$ -Naphtholsulfosäure und wird in Frankreich als Konservierungsmittel (Ersatz für Gips) empfohlen. Durch längeres Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Calciumsulfat, Schwefelsäure und  $\beta$ -Naphthol.

Über den Nachweis der letztgenannten Substanz und damit auch des Abrastols siehe K. Windisch: D. chem. Unters. des Weines 225.

<sup>1</sup> Herstellung von Curcumapapier: Man digeriert einen Teil zerstoßener Curcumawurzel mit 6 T. schwachem Alkohol und trinkt mit der filtrierten Tinktur Streifen von feinem Filtrierpapier. — <sup>2</sup> Ztschr. angew. Chem. 1894, 147. — <sup>3</sup> Monit. scientif. [4. Sér.] 9, 1, 324; Ztschr. anal. Chem. 1896. 35, 372.

Siehe ferner: A. S. Pintus, Staz. sperim. agr. Ital. 1900. 33, 274; Z. U. N. 1901. 4, 140. — E. Gabutti, Staz. sperim. agr. Ital. 1904. 37, 234; Z. U. N. 1905. 9, 425.

### 19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin.

„Man versetzt 4 ccm Wein mit 100 ccm Alkohol von 96 Maßprozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Entsteht dagegen ein klumpiger, zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefäßes hängen bleibt, so muß der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft werden.

100 ccm Wein werden auf etwa 5 ccm eingedampft und unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Maßprozent versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach 2 Stunden filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt über. Man fügt 1 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.12 hinzu,<sup>1</sup> verschließt das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 m langes, beiderseits offenes Rohr führt und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit einer Sodalösung alkalisch gemacht, auf ein bestimmtes Maß verdünnt und der entstandene Zucker mit Fehlingscher Lösung nach dem unter Nr. 10 beschriebenen Verfahren bestimmt. Der Zucker ist aus zugesetztem Dextrin oder arabischem Gummi gebildet worden; Weine ohne diese Zusätze geben, in der beschriebenen Weise behandelt, höchstens Spuren einer Zuckerreaktion.“

Die durch Alkohol fällbaren Körper der Naturweine (Weinstein, Pektinstoffe, Salze usw.) sind durch Erhitzen mit Säure nicht in Zucker überführbar.

Gummi arabicum und Dextrin unterscheiden sich durch folgende Eigenschaften voneinander: Gummi arabicum dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach links, und zwar eine 1 proz. wäßrige Lösung im 200 mm-Rohr etwa 0.3° Wild, und das Drehungsvermögen wird durch Behandeln mit Tierkohle nur wenig vermindert; Dextrin dreht in 1 proz. 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.

Vergl. J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 165.

### 20. Bestimmung des Gerbstoffes.

#### a) Schätzung des Gerbstoffgehaltes.

„In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0.5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung nach Nr. 6 einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40 proz. Natriumacetatlösung läßt man eine 10 proz. Eisenchloridlösung tropfenweise so lange

<sup>1</sup> Verf. würde zu ca. 50 ccm Flüssigkeit 4 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 zufügen. Vergl. S. 431.

hinzufießen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Ein Tropfen der 10 proz. Eisenchloridlösung genügt zur Ausfällung von 0.05 Gerbstoff.“

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 <sup>an einer feinen Gaze</sup> 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 Zehntelkubikzentimeter 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 essigsaurom Natron und 1—2 Tropfen 10 proz. 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.	Gerbstoffgehalt des Weines	ccm Niederschlag nach 24 Stdn.	Gerbstoffgehalt 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 Röhrechen 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 soeben 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 Gerbstoffes als Eisenoxydsalz am besten in graduierten Zylindern zu 25 ccm aus, erleichtert das Absetzen des Niederschlages alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 ccm, und erst wenn er sich auch dann nicht absetzt, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten Weine eine kolorimetrische oder opacimetrische Vergleichsprüfung in oben beschriebenen Gläschen vor.

#### b) Bestimmung des Gerbstoffgehaltes.

Dieselbe kann nach einem der üblichen Verfahren erfolgen; das angewendete Verfahren ist in jedem Falle anzugeben.

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 g Kaliumpermanganat in 1 Liter  $H_2O$  gelöst.

Der Wirkungswert dieser Chamäleonlösung wird mittels Oxalsäure oder vierfach oxalsaurem Kali festgestellt. Von einer Oxalsäurelösung, welche 0.63 g reinste Oxalsäure oder 0.635 g vierfach oxalsaures Kali in 100 ccm destillierten Wassers enthält, werden 10 ccm mit 5 ccm reinster  $H_2SO_4$  (1:3) angesäuert, mit 85 ccm destilliertem  $H_2O$  versetzt, auf ca. 50° erwärmt und nun obige Chamäleonlösung tropfenweise aus einer Bürette zugefügt.

Man wird ca. 24 ccm Chamäleon gebrauchen.

b) Indigokarminlösung: dieselbe soll nicht stärker sein, als daß 20 ccm derselben 10 ccm obiger Chamäleonlösung zur Entfärbung gebrauchen.

Einstellung: 1000 ccm Wasser + 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) + 20 ccm Indigolösung werden in einer großen weißen Porzellanschale gemischt und mit Chamäleonlösung titriert bis zum Auftreten des rosenroten Schimmers am Rande der gelb gewordenen Flüssigkeit.

c) Reine Tierkohle.<sup>1</sup> Dieselbe wird eventuell mit Salzsäure völlig ausgezogen und dann durch Dekantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die so erhaltene Kohle bewahrt man unter Wasser auf.

#### Ausführung der Bestimmung:

Von 100 ccm entgastetem und wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefülltem Wein gibt man 10 ccm in eine große Porzellanschale, fügt 1 Liter 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 Kubikzentimeter 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.

<sup>1</sup> Indigokarmin bezieht man in sehr guter Qualität von Dahl & Co. in Barmen, gute Tierkohle von Bender & Hobein in München.

Sodann versetzt man 10 ccm des entgeisteten Weines mit etwas reiner Tierkohle (zur Entfernung des Farb- und Gerbstoffes), schüttelt, filtriert nach einiger Zeit, wäscht vorsichtig mit Wasser aus, bringt das Filtrat auf 1 Liter und titriert ganz wie oben. Auch diese Titration wird doppelt ausgeführt.

Beispiel: Der Titer der Lösungen war folgender:

24.6 ccm Chamäleonlösung = 0.063 g Oxalsäure.

20 ccm Indigolösung gebrauchen für sich allein 9.55 ccm Chamäleon.

## I.

a) 20 ccm Indigolösung }  
 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) }  
 10 ccm entgeist. Wein }  
 11  $H_2O$  } erforderten 22.55 ccm Chamäleon.

b) Desgleichen 22.50 ccm Chamäleon  
 45.05 ccm Chamäleon

Ab für 40 ccm Ind. = -19.10 " "  $(\frac{22.50}{20} \times 40 = 45.00)$

Bleibt für Gerbstoff + oxydable Subst. = 25.95 ccm Chamäleon-Verbrauch.

II. *mit Tierkohle befeuchtet*

a) 20 ccm Indigolösung }  
 10 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) }  
 10 ccm des entgeisteten und mit }  
 Tierkohle behandelten Weines }  
 11  $H_2O$  } erforderten 10.35 ccm Chamäleon

Desgleichen 10.40 ccm Chamäleon  
 20.75 ccm Chamäleon

Ab für 40 ccm Indigo = -19.10 " "

Bleibt für oxydable Subst. (Nichtgerbsäure) = 1.65 " Cham.-Verbrauch.

Für Farb- und Gerbstoff in 20 ccm Wein wurden also verbraucht 25.95 - 1.65 = 24.30 ccm Chamäleon.

100 ccm Wein gebrauchten also  $24.3 \times 5 = 121.5$  ccm Chamäleon für Farb- und Gerbstoff.

Da nun 24.6 ccm Chamäleonlösung = 0.063 g Oxalsäure = 0.04157 g Tannin entsprechen, so finden wir den Gerb- und Farbstoffgehalt von 100 ccm Wein nach folgender Gleichung:

$$\frac{24.6}{0.04157} = \frac{121.5}{x} = 0.2052 \text{ g Farb- und Gerbstoff auf Tannin berechnet.}$$

Nach Neubauers 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 g pro 100 ccm für den Farbstoff in Abzug bringt.

Vergl. M. Barth, Ber. üb. d. 17. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1898, 74.

Siehe auch Ruoss (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 717), dessen neues Verfahren zur quantitativen Gerbsäurebestimmung hier kurz angeführt sei.

Erforderliche Lösungen:

1.  $\frac{1}{2}$  Norm.-Sodalösung (71.3625 g kristallisierter Soda im Liter);

2. ca.  $\frac{1}{2}$  Normal-Eisenlösung (nicht unter  $\frac{1}{2}$  normal) mit 50 g Ferrisulfat (Ferum sulfuricum pur. oxydat. Merck, Darmstadt) [oder auch mit entsprechenden Mengen von Eisenalaun oder Eisenchlorid]. — Die Lösung des Salzes vollzieht

sich in der Kälte langsam, man kann zum schnelleren Lösen die Literflasche in warmes Wasser stellen; Kochen ist aber unter allen Umständen zu vermeiden. Die Lösung ist vor Licht geschützt aufzuheben.

Die Sulfatlösung muß der Sodalösung mindestens äquivalent sein; 10 ccm Ferrilösung und 10 ccm Sodalösung gekocht und filtriert dürfen im Filtrate keine Soda aufweisen (Methylorange nicht echt gelb, sondern orange oder rosa). Ist nämlich Soda vorhanden, so bleibt ein Teil des Natriumtannats bei Zusatz des Eisensalzes unzersetzt.

3. Essigsäures Natriumtartrat mit Säuretiter 6, und 5 g Natriumtartrat kalt gelöst zu 1 Liter.

In 1 Liter Essigsäure vom Titer 6 werden 5 g Natriumtartrat kalt gelöst; man kann auch 800 ccm Essigsäure vom Titer 7.5 mit 200 ccm Natriumtartrat-lösung, welche 5 g Natriumtartrat enthält, mischen. — 50 ccm Wasser + 10 ccm Sodalösung + 10 ccm Eisenlösung geschüttelt und sofort mit 25 ccm essigsäurem Natriumtartrat versetzt, müssen eine klare Lösung ergeben, die auch nach 5 Min. langem lebhaftem Kochen unverändert bleibt.

4. Die Gerbsäurelösung darf neutral, schwach sauer, ja sogar schwach alkalisch sein; sie ist soweit zu verdünnen, daß das beim Glühen schließlich erhaltene Eisenoxyd 50 mg nicht übersteigt, was einem Gerbsäuregehalte von 0—0.4% entspricht.

Ausführung der Gerbsäurebestimmung.

50 ccm der Gerbsäurelösung werden in einem  $\frac{1}{4}$  Literkolben erst mit 10 ccm Sodalösung, dann mit 10 ccm Eisenlösung geschüttelt ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung) und nun sofort mit 25 ccm essigsäurem Natriumtartrat versetzt und kräftig geschüttelt; es kann nun sofort oder erst später der Kolbeninhalt zum Kochen erhitzt werden. Nach 1 Minute lebhaften Kochens wird filtriert.

Der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat eisenfrei ist (Salzsäure + Rhodankali).

Nach dem Trocknen wird der Rückstand gegläht ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und gewogen, sein Gewicht mit  $\frac{321.22 \times 0.7001}{56} = 4.024$  multipliziert, gibt den Gerbsäuregehalt für 50 ccm Gerbsäurelösung. (321.22 = das Molekulargewicht der Gerbsäure als Digallussäure.).

## 21. Bestimmung des Chlors. 17.663.

„Man läßt 50 ccm Wein aus einer Pipette in ein Becherglas fließen, macht ihn mit einer Lösung von Natriumkarbonat alkalisch und erwärmt das Gemisch mit aufgedecktem Uhrglase bis zum Aufhören der Kohlenstoffentwicklung. Den Inhalt des Becherglases bringt man in eine Platinschale, dampft ihn ein, verkohlt den Rückstand und verascht genau in der bei der Bestimmung der Mineralbestandteile (Nr. 4) angegebenen Weise. Die Asche wird mit einem Tropfen  $\frac{1}{2}$  Salpetersäure befeuchtet, mit warmem Wasser ausgezogen, die Lösung in ein Becherglas filtriert und unter Umrühren so lange mit Silbernitratlösung (1 Teil Silbernitrat in 20 Teilen Wasser gelöst) versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit im Wasserbade, läßt es an einem dunklen Orte erkalten, sammelt den Niederschlag auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte, wäscht denselben mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus und trocknet den Niederschlag auf dem Filter bei 100° C. Das Filter wird in einem gewogenen

<sup>1</sup> Es muß überschüssige  $\text{NO}_3\text{H}$  vorhanden sein.

Porzellantiegel mit Deckel verbrannt. Nach dem Erkalten benetzt man das Chlorsilber mit einem Tropfen Salzsäure, erhitzt vorsichtig mit aufgelegtem Deckel, bis die Säure verjagt ist, steigert hierauf die Hitze bis zum beginnenden Schmelzen, läßt sodann das Ganze im Exsikkator erkalten und wägt.<sup>1</sup>

*Gefäß von Wall mit Silber  
0,0157, 1. 7. 653.*

$$\begin{array}{r} \text{AgCl} \times 0.2472 = \text{Cl} \\ 143.38 \qquad \qquad 35.45 \\ \text{AgCl} \times 0.4080 = \text{NaCl} \\ 143.38 \qquad \qquad 58.5 \end{array}$$

Weine, deren Asche durch einfaches Glühen nicht weiß wird, enthalten in der Regel erheblichere Mengen Kochsalz.

*Bestimmungen  
100-150 Teile  
angewandt.*

Zur raschen titrimetrischen Bestimmung des Chlors zieht man die Asche des mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  übersättigten Weines mit Wasser aus und verfährt nach Volhard (Ansäuern mit Salpetersäure, Zusatz von Eisenalaunlösung und überschüssiger  $\frac{1}{10}$  Normal-Silberlösung, Zurücktitrieren mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Rhodankalilösung; 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal- $\text{AgNO}_3$ -Lösung = 0.003545 Cl).

λ

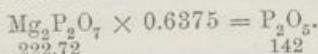
## 22. Bestimmung der Phosphorsäure. 9,184-9,199, 1. 7. 664

*1. P. 648.  
Ergebnis von  
Röttger.  
Erläuterung  
aufnehmen  
ausführen in  
Anweisung  
Einsparung  
Platinschale  
# siehe Ziffer 22  
Wein!*

„50 ccm Wein<sup>f</sup> werden in einer Platinschale (mit 0.5—1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schließlich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt filtriert; zu der Lösung setzt man ein Gemisch<sup>2</sup> von 25 ccm Molybdänlösung (150 g Ammoniummolybdat in 1 proz. Ammoniak zu 1 Liter gelöst) und 25 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 und erwärmt auf einem Wasserbade auf 80° C., wobei ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat entsteht. Man stellt die Mischung 6 Stunden an einen warmen Ort, gießt dann die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag vier- bis fünfmal mit einer verdünnten Molybdänlösung (erhalten durch Vermischen von 100 Raumteilen der oben angegebenen Molybdänlösung mit 20 Raumteilen Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1.2 und 80 Raumteilen Wasser), indem man stets den Niederschlag absetzen läßt und die klare Flüssigkeit durch das Filter gießt. Dann löst man den Niederschlag im Becherglase in konzentriertem Ammoniak auf und filtriert durch dasselbe Filter, durch welches vorher die abgossenen Flüssigkeits-

<sup>1</sup> Da durch die Filterkohle leicht etwas  $\text{AgCl}$  zu  $\text{Ag}$  reduziert wird, gibt man einen Tropfen  $\text{NO}_3\text{H}$  zu, welcher das  $\text{Ag}$  löst, sodann einen Tropfen  $\text{HCl}$ , welcher das  $\text{AgNO}_3$  in  $\text{AgCl}$  verwandelt. Dann erst fügt man die Hauptmasse des  $\text{AgCl}$  zu und erhitzt. — <sup>2</sup> Die Molybdänlösung ist in die Salpetersäure zu gießen, nicht umgekehrt, da andernfalls eine Ausscheidung von Molybdänsäure stattfindet, die nur schwer wieder in Lösung zu bringen ist.

mengen filtriert wurden. Man wäscht das Becherglas und das Filter mit Ammoniak aus und versetzt das Filtrat vorsichtig unter Umrühren mit Salzsäure, solange der dadurch entstehende Niederschlag sich noch löst. Nach dem Erkalten fügt man 5 ccm Ammoniak<sup>1</sup> und langsam und tropfenweise unter Umrühren 6 ccm Magnesiummischung (68 g Chlormagnesium und 165 g Chlorammonium in Wasser gelöst, mit 260 ccm Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0.96 versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt) zu und rührt mit einem Glasstabe um, ohne die Wandung des Becherglases zu berühren. Den entstehenden kristallinischen Niederschlag von Ammoniak-Magnesiumphosphat läßt man nach Zusatz von 40 ccm Ammoniaklösung 24 Stunden bedeckt stehen. Hierauf filtriert man das Gemisch durch ein Filter von bekanntem Aschengehalte und wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 Teil Ammoniak vom spezifischen Gewichte 0.96 und 3 Teile Wasser) aus, bis das Filtrat in einer mit Salpetersäure angesäuerten Silberlösung keine Trübung mehr hervorbringt. Der Niederschlag wird auf dem Filter getrocknet und letzteres in einem gewogenen Platintiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den aus Magnesiumpyrophosphat bestehenden Tiegelinhalt mit Salpetersäure, verdampft dieselbe mit kleiner Flamme, glüht den Tiegel stark, läßt ihn im Exsikkator erkalten und wägt.“



In der amtlichen Vorschrift wurde Verkohlung des Weinextraktes unter Zusatz von Soda und Salpeter, Ausziehen der Kohle mit Salpetersäure, dann erst vollständige Veraschung des Rückstandes vorgeschrieben, weil man annahm, daß durch Einwirkung der entstehenden Kohle auf die saueren Phosphate, die beim Erhitzen in Pyrophosphate übergehen, eine kleine Menge elementaren Phosphors entstehen könnte, dessen Verbrennen mit Verlusten an Phosphorsäure verbunden wäre. Nach R. Woy<sup>2</sup> findet bei der Veraschung von Wein ohne Soda und Salpeter nicht der geringste Verlust an Phosphorsäure statt. Ein scheinbarer Verlust kann daher stammen, daß beim Glühen Pyrophosphat entsteht, das sich nur schwer in Orthophosphat zurückverwandelt und daher der Fällung sich entziehen kann. Der Zusatz von Soda und Salpeter (bei gewöhnlichen Weinen genügen wohl meist die bei der Veraschung sich bildenden Karbonate) verhindert zwar die Bildung von Pyrophosphat, allein der Beginn der Veraschung wird durch diesen Zusatz erschwert (stärkeres Aufblähen), dann wird (nach der amtlichen Vorschrift) die Kohle mit Salpetersäure ausgezogen, ausgewaschen und die restierende Kohle ohne Zusatz geglüht, also der Bildung von Pyrophosphorsäure kein Hindernis

<sup>1</sup> Nach W. Fresenius (Anleitung zur chem. Analyse des Weines, S. 127) soll der Zusatz von  $\text{NH}_3$  wegfallen, da er zu niedrige Resultate im Gefolge habe.  
<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 1897. 21, 441. 471; 1901. 25, 291; Ztschr. öf. Chem. 1901. 7, 415. — Vergl. C. Amthor, Z. U. N. 1898. 1, 815. — A. Sartori, Chem.-Ztg. 1901. 25, 263.

mehr in den Weg gelegt. — Woy schmilzt ohne Zusätze hergestellte Asche mit etwas Soda, nimmt mit Salpetersäure auf und erhitzt nach Zusatz von Ammonnitrat zum Kochen, worauf sodann die Fällung durch Molybdänlösung folgt.

Auch H. Röttger hatte Gelegenheit zu beobachten, wie die genaue Einhaltung der amtlichen Vorschrift zu wenig erfreulichem Resultate führte und ist geneigt, der Veraschung ohne Zusätze, dem Auslaugen mit Salpetersäure, dreimaligem Eindampfen des salpetersauren Auszuges zur Trockne und darauf folgender Fällung mit Molybdänlösung den Vorzug vor der amtlichen Methode zu geben.

W. Fresenius<sup>1</sup> impft Süßweine mit einer Spur Hefe und läßt vergären, um den für die Veraschung lästigen Zucker zu beseitigen; die vergorene Flüssigkeit wird dann mit dem Bodensatze eingedampft und mit Soda und Salpeter verascht. Eventuell vorhandene Konservierungsmittel (Fluor usw.) können eine Vergärung verhindern. — Vergl. C. Amthor l. c.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß alte Molybdänlösung, welche größere Mengen ausgeschiedener Molybdänsäure enthält, mehr oder weniger, manchmal völlig unbrauchbar ist.

Über eine organische Phosphorverbindung (Lecithin) im Wein siehe: J. Weirich u. G. Ortlieb, Arch. Pharm. 1904. 242, 138; Z. U. N. 1905. 9, 110. — A. Funaro u. L. Barboni, Staz. sper. agr. Ital. 1904. 37, 881; Z. U. N. 1905. 9, 423. — A. Rosenstiel, Arch. Pharm. 1904. 242, 475; Z. U. N. 1905. 9, 423.

### 23. Nachweis der Salpetersäure.

#### 1. In Weißweinen.

„a) 10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrates läßt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfließen, daß sich die beiden Flüssigkeiten nebeneinander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten.

b) Zum Nachweise kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach Nr. 23 unter 1 a nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach Nr. 23 unter 1 a.

#### 2. In Rotweinen.

100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert. Zum Filtrate gibt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach der in Nr. 23 unter 1 a gegebenen Vorschrift. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der in Nr. 23 unter 1 b gegebenen Vorschrift.

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 67.

Anmerkung: Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden; Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen nicht angewendet werden.“

Siehe auch: E. Egger, Arch. f. Hyg. 1884. 2, 373; Ber. üb. d. 7. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1888, 77. Hier folgende Resolution: „Der Nachweis der Salpetersäure gibt einen wertvollen Anhaltspunkt zur Beurteilung, ob eine Verlängerung (Gallisierung, Petiotisierung) des Weines stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschließlich auf den Nachweis der Salpetersäure basiert werden; es müssen noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung des Weines bestimmt behaupten zu können.“ Ferner E. Borgmann, Ztschr. anal. Chem. 1888. 27, 184.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann nach der Methode von Schlösing-Grandeau-Wagner erfolgen.

Die Salpetersäure verschwindet mit der Zeit aus dem Weine (Essigsäurebakterien).

Siehe auch: W. Seifert, Österr. Chem. Ztg. 1898, 285. — W. Seifert u. H. Kaserer, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903. 6, 555. — H. Kaserer, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1903. 6, 197; Z. U. N. 1904. 7, 351. 359. — M. Metelka, Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904. 7, 725; Z. U. N. 1905. 10, 182.

#### 24 und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

„100 ccm Wein werden eingedampft und in der unter Nr. 4 angegebenen Weise verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das trockne Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen.“

#### 26. Bestimmung des Kupfers.

„Das Kupfer wird in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.“

Über die quantitative Bestimmung kleiner Kupfermengen siehe bei „Branntwein“. *J. P. 694 2. 695.*

Vergl. auch E. Mach und K. Portele, Weinl. 1887, Nr. 23; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 2, 265.

Über den Kupfergehalt von Most und Wein aus mit Kupferbrühe gespritzten Weinbergen siehe Th. Omeis, Z. U. N. 1903. 6, 116.

#### 27. Bestimmung des Stickstoffes. *0007-0099.*

50 ccm Wein werden direkt, 25 ccm Süßwein nach vorhergegangener Vergärung im Zersetzungskolben eingedampft und nach Kjeldahl weiter behandelt. Siehe S. 108.

#### 28. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

Derselbe wird im Destillate des Weines geführt. — Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff entsteht mit einigen Tropfen alkalischer

Bleilösung (1 T. Bleiacetat in 10 T. Wasser gelöst, wird mit so viel Natronlauge versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat) eine braune Färbung oder ein brauner Niederschlag;

mit einem Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt, gibt das alkalische Weindestillat eine violette Färbung.

Versetzt man das Destillat mit 0.5 ccm rauchender Salzsäure, löst in der Flüssigkeit einige Körnchen schwefelsaures Para-Amidodimethylanilin und fügt 1—2 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Mischung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit blau durch Bildung von Methyleneblau. (E. Fischer.)<sup>1</sup>

### 29. Bestimmung von Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde, Kalk und Magnesia.

Dieselbe wird in der Asche von 100—200 ccm Wein nach bekannter Methode ausgeführt.

Nach Abscheidung der Kieselsäure durch Eindampfen mit HCl usw. wird das Filtrat eingeeengt, mit  $\text{NH}_3$ , bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, und dann sofort mit Essigsäure versetzt, bis der Niederschlag wieder gelöst ist und die Flüssigkeit sauer reagiert. Durch weitere Zugabe von etwas essigsäurem Ammon werden die in Essigsäure unlöslichen Phosphate von Eisen- und Tonerde ausgeschieden, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia bleiben gelöst. Eisen- und Tonerdephosphat werden abfiltriert, nochmals in Salzsäure gelöst und wie vorhin wieder abgeschieden, um eventuell beigemengten phosphorsaurer Kalk noch zu beseitigen.

Das geglühte Eisen- und Tonerdephosphat ist (bei Überschuß von  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) annähernd zur Hälfte Phosphorsäure, zur Hälfte Eisenoxyd und Tonerde. Eventuell digeriert man das geglühte Eisenoxyd und Tonerde mit KOH, löst in Salzsäure und titriert das Eisen. Hierfür empfiehlt W. Fresenius (l. c. 144) die jodometrische Methode von M. Ripper, Chem.-Ztg. 1894. 18, 133. — In der von den Phosphaten des Eisens und der Tonerde abfiltrierten essigsäuren Lösung wird der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt usw.

### 30. Bestimmung der Alkalien.

Die salzsaure Lösung der Asche von 100 ccm Wein wird in einer Porzellanschale zur Abscheidung der Schwefelsäure mit einigen Tropfen Chlorbaryum, sodann mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung (1:20) versetzt und zur Trockne verdampft zur Entfernung der überschüssigen HCl. Den Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und mit Kalkmilch oder Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion. Die Masse muß jetzt rötlich braun sein, sonst muß noch etwas Eisenchlorid zugegeben werden. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat mit  $\text{AgNO}_3 + \text{NO}_3\text{H}$  keine Trübung mehr gibt. Das Filtrat wird heiß mit Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt; Abfiltrieren des Niederschlages, Auswaschen desselben, Eindampfen des Filtrates, Verjagen der Ammonsalze, Lösen des Rückstandes in  $\text{H}_2\text{O}$ , wiederholte Fällung mit geringen Mengen  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  usw., Wiegen der Chlormetalle, Trennung mit Platinchlorid. Siehe bei „Wasser“.

<sup>1</sup> Berl. Ber. 1883. 16, 2234.

### Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung.<sup>1</sup>

Bei der Beurteilung eines Weines durch den chemischen Sachverständigen handelt es sich nur darum, ob der vorgelegte Wein in seiner Zusammensetzung derjenigen eines Naturweines entspricht; die Frage, ob ein Wein tatsächlich 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.

#### A. Beurteilung der Weine nach dem Weingesetze vom 24. Mai 1901.

1. Verbotene Zusätze. *7. April 1913* Nach ~~dem~~ <sup>des</sup> Weingesetzes vom ~~24. Mai~~ <sup>7. April 1913</sup> 1901 dürfen folgende Stoffe (oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten) dem Weine, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken (Obst- und Beerenweinen) nicht zugesetzt werden:

- Lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. dgl.), *Bismutverbindungen, Kupferverbindungen,*
- Baryum- und Strontium-Verbindungen,
- Borsäure, *Borsäureverbindungen, Borate, Borax, Boraxverbindungen, Boraxverbindungen,*
- Glycerin, *Formaldehyd, Formaldehydverbindungen, Formaldehydverbindungen,*
- Kermesbeeren,
- Magnesiumverbindungen,
- Salicylsäure,
- Oxalsäure, *oxalige Säure, oxalige Säureverbindungen,*
- Unreiner (nicht-technisch reiner) Stärkezucker, *Stärkeverbindungen,*
- Teerfarbstoffe, *Indigo, Indigoverbindungen, Indigoverbindungen, Indigoverbindungen, Indigoverbindungen,*
- (Lösliche Fluor- und Wismut-Verbindungen.) *Wismutverbindungen, Wismutverbindungen,*

Von mehreren der hier angeführten Stoffe kommen geringe Mengen auch in Naturweinen vor; bei diesen genügt dann nicht der qualitative Nachweis, sondern hier sind quantitative Bestimmungen vorzunehmen.

Lösliche Aluminiumsalze. Von diesen kommt nur der Alaun in Betracht, der zuweilen als Zusatz zu Schönungsmitteln und Weinfärbemitteln verwendet wird. Den Alaun als solchen im Weine nachzuweisen ist nicht möglich, sein Nachweis beruht auf der Bestimmung der Tonerde, wobei zu beachten ist, daß auch in Naturweinen geringe Mengen von Tonerde (bis 0.007%) nachgewiesen sind.

Baryum und Strontium sind in Weinen nachgewiesen worden, denen Verbindungen dieser Elemente zur Entgipsung, d. h. zur Verminderung des übermäßigen Schwefelsäuregehaltes gegipster Weine zugesetzt waren.

Borsäure und Borate dienen als Konservierungsmittel; geringe Mengen Borsäure sind in fast allen Naturweinen zu finden; daher ihre Mengen quantitativ zu bestimmen sind. Vergl. S. 639. *1. Bismut, I. P. 46.*

<sup>1</sup> Siehe K. Windisch: Die chem. Unters. u. Beurt. d. Weines, 252 und K. Windisch, Weingesetz; ferner W. Fresenius: Anl. z. Untors. d. Weines.

Glyzerin ist als normales Gärungsprodukt in jedem Weine vorhanden. Vergl. unter „Alkoholzusatz“.

**Kermesbeeren**, die giftigen Früchte von *Phytolacca decandra*, sind hier und da als Rotweinfärbemittel verwendet worden.

Magnesiaverbindungen werden dem Weine wohl nicht absichtlich zugesetzt, doch könnte man denselben mit gebrannter Magnesia entsäuern. Naturweine enthalten 0.003—0.035% MgO.

**Salicylsäure** ist ein vielverwendetes Konservierungsmittel. Auch Naturweine geben, wenn man größere Mengen (100—200 ccm) mit Ather-Petroläther ausschüttelt, zuweilen eine Salicylsäurereaktion. L. Medicus und C. Immerheiser wiesen die diese Reaktion gebende Substanz in Traubenkämmen nach. (Ber. über die 9. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1890, 42.) Wenn man nur 50 ccm Wein ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand mit 10 ccm Wasser aufnimmt, bekommt man keine Reaktion. Vergl. K. Windisch, Z. U. N. 1902. 5, 653; hier weitere Literatur! ferner A. Desmoulières, Bull. Sciences Pharmacolog. 1902. 4, 204; Z. U. N. 1903. 6, 760. D. fand 0.8—1 mg Salicylsäure in 1 Liter Wein. — H. Mastbaum, Chem. Ztg. 1903. 27, 829.

Bei längerem Lagern des Weines verschwindet die Salicylsäure allmählich infolge Zersetzung.

**Oxalsäure**, eine giftige Säure, wurde erst in neuerer Zeit einmal als Zusatz in Wein vorgefunden. — Siehe Looß, Ber. d. landw. Versuchsanstalt Augustenburg 1902, 17; Z. U. N. 1904. 7, 354.

**Unreiner Stärkezucker** erhöht durch seinen Gehalt an unvergärbaren Stoffen den Extraktgehalt eines Weines. Was unter technisch reinem Stärkezucker zu verstehen ist, siehe S. 626 und Ztschr. anal. Chem. 1896. 35. 50. — Über schwer vergärbare Substanzen in alten Weinen siehe C. Schmitt, Die Weine d. Herzogl. Nassauischen Kabinettskellers 1892, 45; M. Barth, Forschungsber. 1896. 3, 30; W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 122.

Teerfarbstoffe werden verwendet, um schwach gefärbten Weinen eine kräftigere Färbung, den Anschein einer besseren, gehaltvolleren Qualität zu geben.

Lösliche Fluorverbindungen werden den Weinen als Konservierungsmittel zugefügt; sie sind auch oft Bestandteile von zur Konservierung angepriesenen Geheimmitteln. Vergl. K. Windisch, Z. U. N. 1901. 4, 961.

Wismutverbindungen wurden in Frankreich als Konservierungsmittel empfohlen.

**2. Schwefelsäuregehalt.** Naturweine enthalten meist nur wenig Schwefelsäure; durch starkes Schwefeln des Weines wie der leeren Fässer<sup>1</sup> und durch Gipsen der Weine kann der Schwefelsäuregehalt eine beträchtliche Höhe erreichen.

Nach § 2<sup>3</sup> des Weingesetzes dürfen Rotweine, mit Ausnahme derjenigen, die als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, in einem Liter nicht mehr Schwefelsäure enthalten, als 2 g neutralem schwefelsaurem Kali, d. h. nicht mehr als 0.09186 (0.092) % SO<sub>3</sub> entspricht.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt die gleiche Grenze für alle in Apotheken feilgehaltenen Weine, auch Dessert- und Weißweine, vor.

**3. Alkoholzusatz.** Nach § 2<sup>4</sup> darf deutschen Weinen bei der Kellerbehandlung nicht mehr als 1 Raumteil Alkohol auf 100 Raumteile Wein zugesetzt werden.

<sup>1</sup> Vergl. W. Fresenius, Forschungsber. 1896. 3, 370.

*Handwritten note:*  
 Aufwandskonto  
 Verrechnung  
 des Weines bis  
 1% kann  
 nicht auf  
 ...  
 ...  
 ...

Deutsche Weine enthalten meist 5—10 Gew.-Proz. Alkohol. Weine mit mehr als 14 Gew.-Proz. Alkohol sind gespritet; vergl. S. 592. Ein hoher Alkoholgehalt fällt meist mit einem niederen Säuregehalt zusammen und umgekehrt.

Über das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin sagt die Kommission vom Jahre 1884:

„Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gew.-T. Weingeist: 7 (bezw. 6) Gew.-T. Glycerin, und 100 Gew.-T. Weingeist: 14 Gew.-T. Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältnis zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist bezw. Glycerin zu schließen.“

„Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Vol.-Proz.) 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 maßgebend.“

Ein während der Gärung entstehender Gehalt der Gärflüssigkeit an Essigsäure kann für den Rest der Gärung die sich bildenden Glycerinmengen unter die bei normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7  $\frac{0}{0}$  des entstehenden Weingeistes hinabdrücken und zwar zum Teil bis unter 6  $\frac{0}{0}$ .

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  $\frac{0}{0}$  fixer Säure nur zwischen 7.6 und 9.5  $\frac{0}{0}$  der Weingeistmenge.<sup>1</sup>

Das Alkohol:Glycerinverhältnis kann über 100:14 steigen bei sehr alten Weinen; auch kann bei kahmig oder essigstichig gewordenen Weinen ein Teil des Alkohols verschwunden, zu Kohlensäure oder Essigsäure oxydiert sein.

Die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland hat im Jahre 1898 folgenden Beschluß gefaßt:<sup>2</sup>

„Als mit Glycerin versetzt ist ein Wein zu beanstanden, wenn bei einem 0.5 g in 100 ccm Wein übersteigenden Glycerin Gehalte

1. der Extraktgehalt nach Abzug der nicht flüchtigen Säure zu mehr als  $\frac{2}{3}$  aus Glycerin besteht, oder

2. das Verhältnis von Glycerin zu Alkohol mehr als 10.5:100 und das Gesamtextrakt nicht mindestens 1.8 g in 100 ccm beträgt.“

Über das Alkohol-Glycerinverhältnis sowie über das Verhalten des Glycerins beim Lagern des Weines siehe noch K. Windisch: Die chemischen Vorgänge beim Werden des Weines S. 24.

4. **Gallisierter Wein.** Für die Beurteilung der Beschaffenheit und Zusammensetzung gezuckerter Weine nach der in § 2 Nr. 4 des Weingesetzes (siehe S. 583) bezeichneten Richtung gelten nach der Bekanntmachung des Bundesrates vom 2. Juli 1901 folgende Grundsätze:

a) Bei Beurteilung der Beschaffenheit ist auf Aussehen, Geruch und Geschmack des Weines Rücksicht zu nehmen.

<sup>1</sup> M. Barth, Ztschr. f. Weinb. u. Kellerwirtschaft 1885, Nr. 9. — <sup>2</sup> Ztschr. anal. Chem. 1898. 37, 599.

Ein sog. analysenfester Wein kann also auch auf Grund seines Aussehens, seines Geruches und Geschmackes als infolge des Gallisierens verfälscht erscheinen, weil er in dieser Beziehung unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des in Frage kommenden Weinbaugebietes fällt. In Fällen also, in denen die chemische Analyse nicht ausreicht, eine übermäßige Zuckering nachzuweisen, kann auch das Urteil praktischer Sachverständiger zugezogen werden und entscheiden.

b) Die chemische Untersuchung hat sich auf die Bestimmung aller Bestandteile des Weines zu erstrecken, welche für die Beurteilung der Frage von Bedeutung sind, ob das Getränk als Wein im Sinne des Gesetzes anzusehen und seiner Zusammensetzung nach durch die Zuckering nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des Weinbaugebietes herabgesetzt worden ist, dem es nach seiner Benennung entsprechen soll.

c) Insbesondere darf durch den Zusatz wäßriger Zuckerlösung bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, und zwar:

bei Weißwein

der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1.6 g, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1.1 g,

der nach Abzug der Gesamtsäuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 g,

der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0.13 g.

bei Rotwein

der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1.7 g,

der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1.3 g,

der nach Abzug der Gesamtsäuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1.2 g,

der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0.16 g in einer Menge von 100 ccm Wein herabgesetzt sein.

Bei der Feststellung des Extraktgehaltes ist die 0.1 g in 100 ccm Wein übersteigende Zuckermenge in Abzug zu bringen und außer Betracht zu lassen.

Die sog. Grenzzahlen sind also nicht für sich allein maßgebend. Gezuckerte Weine, welche ihnen nicht genügen, sind zu beanstanden. Weine, welche den Grenzzahlen genügen, sind deshalb noch nicht immer Weine im Sinne des Gesetzes, sie müssen auch in ihrer sonstigen Beschaffenheit und Zusammensetzung und in ihrer sonstigen chemischen Zusammensetzung sich als Weine im Sinne des Gesetzes erweisen.

Die sog. Grenzzahlen sind keine Durchschnittszahlen, keine Mittelzahlen, sondern sie stellen die untersten Grenzen vor, die bei nicht gezuckerten Weinen in der Regel beobachtet werden.

Weine, welche in naturreinem Zustande die Grenzzahlen nicht erreichen, können selbstverständlich nicht beanstandet werden; gegebenenfalls ist der Nachweis zu erbringen, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederem Extrakt- bzw. Aschengehalte vorkommen. Eine Verbesserung solcher Weine durch Gallisieren ist ausgeschlossen. K. Windisch rät, solchen Naturwein zunächst mit einem anderen extrakt- und aschereichen Naturwein zu ver-

schneiden und dann erst die Mischung rationell zu verbessern. Da der Extrakt- und Aschengehalt bei der Umgärung nicht mehr wesentlich vermindert wird, kann man die nötigen Wasser- und Zuckerzusätze sicherer berechnen, so daß man der Gefahr, einen überstreckten Wein zu bekommen, leicht entgeht.

Übrigens sei darauf verwiesen, daß gerade die am meisten verbesserungsbedürftigen Moste aus geringen und stets auch feuchten Jahren fast allgemein sehr extrakt- und aschereich sind, daher die Gefahr einer Unterschreitung der Grenzzahlen infolge des Zusatzes wäßriger Zuckerlösung bei den verbesserungsbedürftigsten Produkten sehr gering ist. Andererseits kommen an Extrakt- und Mineralbestandteilen arme Weine meist gerade in trocknen und guten Weinjahren vor und haben die Produkte solcher Jahre eine Verbesserung und Streckung kaum nötig.

Von einschneidender Bedeutung ist die Bestimmung des § 3 Abs. 2, nach welchem das Feilhalten und Verkaufen aller gallisierten Weine, die den Vorschriften des § 2<sup>4</sup> nicht genügen, selbst unter Deklaration, verboten ist, auch dann, wenn die Herstellung nicht gewerbsmäßig erfolgt. Auch muß der überstreckte Wein nach § 18 des Gesetzes in allen Fällen eingezogen werden.

Durch dies Verkaufsverbot ist der überstreckte Wein den Kunstweinen gleichgestellt, welche in § 3 des Gesetzes behandelt werden. Überstreckte Weine sind nicht mehr Weine im Sinne des Gesetzes und daher ist die Rückverbesserung derselben, der Verschnitt mit extraktreicherem Wein verboten; denn erlaubt ist nach § 2<sup>2</sup> nur der Verschnitt von Wein mit Wein, wobei das Gesetz nur an unverfälschte Weine gedacht hat, nicht an solche, die dem Weingesetze widersprechen. Es ergibt sich das auch aus den technischen Erläuterungen zum Weingesetze (Verlag von J. Springer, Berlin 1892), in denen es heißt: Auch der deutsche Weinhandel ist, falls er konkurrenzfähig bleiben soll, auf das Verschneiden der Weine angewiesen, und es empfiehlt sich daher, die Zulässigkeit dieses Verfahrens in dem vorliegenden Gesetze ausdrücklich auszusprechen, um so mehr, als es einem Zweifel wohl nicht unterliegt, daß ein durch Vermischen von unverfälschten Weinen erzielter Wein an sich als ein verfälschter nicht zu betrachten ist.“

Die Rückverbesserung der Weine behandeln noch: R. Kayser, Ztschr. öff. Chem. 1904. 20, 375 (Vortrag; siehe auch die Diskussion zu demselben). — Weinbau u. Weinhandel 1904, Nr. 48; das. Nr. 50 (W. Fresenius); das. Nr. 51 (Fr. Mallmann). — K. Windisch, Z. U. N. 1905. 9, 385. — Weinbau u. Weinhandel 1905, Nr. 14 u. Nr. 15.

Vergl. folgende Anhaltspunkte der 1. Kommission zur Beratung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden im Jahre 1884.

„Weine, welche lediglich aus reinem Traubensaft<sup>1</sup>e<sup>1</sup> bereit<sup>1</sup> sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extraktmengen, welche unter 1,5 g in 100 ccm liegen.<sup>1</sup> Extraktärmere Weine sind somit zu beanstanden, falls nicht nachgewiesen wird, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges mit so niederen Extraktmengen vorkommen.“

Nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren beträgt der Extraktrest bei Naturweinen nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen mindestens 1,1 g, nach Abzug der freien Säuren mindestens 1 g 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.“

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.

<sup>1</sup> In Österreich wird 1,4 g als unterste Grenze angenommen.

Zu berücksichtigen ist ferner, daß auch beim Lagern der Weine der Extrakt durch Ausscheidungen vermindert, durch Verdunstung von Alkohol und Wasser vermehrt werden kann. Man kann jedoch sicher annehmen, daß für die große Mehrzahl der Weine der zuckerfreie Extrakt (im Sinne der amtlichen Anweisung) bei Weißweinen nicht unter 1.60, bei Rotweinen nicht unter 1.80 heruntergeht.

Unter **totalem Extraktrest** versteht man die Zahl, welche man erhält, wenn man von dem Extrakte die Summe von nichtflüchtigen Säuren, Mineralstoffen und Glycerin abzieht. Diese Zahl (die Menge der nicht bestimmten Extraktstoffe) übersteigt bei Naturweinen fast immer 0.45 g, bei rationell gezuckerten Weinen pflegt sie nicht unter 0.35 g zu sinken.<sup>1</sup> Im allgemeinen darf man annehmen, daß glyzerinreiche, aus zuckerreichen Mosten entstandene Weine auch größere Mengen der nicht bestimmten Extraktstoffe enthalten. Ferner entsteht aus einem säurearmen, zuckerreichen Most ein säurearmer, aber glyzerinreicher Wein und umgekehrt. Die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland stellte daher 1894 folgenden Satz auf:<sup>2</sup>

„Ein Weißwein, welcher weniger als 0.4% Gesamtsäure, einschließlich höchstens 0.06% flüchtige Säure, also weniger als 0.325% nichtflüchtige Säure enthält, darf nicht weniger als 1.7 g Extrakt in 100 ccm enthalten.“

Der Gehalt der Weine an Mineralstoffen geht nur in seltenen Fällen und meist nur in bestimmten Weinbaugebieten (z. B. an der Mosel und in bestimmten Jahren<sup>3</sup> unter 0.14% hinunter.

Vergl. P. Kulisch, Ztschr. angew. Chem. 1892, 238; 1893, 567; Ztschr. anal. Chem. 1894, 33, 654. — C. Amthor, Forschungsber. 1894, 1, 19. — M. Barth, das. 1894, 1, 166, 211. — A. Schnell, Ztschr. angew. Chem. 1894, 209; Fr. Mallmann, das. 1895, 341.

Die Weinkommission vom Jahre 1894 sagte daher:

„Weine, welche weniger als 0.14 g Mineralstoffe in 100 ccm enthalten, sind zu beanstanden, wenn nicht nachgewiesen werden kann, daß Naturweine derselben Lage und desselben Jahrganges, die gleicher Behandlung unterworfen waren, mit so geringen Mengen von Mineralstoffen vorkommen.“<sup>4</sup>

Und bezüglich des Verhältnisses 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.“

Extraktarme Weine sind stets auch arm an Aschebestandteilen; eine Ausnahme machen die petiotisierten Weine, die Tresterweine.

<sup>1</sup> W. Fresenius, Anleitung zur Beurteilung des Weines, 165. — L. Grünhut, Vortrag. Z. U. N. 1901, 4, 1161. — <sup>2</sup> Ztschr. anal. Chem. 1894, 33, 629. — <sup>3</sup> Nach M. Barth infolge abnormer Hitze und Trockenheit, daher Mangel an Bodenfeuchtigkeit, Einschränkung der Aufnahme von Mineralstoffen mit Hilfe der Wurzel. — <sup>4</sup> In Österreich wird 0.13 g als unterste Grenze angenommen.



hier ist die gesamte Weinsäure als halbgebundene vorhanden und beteiligt sich nur zur Hälfte an den freien Säuren des Weines.

$$\text{Säurerest also} = 0.43 - 0.10 = 0.33.$$

Der Säurerest besteht im wesentlichen aus der halbgebundenen und freien Äpfelsäure, aus Bernsteinsäure und dem schwach sauer wirkenden Gerbstoff.

Ein Zusatz von Weinsäure zum Weine würde nur die Gesamtsäure, nicht aber den Säurerest erhöhen; nur durch Zusatz von Citronensäure könnte der Säurerest erhöht werden, daher auf diese, die in Naturweinen nur in Spuren vorhanden sind, eigens geprüft werden muß.

Tamarindenfrüchte enthalten etwa 1.7% Citronensäure.

**5. Tresterweine, petiotisierte Weine,** deren gewerbsmäßige Herstellung nach § 3<sup>1</sup> verboten ist, haben infolge ihrer Bereitungsweise meist einen geringen Gehalt an Extraktstoffen, an freien Säuren, Stickstoff und Phosphorsäure; dagegen sind sie oft reich an Asche, besonders Kali und Kalk, und an Gerbstoff. Tresterweine neigen meist zum Essigstich (hoher Gehalt an flüchtiger Säure).

Weine mit relativ hohem Aschengehalte (wesentlich mehr als  $\frac{1}{10}$  des Extraktes) und hohem Gerbstoffgehalte sind in der Regel als Tresterweine anzusprechen.

Der Gerbstoffgehalt allein bietet kein sicheres Beurteilungsmaterial; denn einerseits können auch Weißweine, deren Most längere Zeit mit den Trestern in Berührung blieb und teilweise vergor, viel Gerbstoff enthalten (sie werden dann allerdings auch einen höheren Extraktgehalt aufweisen); auch kann der Gerbstoffgehalt durch Schönen mit großen Tanninmengen erhöht sein; andererseits kann man durch Schönen mit Gelatine oder Eiweiß den Gerbstoff aus Tresterweinen zum Teil entfernen.

Weißweine, welche mehr als 0.03% Gerbstoff (Grenzzahl nach J. Nessler und M. Barth)<sup>1</sup> enthalten, sind entweder längere Zeit mit den Trestern in Berührung gewesen (Maischegärung), oder sie haben vor dem Schönen einen Tanninzusatz erhalten und zwar mehr als sich nachher mit dem Schönungsmittel abgeschieden hat, oder sie sind Tresterweine.

Rote Tresterweine sind gerbstoffärmer, als die entsprechenden normalen Weine, da die Rotweintrester bereits extrahiert sind.

Vergl. J. Stern, Ztschr. f. Nahr.-Unter. u. Hyg. 1893. 7, 409. — E. Späth, Ztsch. angew. Chem. 1896, 721.

Nach M. Barth<sup>2</sup> sind Weine, welche nach Abzug der fünffachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom Gesamtextrakt weniger als 1.5 g Extraktrest zeigen, Tresterweine oder Verschnitte von Wein mit Tresterweinen oder übermäßig verlängerte, über Trestern vergorene Weine.

Mit der Auslaugung der Trester muß eine entsprechende, mit dem Gerbstoffgehalt korrespondierende Extrakterhöhung verbunden sein. — Nach W. Fresenius u. L. Grünhut ist der Faktor 5 zu hoch; der Faktor 4 würde eher entsprechen.

Der Möslingersche Säurerest liegt bei Tresterweinen gewöhnlich unter 0.28.

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1884. 23, 322. — <sup>2</sup> Ber. über die 17. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1898, 74; Z. U. N. 1899. 2, 106.

Nach W. Fresenius und L. Grünhut<sup>1</sup> ist es ein weiteres<sup>2</sup> charakteristisches Merkmal für Tresterweine, die Weinsäure ausschließlich an Kali gebunden (als Weinstein) zu enthalten, sofern sie bei der Herstellung keinen Zusatz freier Weinsäure erhielten. Ausnahmen kommen nur selten vor; bei ihnen ist die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure erheblich geringer als 0.1 g in 100 ccm.

Diese Beurteilungsnorm ist nur für Weißweine zu verwenden.

Tresterweine zeigen meist ein hohes Alkohol-Glyzerin-Verhältnis (100:10).

Der totale Extraktrest liegt bei Tresterweinen meist unter 0.5 g in 100 ccm, kann jedoch diese Grenze erheblich überschreiten.

Das Auftreten hoher Aschenmengen ist nicht auf Tresterweine beschränkt; manche Jahrgänge gewisser Weinbaugebiete besitzen abnorm hohe Aschengehalte.<sup>3</sup> Ein hoher Aschengehalt kann außerdem durch Schönung mit Kochsalz bedingt sein. Es gibt übrigens auch Tresterweine mit normalem Aschengehalte.

Normale Weine zeigen nach W. Fresenius und L. Grünhut einen **Alkalinitätsfaktor** =  $\frac{\text{Gesamt-Alkalinität} \times 0.1}{\text{Mineralstoffgehalt}}$  von 0.8—1.0; bei Tresterweinen ist derselbe vielfach erhöht. Dieser Faktor kann jedoch durch sekundäre Vorgänge beeinflusst sein.

Durch Zusatz organischer Säuren (auch Weinsäure) kann das Bindungsverhältnis der Aschenbestandteile so verändert sein, daß eine an Karbonaten reichere, eine Asche mit höherer Alkalinität entsteht; ebenso durch Entsäuern des Weines. Durch öfteres Schwefeln und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure wird die Alkalinität der Asche vermindert, daher auf abnormen Schwefelsäuregehalt zu prüfen ist.

Die Ermittlung des Alkalinitätsfaktors kann als Vorprüfung auf zugesetzte organische Säuren bei der Verwertung des Säurerestes nach Möslinger dienen. //

Petiotisierte Weine haben nach C. Weigelt (Dingl. Journ. 1878. 230, 489; Ztschr. anal. Chem. 1880. 10, 228) einen niederen Stickstoffgehalt.

Analysen von Tresterweinen siehe bei E. Späth, M. Barth u. W. Fresenius u. L. Grünhut in oben näher bezeichneten Arbeiten.

**6. Hefenweine** — ihre gewerbsmäßige Herstellung ist nach § 3<sup>2</sup> des Weingesetzes verboten — enthalten meist wenig Extrakt und Säure, oft aber viel Aschenbestandteile.

**7. Rosinenweine** (auch andere unter Zuhilfenahme von getrockneten Früchten hergestellte Weine) sind außer durch ihren eigentümlichen Geruch und Geschmack meist kaum von Wein aus frischen Trauben zu erkennen; sie enthalten gewöhnlich viel flüchtige Säuren und einen höheren Aschengehalt.

Die gewerbsmäßige Herstellung derselben (mit Ausnahme von Dessertweinen) ist nach § 3<sup>3</sup> des Weingesetzes verboten.

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 472. — <sup>2</sup> Ein neben anderen, nicht für sich allein beweisendes Merkmal. — <sup>3</sup> L. Grünhut, Chemie des Weines, 125.

Analysen von Rosinenweinen siehe: R. Kayser, Rep. anal. Chem. 1882. 2, 53. — F. Schaffer, Ztschr. anal. Chem. 1885. 24, 559. — W. Möslinger, Z. U. N. 1899. 2, 101. — W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 511. — A. Schneegans, Arch. f. Pharm. 1901. 239, 589; Z. U. N. 1902. 5, 487. — Nach L. Cazeneuve u. L. Ducker (Bull. de la soc. chim. de Paris [3. Sér.] 3, 514; Ztschr. anal. Chem. 1896. 35, 405) besitzen Rosinensüßweine einen höheren N-Gehalt als echte Süßweine (0.15% gegenüber 0.10%).

8. Die Verwendung aller Süßstoffe, mit Ausnahme der in § 2<sup>4</sup> genannten, also auch von Glyzyrrhizin, dem Glykosid des Süßholzes und der Lakritze, sowie der künstlichen Süßstoffe ist nach § 3<sup>6</sup> des Weingesetzes verboten. Vergl. auch das Süßstoffgesetz S. 438.

9. Zusatz von Säuren und saurehaltigen Körpern. Unverdorbene Moste bezw. Weine enthalten von Natur eine genügende, öfter zu große Menge Säure, weshalb ein Zusatz von Säuren oder saurehaltigen Körpern, Weinstein, Tamarinden, Obstwein usw. nicht erforderlich ist. Wo ein solcher Zusatz gemacht wird, soll er eine stattgefundene Verdünnung für den Geschmack verdecken.

Ein nach § ~~2~~ verbotener Zusatz von Säuren, der qualitativ oder quantitativ nachzuweisen wäre, läßt sich meist an einer Veränderung der bei normalen Weinen beobachteten gegenseitigen Verhältnisse der einzelnen Weinbestandteile erkennen.

Auch die Verwendung von Weinsäure zum Auflösen von Hausenblase ist verboten, wenngleich bei normaler Verwendung die Menge Säure für 4—6 hl nur 10 g beträgt, der Säuregehalt also nur um 0.002% erhöht würde.

Der Gesamtsäuregehalt normaler Weine geht in der Regel (außer bei Süßweinen) nicht unter 0.45% hinunter; er liegt meist zwischen 0.45 und 1.25%. Über Säureverminderung durch Weinsteinabscheidung, durch Bakterienwirkung siehe S. 576, über Säurevermehrung (Bildung von Essigsäure, Milchsäure usw.) siehe unter „Weinkrankheiten“. Über das Verhältnis des Säuregehaltes zu dem Gehalte an Alkohol, Extrakt und Glycerin siehe unter 4.

Die Menge der freien Weinsäure wurde von J. Nessler und M. Barth zu etwa  $\frac{1}{6}$  der gesamten nichtflüchtigen Säuren angenommen; nach neueren Untersuchungen kann dieselbe jedoch dies Verhältnis beträchtlich übersteigen (P. Kulisch). Im allgemeinen bleibt aber ein relativ hoher Gehalt an freier Weinsäure immerhin verdächtig. Die Menge der freien Weinsäure schwankt zwischen 0.0 und 0.18%.

Der Weinstein ist ein normaler Weinbestandteil; im Mittel beträgt der Gehalt an Weinstein 0.20%, er schwankt nach M. Barths Untersuchungen zwischen 0.036 und 0.352<sup>1</sup> und liegt meist zwischen 0.15 und 0.25%.

Ein niedriger Gehalt an Weinstein kann bedingt sein durch Strecken des Weines, durch starke Temperaturerniedrigung, bei welcher

<sup>1</sup> Ältere Bestimmungen können nicht zugezogen werden, da sie nach anderen Methoden ausgeführt wurden.

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).

Siehe noch M. Petrowitsch, Ztschr. anal. Chem. 1886. 25, 198 (Wein ohne Weinstein) und hierzu: V. G. Ackermann, Das. 1892. 31, 405.

Der Gesamtweinsäuregehalt der Weine schwankt zwischen 0.04 und 0.562%. Eine Ausscheidung von Weinstein (siehe oben) bedingt natürlich eine Abnahme der Gesamtweinsäuremenge.

Äpfelsäure kommt besonders in Weinen geringerer Jahrgänge in größerer Menge im Wein vor (nach Kayser 0.272—0.396 g in 100 ccm).

Bernsteinsäure ist ein normales Nebenprodukt der alkoholischen Gärung.

Citronensäure ist in Naturweinen nur in sehr geringen (0.003 g in 100 ccm) Mengen vorhanden; die Anwesenheit größerer Mengen deutet auf Zusatz (zum Auffrischen übermäßig gestreckter Weine), oder auf Verwendung von Tamarindenmus (Kunstmotsubstanzen).

10. **Zusätze von Bouquetstoffen und Essenzen** werden sich in der Regel auf chemischem Wege nicht nachweisen lassen. (Bestimmung der Ester und höheren Alkohole?) Die Kostprobe bietet den besten Anhalt.

Ein Zusatz von Bouquetstoffen zum Wein bezweckt, diesen mit dem Scheine einer besseren Beschaffenheit zu versehen.

G. Jacquemin<sup>1</sup> hat empfohlen, zur Verbesserung des Weinbouquets Traubenblätter bzw. deren Extrakte mit dem Moste vergären zu lassen.

Über griechische Resinatweine — dieselben werden durch Zugabe von 4—6% Harz zum Traubenmost hergestellt; die fertigen Weine bekommen dadurch einen eigenartigen Geruch und Geschmack, sie enthalten jedoch nur 0.004 bis 0.005% Harz — siehe A. K. Dambergis, Österr. Chem.-Ztg. 1903. 6, 316.

11. **Zusätze von Obstmost und Obstwein, von Gummi und anderen, den Extraktgehalt erhöhenden Stoffen** sind nach § 3<sup>6</sup> verboten.

In reinem Zustande unterscheiden sich Obstweine und Traubenweine oft nicht unerheblich in ihrer chemischen Zusammensetzung; reine Apfelweine enthalten nur wenig oder keine Weinsäure und weinsaure Salze; andere Arten Obstweine enthalten aber auch Weinsäure und Citronensäure (Johannisbeerweine). Apfelwein enthält meist mehr Mineralstoffe und durch Alkohol fällbare Pektinstoffe, sowie einen größeren Extraktrest als Traubenwein. Der chemische Nachweis des Verschnittes von Traubenwein mit Obstwein ist jedoch nur ausnahmsweise mit Sicherheit zu führen; ein starker Zusatz von Obstwein kann sich durch den Geruch und Geschmack zu erkennen geben.

Vergl. K. Portele, Ztschr. landw. Versuchsst. Österr. 1898. 1, 241 (Prüfung der Trübung des Weines oder des Gelägers auf Stärkekörner der Äpfel usw.) — J. Formaneck u. O. Laxa, Z. U. N. 1899. 2, 401 (hier weitere Literatur).

<sup>1</sup> Compt. rend. 1897. 125, 114; 1899. 128, 369.

K. Windisch (Weingesetz, 80) macht auf ein hierher gehöriges, säurehaltiges und den Extrakt erhöhendes Weinfälschungsmittel aufmerksam, die Weinschlempe.

B. Beurteilung der im Weingesetze nicht aufgeführten Zusätze, Manipulationen usw.

Für diese ist das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 maßgebend.

12. Flüchtige Säuren.

Essigsäure, die in geringen Mengen in jedem Weine enthalten ist, kann in größeren Mengen auftreten infolge des Wucherns von *Mycoderma aceti* (nachlässige Behandlung). Der Essigstich macht sich bei gleichem Gehalte der Weine an flüchtigen Säuren um so weniger bemerkbar, je mehr Extrakt und Asche der Wein enthält, je höher die Alkalinität der Asche ist und je mehr diese Alkalinität die Acidität der im Weine vorhandenen Weinsäure übertrifft.

Die freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie stellte 1897 auf Vorschlag von W. Möslinger folgende Beurteilungsnormen für den Gehalt der Weine an flüchtiger Säure auf:<sup>1</sup>

a) Das erste jugendliche Stadium des Weines ausgenommen, sollen deutsche Weißweine hinsichtlich der flüchtigen Säure als normal gelten, wenn sie nicht mehr als 0.09, deutsche Rotweine, wenn sie nicht mehr als 0.12 g flüchtige Säure in 100 ccm aufweisen.

b) Als nicht mehr normal, aber noch nicht zu beanstanden sollen deutsche Weißweine gelten, welche zwar über 0.09, aber nicht über 0.12, deutsche Rotweine, die zwar über 0.12, aber nicht über 0.16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten.

c) Deutsche Weißweine, die über 0.12 und deutsche Rotweine, die über 0.16 g flüchtige Säure in 100 ccm enthalten, stellen keine normale Handelsware vor, sind gutachtlich in dieser Weise zu bezeichnen und zu beanstanden, auch dann, wenn die Kostprobe nichts Auffälliges ergibt.

d) Ein Weißwein oder Rotwein ist dann als „verdorben“ im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen, wenn bei einem Gehalte von über 0.12 bzw. 0.16 g flüchtiger Säure in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist (§ 10<sup>2</sup> und § 11 des Nahr.-Ges.).

e) Deutsche Edelweine und Weine, die länger als 10 Jahre im Fasse gelagert haben, werden von den Bestimmungen in a), b) und c) nicht getroffen. Die Beurteilung derselben nach ihrem Gehalte an flüchtiger Säure hat unter Berücksichtigung der besonderen, von Fall zu Fall verschiedenen Verhältnisse zu geschehen.“

Siehe auch: B. Haas: Üb. d. Essigsäuregehalt der österr. u. ital. Weißweine, sowie der Süßweine im allgemeinen. Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1904. 7, 775.

13. Schweflige Säure. Diese gelangt in den Wein durch das sog. „Einbrennen“ der Fässer mit angezündeten Schwefelschnitten; die schweflige

<sup>1</sup> Forschungsber. 1897. 4, 339.

Säure geht bei längerem Lagern des Weines allmählich in Schwefelsäure über. Vergl. S. 577.

Bekanntlich ist die schweflige Säure schon in kleinen Mengen imstande, die menschliche Gesundheit zu schädigen; es sind daher wiederholt Grenzzahlen für den höchst zulässigen Gehalt des Weines an schwefliger Säure aufgestellt worden, die zwischen 8 und 80 mg in 1 Liter schwanken. Durch neuere Untersuchungen<sup>1</sup> ist festgestellt, daß die schweflige Säure zum großen Teile in organischer Bindung im Weine enthalten ist, als aldehydschweflige Säure, welche viel weniger gesundheitsschädlich sein soll.<sup>2</sup> Der chemische Sachverständige hat daher nur die Menge der im Weine vorhandenen schwefligen Säure, der freien wie der gebundenen, festzustellen und die Beurteilung darüber, ob diese Menge geeignet ist, die menschliche Gesundheit zu schädigen, dem ärztlichen Sachverständigen zu überlassen (§§ 12<sup>1</sup> u. 14 des Nahr.-Ges.).

Siehe noch: L. Grünhut: Die schweflige Säure im Wein. Z. U. N. 1903. 6, 927. — Carles: Die Verminderung der schwefl. Säure im Weißwein. (Durchlüftung; Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd). Rép. Pharm. 1905. [3]. 17, 97; Z. U. N. 1906. 11, 40.

14. **Fremde Pflanzenfarbstoffe** mit Ausnahme des Kermesbeerenfarbstoffes sind durch das Weingesetz nicht verboten. Ein Zusatz von säurehaltigen färbenden Frucht- und Pflanzensäften (Kirsch-, Heidelbeer-, Malvensaft) kann nach § 3<sup>5</sup> beanstandet werden. Eine Färbung des Weines ist aber als Nachahmung oder Verfälschung im Sinne des § 10 des Nahr.-Ges. anzusehen, weil der Farbzusatz (Couleur usw.) dem Weine nur den Schein besserer Beschaffenheit, nicht die wirklichen Eigenschaften eines gehaltreichen Weines gibt.

15. **Konservierungsmittel**, die im Weingesetze nicht genannt sind (Abrastol usw.), sind nach dem Nahr.-Ges. zu beurteilen.

16. Der **Stickstoffgehalt** der Weine liegt nach L. Weigert<sup>3</sup> meist zwischen 0.007 und 0.09%, Tresterweine haben wenig, Hefen- und Hefenpreßweine oft viel Stickstoff. Im Weine verbliebene eiweißartige Schönungsmittel erhöhen den Stickstoffgehalt.

17. Die **Mineralstoffe**. Für die einzelnen Mineralstoffe sind allgemein gültige Grenzwerte nicht anzunehmen.

Der Kochsalzgehalt normaler Weine geht im allgemeinen nicht über 0.015% hinaus. Der von der Kommission im Jahre 1884 festgesetzte Minimalgehalt von 0.05 NaCl war so hoch gegriffen, weil früher beim Schönen manchmal Kochsalz zugegeben wurde, wohl meistens in der Absicht, den Aschengehalt der Weine zu erhöhen; im neuen Wein-

<sup>1</sup> C. Schmitt: Die Weine des Herzogl. Nass. Kabinettskellers. Wiesbaden 1892, 34; M. Ripper, Weinb. u. Weinh. 1890. 8, 168; Journ. prakt. Chem. [2] 1892. 46, 427; Forschungsber. 1895. 2, 12. 35. — <sup>2</sup> C. Schmitt l. c.; Leuch, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. 32, 397. 409. — <sup>3</sup> Mitteil. der Versuchsst. Klosterneuburg 1888. Heft 5, 87.

gesetze ist das Kochsalz aus der Zahl der zulässigen Zusatzstoffe gestrichen. — Kochsalzgehalt des verwendeten Wassers!

Der Phosphorsäuregehalt der Weine schwankt sehr (0.004 bis 0.09 ‰). Die frühere Annahme, daß bessere Weinsorten stets mehr Phosphorsäure enthalten sollen als geringere, ist unbegründet. Bei nicht süßen Weinen kann auf Grund eines niedrigen Phosphorsäuregehaltes allein eine Beanstandung nicht ausgesprochen werden; bei der Beurteilung der Süßweine spielt die Phosphorsäure eine wesentliche Rolle. Siehe dort.

Werden Weine statt des Gipsens mit einfach phosphorsaurem Kalk behandelt, so scheidet sich weinsaurer Kalk ab, und phosphorsaures Kali bleibt in Lösung.

Der Kalkgehalt normaler Weine schwankt zwischen 0.003 und 0.05 ‰ (Entsäuern mit kohlenstoffsaurem Kalk), der Magnesiumgehalt zwischen 0.003 und 0.03 ‰, der Kaliumgehalt zwischen 0.02 und 0.2 ‰ (Erhöhung durch Gipsen, Entsäuern mit kohlenstoffsaurem Kali), der Natriumgehalt zwischen 0.002 und 0.015 ‰ (Kochsalzzusatz).

Nach O. Krug<sup>1</sup> schwankte der Natriumgehalt von 48 Weinproben zwischen 0.4–6.0 mg in 100 cm; in etwa 80 ‰ der Fälle betrug der Natriumgehalt kaum 1 ‰ der Gesamtsäure.

**18. Einfluß von Krankheiten** auf die Zusammensetzung des Weines. Hierüber sagt die Kommission vom Jahre 1884:

„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.“

Schwefelwasserstoffhaltige Weine (s. S. 581) sind so lange vom Verkehr auszuschließen, bis der Fehler beseitigt ist.

Weine aus den äußerst zuckerarmen Beeren von an *Peronospora* erkrankten Stöcken gewonnen enthalten oft nur 3–4 ‰ Alkohol; bei normalem Extrakt- und Aschengehalte enthalten sie viel Säure, daher ihre Extraktreste fast immer unter die gesetzliche Grenze für gezuckerte Weine gehen.

#### 19. 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 Weine kann ein zuckerreicher Wein beigemischt worden sein.“ (Kommission im Jahre 1884)

#### C. Beurteilung der Süßweine.

Die Zusammensetzung der Süßweine ist je nach ihrer Herstellungsweise (vergl. S. 592) eine verschiedene. Die konzentrierten Süßweine

<sup>1</sup> Z. U. N. 1905. 10, 417.

enthalten neben Zucker auch die nicht vergärbaren Extraktstoffe, den zuckerfreien Extraktrest und die Mineralbestandteile, unter letzteren besonders die Phosphorsäure in weit größerer Menge als die gewöhnlichen Weine; unter ihnen stehen die Süßweine der Tokayer Gegend (Tokayer, Hegyaljer, Szamorodner), sowie die in gleicher Weise hergestellten Ausbrüche (Rußter usw.) obenan.

Die nichtkonzentrierten Weine stehen, abgesehen von ihrem Zucker- und Alkoholgehalte, den gewöhnlichen Weinen nahe. Die alkoholisierten, durch Zusatz von Alkohol stumm gemachten Moste enthalten, da eine Gärung nur kurze Zeit stattgefunden hat, nur wenig Glycerin; sie sind meist arm an fixer und reich an flüchtiger Säure.<sup>1</sup> Süßweine, welche durch Zusatz von Zucker zum vergorenen Weine hergestellt sind, haben einen Glyceringehalt, der dem durch Gärung entstandenen Alkoholgehalte entspricht; ihr Gehalt an fixer Säure ist normal, der Gehalt an flüchtiger Säure meist nicht erhöht.

Vielfach findet bei der Herstellung von Süßweinen ein Alkohol- und Zuckerzusatz gleichzeitig statt.

Da in südlichen Gegenden der süße Traubensaft ebenso billig ist wie der Zucker, so kommen mit Zucker versetzte Süßweine wohl nur bei Kunstsüßweinen vor, wie in Österreich-Ungarn, wo ein Zucker- und Alkoholzusatz zur Herstellung von Süßweinen (mit Ausnahme der Tokayer, Hegyaljer und Szamorodner) erlaubt ist.

Südliche Süßweine mit Zuckerzusatz sind daher zu beanstanden; mit Zucker versetzte Ungarweine sind als solche zu bezeichnen.

Die freie Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie hat auf ihrer 16. Jahresversammlung im Jahre 1897 in bezug auf die Beurteilung der Süßweine folgende Beschlüsse gefaßt:<sup>2</sup>

1. Die Begutachtung der Süßweine hat sich in erster Linie darüber auszusprechen, ob ein konzentrierter Süßwein vorliegt oder nicht. Sie hat ferner auf Grund der analytischen Daten eine Charakterisierung der Herstellungsart zu geben. Wenn die auf diese Weise erkannte Herstellungsart mit der im Ursprungsland, aus dem der betreffende Wein seiner Benennung nach stammen soll, üblichen und erlaubten im Widerspruch steht, so hat Beanstandung einzutreten.

2. Als charakteristische Kennzeichen konzentrierter Süßweine sind hohes zuckerfreies Extrakt und hoher Gehalt an Phosphorsäure anzusehen. Für konzentrierte Süßweine<sup>3</sup> ist in 100 ccm mindestens zu fordern 3 g zuckerfreies Extrakt (indirektes Extrakt nach Halenke-Möslinger,

<sup>1</sup> W. Fresenius (Forschungsber. 1894. I, 449) hegt geradezu gegen Süßweine mit niederem Gehalt an flüchtiger Säure ein gewisses Mißtrauen; nach ihm ist vielleicht ein hoher Gehalt an flüchtigen Säuren bei unseren gewöhnlichen Weinen auf die Verwendung von Rosinen zurückzuführen. — <sup>2</sup> Ber. über die 16. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 20; Forschungsber. 1897. 4, 300. —

<sup>3</sup> Mit 20% Zucker und mehr.

f. Zucker 2 (Halenke-Möslinger)  
Alkohol

Zucker als Invertzucker, bei Ungarsüßweinen 3.5 g) und 0.03 g Phosphorsäure (bei Ungarsüßweinen 0.055 g).<sup>1</sup>

3. Diese Kennzeichen sind nur in Verbindung mit der Gesamtanalyse zu benutzen.

4. Bei der Beurteilung der Süßweine ist der Glyzeringehalt von wesentlicher Bedeutung, um einen Schluß auf den Grad der Vergärung zu gestatten. Ein nicht sehr früh gespriteter Süßwein soll mindestens 6 g Mostgärungsalkohol in 100 ccm enthalten.

5. Die Bezeichnung „Medizinalsüßwein“ hat keine wissenschaftliche Berechtigung, wenn sie aber gebraucht wird, so ist zu verlangen, daß ein konzentrierter Süßwein vorliegt.<sup>2</sup>

6. Die bevorzugte Stellung der Xeres-(Sherry-)weine im Deutschen Arzneibuche ist nicht gerechtfertigt; Marsala, Port, Madeira, Goldmalaga und Kapweine (als Trockenweine) können die Xeresweine vollkommen ersetzen.

Über die Art der Herstellung kann auch die Bestimmung der Dextrose und Lävulose manchmal Auskunft geben. Die süßen Tokayer Weine werden aus überreifen, die gewöhnlichen Rosinen aus nur vollreifen Trauben gewonnen. In der überreifen Traube überwiegt bereits vor der Vergärung die Lävulose die Dextrose, in den Rosinen sind beide Zuckerarten in gleicher Menge vorhanden, zuweilen (bei unvollkommener Reifung) waltet sogar die Dextrose vor. In echten Ausbruchweinen wird daher die Lävulose die Dextrose stets überwiegen, während Süßweine, die aus vergorenen Weinen durch nachträgliches Auslaugen von Rosinen gewonnen sind, ferner frühgespritete, sowie nach der Gärung mit Zucker versetzte Weine ungefähr gleiche Mengen Dextrose und Lävulose enthalten.

Vergl. M. Barth, Forschungsber. 1896. 3, 20 (griech. u. Tokayer Süßweine). — J. König u. W. Karsch, Ztschr. anal. Chem. 1895. 34, 1.

Über Weine, in denen ausnahmsweise die Dextrose überwiegt (alte Tokayer und Rheinweine, dunkle Malagaweine) siehe C. Schmitt: Die Weine d. Herzogl. Nassauischen Kabinettskellers; M. Barth, Forschungsber. 1896. 3, 30; W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 122.

*in Sherry  
siehe sub 4, 1892, 3/4*

Ein Alkoholzusatz ist bei vielen Süßweinen üblich und dann nicht zu beanstanden. (Vergl. oben sub 4.)

Bei Sherry- und Marsalaweinen ist das Gipsen nicht zu beanstanden; bei anderen Süßweinen ist es nicht üblich.

In dem Zusatzvertrage zu dem Handelsvertrage mit Österreich-Ungarn ist über die Auslegung des deutschen Weingesetzes folgendes vereinbart:

Die in Ungarn in der Gemeinde Tokay und den übrigen Gemeinden des Tokayer Weingebietes erzeugten Naturweine (Tokayer Ausbruch-

<sup>1</sup> Dabei ist auf das Maß der vorhandenen Konzentration bzw. auf den Zuckergehalt Rücksicht zu nehmen. — <sup>2</sup> Denn unter Medizinalwein versteht man im gewöhnlichen Leben besonders gute, gehaltreiche, echte Weine.

weine, Szamorodner) sind nicht als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprunges im Sinne des deutschen Reichsgesetzes vom 24. Mai 1901 betr. den Verkehr mit Wein usw. (Reichsgesetzbl. 1901 S. 175) anzusehen. Es ist deshalb auf sie die Bestimmung des § 2 des genannten Gesetzes nicht anwendbar, daß bei der anerkannten Kellerbehandlung, einschließlich der Haltbarmachung, von Dessertweinen ausländischen Ursprunges eine größere Menge Alkohol als ein Raumteil auf 100 Raumteile Wein zugesetzt werden darf, ohne daß hierin eine Verfälschung oder Nachahmung des Weines im Sinne des § 10 des deutschen Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln usw. (Reichsgesetzbl. 1879 S. 145) zu finden ist. Ferner ist in Gemäßheit des § 3 Nr. 3, der §§ 5, 13, 16 u. 18 des genannten Gesetzes vom 24. Mai 1901 im Geltungsbereiche des letzteren verboten, Getränke, die unter der Bezeichnung Tokayer, Medizinal-Tokayer, Tokayer Ausbruch, Szamorodner oder unter einer auf Örtlichkeiten des Tokayer Weingebietes hinweisenden Bezeichnung in den Verkehr kommen, unter Verwendung von getrockneten Früchten (auch in Auszügen oder Abkochungen) oder von eingedickten Moststoffen, gewerbsmäßig herzustellen oder nachzunehmen oder solche Getränke, sofern sie unter Verwendung der bezeichneten Früchte oder Stoffe, wenn auch nicht gewerbsmäßig, hergestellt worden sind, zu verkaufen oder feilzuhalten.

Das Tokayer Weingebiet umfaßt:

a) aus dem Gebiete des Komitates Zemplén: das Gebiet der Gemeinde Bekecs, Erdőbénye, Erdőhorváti, Golop, Jozseffalva, Károlyfalva, Bodrogkeresztúr, Kisfalud, Legyesbénye, Mád, Monok, Bodrogolassi, Olaszliska, Ond, Petranó, Rátka, Sarospatak, Sátoraljaujhely, Szegilong, Szerencs, Szőlöske, Tállya, Tarczal, Tokay, Tolcsva, Kistoronya, Vámosujfalu, Végardó, Zombor, Bodrogzsádány;

b) aus dem Komitate Abauj-Torna: das Gebiet der Gemeinde Abaujshántó.

Vergl.: Anleitung für die Zollabfertigung. Berlin 1906, S. 161.

Für die Beurteilung der Süßweine wichtige Literatur:

E. List, Süßweine. Vortrag. Hamburg bei Voss 1884. — Ders., 5. Jahresbericht d. freien Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Würzburg 1887, 41. — W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1889, 28, 67. — W. Fresenius und B. Haas, das. 1891, 30, 499. — W. Fresenius, Forschungsber. 1894, 1, 449. — J. Pinette, Ztschr. angew. Chem. 1894, 433. — F. Elsner, Pharm. Ctrbl. 1895, 36, 324. — J. Rössler, Ztschr. anal. Chem. 1895, 34, 354. — M. Barth, Forschungsber. 1896, 3, 20. — E. List, das. 1896, 3, 81. — W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897, 36, 102. — M. Barth, Forschungsber. 1897, 4, 282. — W. Fresenius, das. 1897, 4, 291. — Laszlo, Ztschr. angew. Chem. 1897, 175. — Cari-Mantrand: Süßweine (Mistela) und Likörweine. Monit. scientif. 1902, [4] 18, 587; Z. U. N. 1904, 7, 352. — Ch. Blarez: Üb. d. Gehalt der Mistelweine u. d. anderen Weine an ätherlöslichen Säuren als Mittel zur Unterscheidung. Compt. rend. 1903, 137, 64; Z. U. N. 1904, 8, 626. — X. Rocques: Über Sherry- u. Malagaweine. Rev. général. chim. pure et appl. 1903, 5, 43; Chem. Ctrbl. 1903, 1, 658.

## Anhang: 1. Obstwein.

Die Herstellung der Obstweine geschieht im allgemeinen in der gleichen Weise wie diejenige des Traubenweines. Die möglichst zuerst gewaschenen Früchte werden zerkleinert (zerquetscht oder gemahlen), auf einer Kelter abgepreßt und der Saft dann bei 15—20° der Selbstgärung überlassen. Zur Obstweinbereitung soll nur gut ausgereiftes, gesundes Obst verwendet werden; Most aus unreifem Obste müßte zu sehr mit Wasser verdünnt werden und würde einen Wein mit wenig charakteristischem Fruchtgeschmack liefern; überreifes, teilweise fauliges Obst gibt einen mißfarbigen, trüben Wein mit unangenehmem Beigeschmack.

9—10 Zentner Äpfel oder Birnen geben ca. 300 Liter reinen Saft mit 50—60° Oechsle. Da auf 100 kg Obst 0—67 Liter Wasser zugesetzt werden, liefern 100 kg Obst 67—130 Liter Most.

Der Extraktgehalt des Mostes beträgt bei Apfelmost 13.5—15, bei Birnenmost 15—16 ‰.

Der Säuregehalt beträgt bei Apfelmost im Mittel 0.8 ‰, bei Birnenmost 0.3 ‰ als Apfelsäure ausgedrückt. (1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali = 0.0067 Apfelsäure.)

Die mittlere chemische Zusammensetzung reiner Apfel- und Birnensäfte im natürlichen Zustande ohne Zusätze oder Eindunstung gibt J. König<sup>1</sup> wie folgt an:

	Analysen	Extrakt g	Invertzucker g	Rohrzucker g	Säure als Apfelsäure g
Äpfelsaft	273	15.16 (11.05—27.04)	9.46 (5.15—15.24)	3.11 0.09—8.82	0.321 (0.038—1.801)
Birnensaft	43	15.85 (12.69—20.27)	9.54	0.99	0.328 (0.10—0.68)

	Gerbstoff g	N-Substanz g	Asche g	Kali g	Phosphorsäure g
Äpfelsaft	0.105 (0.003—0.660)	0.125 0.096—0.168	0.439 (0.260—0.530)	0.209	0.019
Birnensaft	0.038 (0.003—0.065)	0.133	0.36	0.168	0.016

Der Gehalt an zuckerfreien Extraktstoffen beträgt nach E. Hotter bei Apfelmost 1.2—8.1, im Mittel 2.6 g, bei Birnenmost 2.5—6.7, im Mittel 4.3 g in 100 ccm.

P. Kulisch<sup>2</sup> fand in 11 Proben Apfelmost 1.28—5.46 g Rohrzucker in 100 ccm; in Birnenmost konnte Rohrzucker nicht nachgewiesen werden.

Der Zuckergehalt des Apfel- und Birnenmostes ist in der Regel genügend für die Herstellung eines trinkbaren Weines; ein Zuckerzusatz

<sup>1</sup> J. König, Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußm. 1903. I, 869; II, 965.  
— <sup>2</sup> Landw. Jahrb. 1890. 19, 109; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 62.

ist nur dann nötig, wenn man ein alkoholreicheres, besser haltbares Getränk erhalten will. Auch der Säuregehalt des natürlichen Saftes aus reifen Äpfeln liegt im allgemeinen innerhalb der Grenzen, die für ein weiniges Getränk als angenehm zu bezeichnen sind, daher ein Wasserzusatz für gewöhnlich überflüssig ist. Der Saft der Birnen enthält meist weniger Säure, so daß sogar öfter eine Vermehrung dieser durch Verschnitt mit Apfelsaft notwendig erscheint, um nicht ein fadschmeckendes Getränk zu erzielen.

Die Kellerbehandlung der Obstweine ist gleich derjenigen der Traubenweine. Wurde gutes Obst verwendet, so wird der Wein meist von selbst klar; anderenfalls verwendet man Hausenblase als Schönungsmittel, 2—5 g trockner Hausenblase in Wasser aufgeweicht und nach Beseitigung des Weichwassers in 1 Liter Wein gelöst. Auch bei Obstwein geht der Säuregehalt während der Gärung beträchtlich zurück.

Wie die quantitative Zusammensetzung der Obstfrüchte von verschiedenen Umständen (Jahrgang, Reifegrad, Klima usw.) abhängig ist und innerhalb weiter Grenzen schwankt (vergl. S. 354), so kann man auch bei Obstweinen nur eine sehr schwankende Zusammensetzung erwarten. Um jedoch ein Bild über die Zusammensetzung dieser Art Weine unter gewöhnlichen Verhältnissen zu geben, führt J. König (II, 1327 und I, 1375) folgende Mittelzahlen an:

100 cem enthielten Gramm:

	Ana-lysen	Alkohol	Extrakt	Säure = Apfelsäure	Flüchtige Säure = Essigsäure	Gerbstoff
Apfel- wein	deutscher	45	5.09	2.52	0.63	0.038
	steirischer	121	(4.29—7.14) 4.38	(1.92—4.40) 3.26	0.52	0.108
Birnen- wein	deutscher	25	5.22	4.65	0.61	0.052
	österreich.	18	(3.58—6.80) 4.81	(2.52—9.00) 3.55	0.52	0.146
		Zucker	Asche	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Apfel- wein	deutscher	0.21	0.27	0.143	0.018	0.013
	steirischer	0.95	0.31	—	0.019	0.035
Birnen- wein	deutscher	0.33	0.32	0.169	0.022	—
	österreich.	0.34	0.33	—	0.026	0.022

In Württemberg und in der Schweiz werden die abgepreßten Trester wiederholt mit Wasser ausgezogen, daher diese Weine weniger gehaltvoll und haltbar erscheinen.

Die Untersuchung des Obstweines geschieht nach den gleichen Methoden wie die des Traubenweines.

Um festzustellen, ob ein Apfelwein gewässert ist, berechnet A. H. Allen<sup>1</sup> den ursprünglichen Extraktgehalt nach der Formel:  $(\text{Alkohol-Gew.}\% \times 2.07) + (\text{flüchtige Säure} \times 0.15) + \text{noch vorhandener Extrakt}$ ; derselbe soll mindestens 12%, der Aschengehalt mindestens 0.25% betragen.

*Beurteilung v.  
Apfelwein fortf.  
Linné I. S. 54.*

Beurteilung: Haltbarer Apfelwein soll mindestens 5 Gew.-Proz. Alkohol enthalten. Reiner Apfel- und Birnenwein hat selten mehr als 6 Gew.-Proz. Alkohol, ein höherer Alkoholgehalt läßt auf Zucker- oder Spritzusatz schließen.

Apfelweine ohne Wasserzusatz enthalten in 100 ccm wenigstens 2 g zuckerfreien Extrakt und 0.2 g Mineralbestandteile. Reiner Apfel- oder Birnenwein enthält keine Weinsäure oder weinsaure Salze. Ein übermäßig mit Wasser gestreckter und durch Zusatz von Weinsäure oder einer anderen Säure wieder auf den normalen Säuregehalt gebrachter Obstwein ist als verfälschte Ware anzusehen.

Da die Obstweine als weinähnliche Getränke im Sinne des Weingesetzes vom 24. Mai 1901 anzusehen sind, so finden alle auf weinähnliche Getränke sich erstreckenden Bestimmungen dieses Gesetzes, insbesondere der § 7, der eine Anzahl verbotener Zusatzstoffe aufzählt, auf Obst- und Beerenweine Anwendung; außer dem § 7 gelten auch die §§ 3<sup>o</sup>. 6. 8. 10. 11. 12. 13<sup>1</sup>. 14. 15. 16<sup>2, 3, 4</sup>. 18. 19. 21 und 22. Alle anderweitigen ungehörigen Vorkommnisse [Verwendung von Kunstmostessenzen, Apfeläther (Valeriansäure-Äthylester), von künstlichen Süßstoffen usw.] müssen nach dem Nahrungsmittelgesetze, dem Süßstoffgesetze, dem § 367<sup>7</sup> des Strafgesetzbuches usw. beurteilt werden. (Siehe auch Z. U. N. 1905. 9, 256.)

Es sei noch darauf hingewiesen, daß A. H. Allen (l. c.) in allen Apfelmosten Borsäure nachweisen konnte, und zwar 11—17 mg im Liter; auch in Birnen, Quitten und Granatäpfeln wurde Borsäure in geringen Mengen gefunden. Vergl. S. 356.

Siehe noch: M. Barth: Die Obstweinbereitung usw. 5. Aufl. von H. Becker, Stuttgart bei E. Ulmer. — Ed. Hotter: Beiträge zur Obstweinbereitung. Ztschr. landw. Versuchsw. Österr. 1902. 5, 333; Z. U. N. 1903. 6, 1013. — E. Saillard: Die Herstellung des Apfelweines u. seine Verzuckerung. Ztschr. Ver. deutsch. Zucker-Ind. 1905. (N. F.) 42, 440; Z. U. N. 1906. 11, 542. — R. Otto: Über d. Einfluß der Witterung usw. auf die Zusammensetzung der Äpfel. Landw. Jahrb. 1902. 31, 605; J. König, Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel 1903. I, 1500. — Siehe auch S. 354 dieses Buches.

## 2. Schaumweine.

Schaumweine nennt man süße, Zucker und komprimierte Kohlensäure enthaltende Weine. Dieselben wurden gegen Ende des 17. Jahrhunderts zuerst in der Champagne hergestellt (Champagner), wo es Pérignon, einem Mönche im Kloster zu St. Peter bei Haut Villers gelang, durch das sog. Degorgieren (dégorgier, ausräumen, reinigen) die in der Flasche abgesetzte Hefe zu entfernen.

<sup>1</sup> Analyst 1902. 17, 183; Z. U. N. 1902. 5, 1176.

*§ 17 Weinapfel  
4.7.09.*

Zur Bereitung des Schaumweines verwendet man säurearme, aus völlig gesunden reifen Beeren durch schwache Pressung, ohne vorhergehende Maischung hergestellte Möste (Claret-Möste), welche man zunächst völlig vergären läßt. Der klare event. noch geklärte Wein wird, um ihm einen bestimmten Charakter zu geben, verschnitten und dann unter Zusatz von 1—2% feinstem Kandiszucker in starke Flaschen gefüllt, in denen der Wein eine nochmalige zweite Gärung durchzumachen hat.

Die Menge des zuzusetzenden Zuckers richtet sich nach dem zu erzielenden Drucke und nach der Absorptionsfähigkeit des Weines für Kohlensäure. Man unterscheidet im französischen Champagnerhandel drei Arten von Mousseux: 1. *crémant*, mit einem Kohlensäuredrucke von etwa 4 Atmosphären, 2. *mousseux*, mit einem Drucke von 4—4½ und 3. *grand mousseux* mit einem Kohlensäuredrucke von 4½—5 Atmosphären. — Beim Einfüllen des mit Zucker versetzten Weines in die Flaschen ist darauf zu achten, daß in diesen ein leerer Raum von 12—15 ccm bleibt. — Meistens enthält der Jungwein für die zweite Gärung noch genügend Hefe, doch wird wohl auch wenig Reinhefe zugesetzt.

Die sorgfältig verschlossenen Flaschen werden nun horizontal gelagert, bei 18—23° C. der Gärung überlassen. Nach Verlauf dieser Gärung, sobald der Wein anfängt sich zu klären, werden die Flaschen mit dem Halse nach unten in Gestelle verbracht. Von jetzt ab schüttelt ein Arbeiter etwa 3 Monate lang täglich jede einzelne Flasche mit einer kurzen drehenden Bewegung, infolgedessen sich die Hefe, das Depot, allmählich im Halse der Flasche auf dem Korke sammelt. Wenn der über dem Depot stehende Wein vollkommen klar ist, folgt das Degorgieren. Durch den raschen Griff eines geschickten Arbeiters wird der Verschuß der Flasche gelockert und dann durch den Druck der Kohlensäure abgeschleudert, wobei das Depot mit etwas Wein aus der Flasche herausgeworfen wird. Die Flaschen werden dann mit Wein und einem abgemessenen Quantum sog. Likör, einer Lösung von Kandiszucker in Cognac, Madeira, Portwein usw., die durch Filtration von Hefekernen freigemacht ist, wieder aufgefüllt (die Dosierung), verkorkt, der Kork mit Draht oder Schnur befestigt und in bekannter Weise zugerichtet (Umgeben des Flaschenhalses mit Staniol oder Lack, Etikettierung usw.).

Von diesem durch Gärung in der Flasche erzeugten französischen Champagner ist zu unterscheiden der billigere, deutsche Schaumwein, welcher durch Einpressen von Kohlensäure in mit feinem Likör versetzten Wein hergestellt wird.

Je nach dem Zuckergehalte spricht man von trocknen, zuckerarmen (0.1—2% Zucker) und süßen (4—15 und mehr Prozent Zucker enthaltenden) Schaumweinen.

Vergl. L. Grünhut: Die Chemie des Weines, 180.

Untersuchung. Dieselbe geschieht nach Entfernung der Kohlensäure, welche wie beim „Bier“ quantitativ bestimmt werden kann, ganz wie diejenigen der Weine.

Über Trübungen in Schaumweinen siehe: L. Matthieu, Bull. assoc. chim. suc. et distill. 1903/04. 21, 854. — E. Egger, Arch. f. Hyg. 1884. 2, 68. — E. Jensch, Chem. Ztg. 1897. 21, 443.

Beurteilung. Nach § <sup>17</sup>6 des Weingesezes vom <sup>7. April</sup> 24. Mai 1909 gelten auch für Schaumweine die Vorschriften des § 3 Abs. 1 Nr. 1—4, sowie der Absatz 2. Demnach dürfen für die Bereitung von Schaumwein Trester-, Hefen- und Rosinenweine, Weine aus eingedicktem Most, Weine mit Zusatz von künstlichen Süßstoffen, sowie überstreckte Weine nicht verwendet werden. Ein Zusatz von Bouquetstoffen und organischen Säuren, von Obstmost und Obstwein, sowie extrakterhöhenden Stoffen ist durch das Weingesez nicht ausdrücklich verboten, aber auch wohl kaum ohne weiteres erlaubt; ihr Zusatz ist nach dem Nahrungsmittelgeseze zu beurteilen.

Ein Zusatz von minderwertigem Obstschäumwein zu Traubenschäumwein verstößt zweifellos gegen § 10 des Nahrungsmittelgesezes; ein Zusatz von Bouquetstoffen wird geübt und wohl nicht beanstandet werden.

Nach § <sup>18</sup>6 des Weingesezes muß Schaumwein, der gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten wird, eine Bezeichnung tragen, welche das Land und erforderlichen Falles den Ort erkennbar macht, in welchem er auf Flaschen gefüllt worden ist. Schaumwein, der aus Fruchtwein (Obst- und Beerenwein) hergestellt ist, muß eine Bezeichnung tragen, welche die Verwendung von Fruchtwein erkennen läßt. Die näheren Vorschriften trifft der Bundesrat. Siehe die Ausführungsbestimmungen vom ~~2. Juni~~ <sup>1901</sup> (in den verschiedenen Kommentaren zum Weingesez).

Die Bestimmungen des § <sup>19</sup>7 des Weingesezes gelten selbstverständlich auch für Schaumweine, d. h. ein Zusatz der dort genannten Stoffe zu Schaumwein ist verboten.

Bei der Beurteilung der chemischen Zusammensetzung der Schaumweine ist zu beachten, daß viele Schaumweine in ihrem Extrakt- und Aschengehalte den Anforderungen des Weingesezes nicht entsprechen; es kann dies darin seinen Grund haben, daß die sog. Claretweine unter Anwendung von nur ganz schwachem Druck gewonnen werden, daß sie daher vorwiegend den Saft des Beerenfleisches, nicht den extrakt- und aschereichen Saft der Kerne und Hülsen enthalten, daß ferner durch die zweite Gärung nochmals ein geringer Teil Extrakt- und Mineralbestandteile zur Ausscheidung gelangt, endlich durch den Likörzusatz unter Umständen noch eine weitere Verdünnung dieser Bestandteile stattfinden kann.

Siehe noch: P. Kulisch, Mitteil. üb. Weinbau u. Kellerwirtschaft 1897. 9, 175. — L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1898. 37, 231. — P. Kulisch, Ztschr. angew. Chem. 1898, 573. 610. — L. Grünhut, Weinbau u. Weinhandel 1898. 16, 253. — O. Rosenheim u. Ph. Schidrowitz, Anal. 1900. 25, 6; Z. U. N. 1900. 3, 714.

### 3. Wermutweine.

Nach M. Petrowitsch versteht man unter Wermutweinen sehr verschiedenartige Weinerzeugnisse, welche nur das gemein haben, daß überall Wermutkraut, Artemisia Absynthium, und sonstige aromatische und gärungswidrige Körper wie z. B. Senfmehl verwendet werden.

Die Bereitung dieser Weine geschieht, indem man entweder Säckchen mit den zerkleinerten Pflanzenteilen in den gärenden Most oder Wein hängt, bis genügend schmeckende und riechende Stoffe gelöst sind oder indem man mittels Alkohol oder Wein aus den Kräutern eine Essenz bereitet und diese dem Weine zusetzt.

Siehe: Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1897, 135. — Allgem. Weintzg. 1896 (Droguen- u. Farb. 1896 Nr. 52; 1897 Nr. 37). — Ztschr. öf. Chem. 1900, 119. — M. Petrowitsch, Ztschr. anal. Chem. 1886. 25, 520; 1889. 28, 455. — A. Bianchi, Z. U. N. 1901. 4, 658.

#### 4. Maltonweine.

Siehe: W. Möslinger, Forschungsber. 1896. 3, 313.

### 3. Branntweine und Liköre. *Kupfeld P. 442.*

**Literatur:** M. Märker: Handbuch der Spiritusfabrikation. Berlin, P. Parey. — M. Märker: Anleitung zum Brennereibetrieb. Thaerbibliothek. — C. J. Lintner: Handb. d. landw. Gewerbe. Berlin, P. Parey. — Ch. Girard. L. Cuniasse, Manuel pratique de l'analyse des alcools et des spiritueux, Paris, Masson & Cie. — F. X. Rocques: Analyse des Alcools et des eaux-de-vie. Paris, Gauthier-Villars et fils. — Vereinb. f. d. Deutsche Reich II. — Die Spirituosen im Codex alimentarius austriacus, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1894 u. 1895. — Schweiz. Lebensmittelbuch 1904, 39.

Unter Branntwein versteht man alkoholreiche, aus vergorenen Maischen oder Flüssigkeiten durch Destillation gewonnene Getränke.

Je nachdem diese Destillate unverändert bzw. nur durch Wasserzusatz auf eine geeignete Konzentration gebracht sind, oder mit Zucker, Pflanzenextrakten oder ätherischen Ölen gemischt in den Verkehr gelangen, unterscheidet man zwischen den eigentlichen Branntweinen mit meist hohem Alkohol- und geringem Extraktgehalt und den Likören, welche wieder in die zuckerreichen eigentlichen Liköre und die zuckerfreien oder doch nur wenig Zucker, aber alkoholische Pflanzenextrakte enthaltenden Bittern zerfallen.

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 (Traubenwein, Obstwein).

2. Zuckerhaltige Stoffe, wie süße Früchte (Kirschen, Zwetschen), Zuckerrüben, Zuckerrohrmelasse usw. Hier muß die zuckerhaltige Masse zuerst der Gärung unterworfen werden.

2. Alle Substanzen, welche Stoffe enthalten, die in Traubenzucker überführbar sind, vor allem die Stärkemehl führenden Knollen der Kartoffeln und die Getreidekörner.

Die **Untersuchung** der stärkemehlhaltigen Rohmaterialien, welche sich auf die Bestimmung von Wasser, Asche, Stickstoff usw., besonders aber des Stärke-

gehalten erstreckt, wird nach bekannten Methoden ausgeführt. — Der Stärkegehalt der Kartoffeln wird mit Reimanns Wage bestimmt.

#### **Branntweinsorten.**

1. Branntwein aus Korn; dahin gehören: der Nordhäuser Kornbranntwein, der schottische Whisky, der westfälische „alte Klare“, der friesische „Doornkaat“ und der „Genever“ (welche über Wachholderbeeren destilliert werden).

Siehe auch: O. Saare: Die Whisky-Bereitung in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Ztschr. Spiritind. 1895. 18, 102; Hilgers Jahrb. f. Agrikulturchem. 1895, 556.

#### 2. Branntwein aus Kartoffeln.

Über die Zusammensetzung des Kartoffelfuselöles und des Kornfuselöles siehe: Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1892. 8, 228; Hilgers Vierteljahrsschr. 1892. 7, 339.

3. Branntwein aus Früchten: Kirsch- und Zwetschen-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 Arrak.

Cognac ist ein Produkt der Destillation des Traubenweines;<sup>1</sup>

Rum ist ein Erzeugnis der Destillation der vergorenen Zuckerrohrmelasse, sowie vergorener Rückstände der Rohrzuckerfabrikation (Jamaika);

Arrak wird aus Reis (Java) mit oder ohne Zusatz zuckerhaltiger Pflanzensäfte oder (auf Ceylon) aus dem Saft (Toddy) der Blütenkolben der Kokospalme hergestellt.

Näheres Ztschr. f. d. landw. Gew. 1888. 8, 76; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. 3, 187. — Eug. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 6 u. 7.

Die **Fabrikation des Spiritus** 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

<sup>1</sup> Nicht ein Produkt des Weindestillates. — Das Schweizer. Lebensmittelbuch nennt Cognac: aus Naturwein erhaltene Destillate, welche ein angenehmes an Wein erinnerndes Aroma, sowie infolge längerer Lagerung in Holzfässern einen milden Geschmack und eine gelbe Farbe besitzen.

Operationen jetzt im sog. Henze, einem Apparate, der das Zerkleinern durch Ausblasen der gedämpften Rohstoffe durch enge scharfkantige Öffnungen (Schlitzroste usw.) besorgt.

Der Henze-Dämpfer besteht aus einem aus starkem Kesselblech hergestellten stehenden Zylinder mit einem unteren konischen Ansatz; der Paucksche Henzedämpfer ist ganz konisch konstruiert. Jeder Henzedämpfer besitzt 1. ein Dampfzuleitungsrohr im oberen und eins im unteren Teile des Apparates, um von oben wie von unten dämpfen zu können, 2. einen Hahn am unteren Teile des Konus zum Ablaufenlassen des Kondensations- und Fruchtwassers, 3. ein im Deckel angebrachtes Mannloch zur Füllung des Apparates, 4. an der tiefsten Stelle des Konus ein Ausblaserohr mit scharfkantigem Ventil, um die Zerkleinerung der auszublasenden Masse zu befördern, 5. eine Öffnung an der tiefsten Stelle des Konus, um Steine oder sonstige Fremdkörper entfernen zu können, 6. an der höchsten Stelle des Dämpfers einen Lufthahn, endlich 7. ein Manometer und ein Sicherheitsventil.

Beim Betriebe wird der Henze durch das Mannloch mit Kartoffeln gefüllt, das Mannloch verschlossen und nun bei geöffnetem Luft- und Fruchtwasserhahn oben Dampf zugeleitet. Sobald aus dem Lufthahn Dampf entweicht, wird dieser geschlossen. Aus dem unteren Ablaufhahn fließt Wasser ab und wenn die Erwärmung bis in die Spitze vorgeschritten ist, entweicht auch Dampf. Nun wird auch der Fruchtwasserhahn geschlossen. Man läßt nun den Druck auf drei Atmosphären steigen, hält 10 Minuten auf dieser Höhe und bläst die Kartoffeln durch Öffnen des Ausblaserohres ab. Die durch das Ausblasen völlig zerkleinerten Kartoffeln gelangen in den Vormaischbottich mit Wasserkühlung, wo sie mit dem Verzuckerungsmaterial zusammenkommen.

Für einen Zentner sehr stärkereicher Kartoffeln sind 70, für stärkerärmere Kartoffeln sind 80—85 Liter Henzeraum erforderlich.

Das Dämpfen bewirkt eine Aufquellung des Stärkemehles der Kartoffeln zu einer kleisterartigen bzw. gelösten, der Einwirkung der Diastase leicht zugänglichen Masse, ferner eine Desorganisierung der ganzen Kartoffeln durch Lösung der die Zellen zusammenhaltenden Inter-cellularsubstanz.

Zur Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Rohstoffe wird Malz benutzt, in der Regel Gersten-Grünmalz;<sup>1</sup> dasselbe dient einestheils zur Überführung der Stärke in Maltose, andererseits als Nährstoff für die Hefe (siehe später). Auf 100 kg Kartoffeln werden ca. 5 kg 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 52° R. = 65° C. nicht übersteigt; unter beständigem Umrühren (Rührwerk) wird nun die Masse in  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ver-zuckert (Kontrolle mit Jodlösung).

Bei der Maischung muß eine solche Temperatur eingehalten werden, daß aus dem Stärkemehl möglichst viel Maltose und möglichst wenig Dextrin entsteht. Nur die Maltose, welche durch die Glykase der Hefe rasch in gürungsfähige Glykose übergeführt wird, ist zunächst vergärbar;

<sup>1</sup> 100 T. Gerste geben 140 T. Grünmalz oder 80 T. Darrmalz; 1 T. Grünmalz hat aber fast dieselbe verzuckernde Kraft wie 1 T. Darrmalz.

die Dextrine gehen erst während der Gärung durch die nachwirkende Kraft der Diastase in Maltose über, die dann weiter in Glykose umgewandelt wird. Da somit der Diastase auch während der Gärung noch Arbeit zukommt, darf ihre Lebens- und Wirkungskraft während des Maischens nicht geschädigt werden. Die beste Temperatur für die Wirksamkeit der Diastase liegt bei 40—45° R. (50—56.5° C.), bei höherer Temperatur wird die Diastase geschwächt. Allein bei dieser Temperatur löst sich auch in einem gut aufgeschlossenen Malze das Stärkemehl nicht vollständig auf, dies tritt erst bei 54—55° R. (67.5—68.7° C.) ein; außerdem aber kommt es nicht allein darauf an, eine sehr zuckerreiche Maische zu gewinnen, sondern diese Maische muß auch möglichst frei von gärungsstörenden Mikroorganismen erhalten werden; diese gehen aber nicht bei 40—45° R. zu Grunde, sondern werden erst bei 54 bis 55° R. in einer für die Praxis genügenden Menge abgetötet. Nach den Erfahrungen der Praxis kann jedoch die Diastase in zuckerreicheren Lösungen eine weit höhere Temperatur vertragen als in wäßriger Lösung oder in verdünnter Zuckerlösung. Um daher allen diesen Anforderungen gerecht zu werden, läßt man unter stetem Gange des Rührwerkes anfangs so viel der gedämpften Masse aus dem Henze in den Maischbottich, daß die Temperatur rasch auf 40° R. (= 50° C.) steigt, dann mäßigt man den Zufluß so, daß die Temperatur höchstens 45° R. (56.5° C.) erreicht (Wasserkühlung!). Bei dieser günstigsten Zuckerbildungstemperatur entleert man etwa  $\frac{5}{6}$  des Henzeinhaltes und erhält eine so konzentrierte Zuckerlösung, daß man nun das Kühlen einstellen, den Rest der gedämpften Masse zugeben und jetzt mit der Temperatur ruhig auf das Maximum von 54—56° R. (68—70° C.) gehen kann. Auf diese Weise wird nun eine vollkommen verzuckerte, möglichst pilzfreie Maische mit vollkommen wirksamer Diastase erhalten.

Bezüglich der verschiedenen im Gebrauch befindlichen Maischapparate verweise ich auf M. Märkers Handbuch der Spiritusfabrikation.

Die verzuckerte Maische wird dann, so wie sie ist, oder nachdem ein Teil der Schalen entfernt ist, gewöhnlich im Maischbottich, durch besondere Kühlvorrichtungen auf eine Gärtemperatur von 15—17° R. (18—21° C.) abgekühlt. In älteren Brennereien sind auch noch Kühlschiffe, Berieselungskühler usw. in Gebrauch.

Um an Steigraum zu sparen und dadurch eine höhere Ausbeute vom Bottichraume zu ziehen, andererseits in der Hoffnung, eine reinere, bessere, gleichmäßigere Gärung zu erreichen, hat man vielfach versucht, eine vollständig schalen- und treberfreie Maische herzustellen und der Gärung zu überlassen. Allein eine vollständig entschaltete Maische gärt sehr schlecht; die Hefe hat das Bestreben, nach beendeter Hauptgärung zu Boden zu sinken, sie kommt mit dem zu vergärenden Zucker nicht mehr genügend in Berührung, die Nachgärung ist eine sehr mangelhafte. Die Schalen und Treber aber dienen der Hefe als Transportmittel und nötigen dieselbe, immer wieder emporzusteigen und den Ort ihrer Tätigkeit immer wieder zu verlegen. Um daher eine energische und vollständige Gärung zu erzielen, darf man (bei Dickmaischen) die Schalen und Treber nur zum Teil entfernen; bei Dünnmaischen ist die Entfernung überflüssig.

Über Entschalungsapparate siehe M. Märker l. c., sowie verschiedene Referate im Jahresber. für Agrikulturchemie.

Steht ein beweglicher Gärbottich zur Verfügung, dann ist das Entschalen der Maische nur vorteilhaft.

Bei der Verarbeitung stärkemehlhaltiger Körner (Mais und Getreide) muß beim Dämpfen ein Wasserzusatz gemacht werden, da diesen Rohstoffen das zur Verkleisterung bezw. Verflüssigung des Stärkemehles nötige Wasser (Fruchtwasser der Kartoffeln) fehlt.

Zur Verarbeitung von Mais wird zunächst für je 100 kg 120 bis 160 Liter Wasser in den Henzedämpfer gegeben, dies durch Öffnen der unteren Dampfzuleitung ins Kochen gebracht und nun der ungeschrotene Mais allmählich in das wallende Wasser eingetragen. Bei geöffnetem Lufthahn wird dann etwa 1 Stunde gedämpft (2—2.5 Atmosphären), wobei der Mais stets in lebhafter Bewegung erhalten wird (Dampfverteiler); schließlich wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 3—4 Atmosphären gedämpft und dann ausgeblasen.

Vor Einführung der Hochdruckapparate wurde der fein geschrotene Mais mit oder ohne Zusatz von Malz mit Wasser von 50—60° R. unter stetem Gange des Rührwerkes eingeteigt; dann wurde unter kräftigem Gange des Rührwerkes Dampf eingeleitet, bis eine Temperatur von 70—75° R. erreicht war, und nun auf 56° R. abgekühlt und nach Zusatz der erforderlichen Malzmenge 2—3 Stdn. der Verzuckerung überlassen. — Bei diesem Verfahren war die Ausbeute nur eine mangelhafte; wesentlich besser war dieselbe, wenn der Mais vor der Zerkleinerung in schweflige Säure enthaltendem Wasser eingequell wurde.

Zur Verarbeitung von geschrotene Mais wird im Henze ein Rührwerk angebracht und das Schrot unter Umrühren in den mit Wasser beschickten Henze gegeben. Man dämpft erst langsam an, geht dann rasch auf 2.5—3 Atmosphärendruck, läßt kurze Zeit bei diesem Drucke stehen und bläst ab.

Zur Herstellung von Kornbranntwein wird in kleinen Brennereien noch ohne Dämpfer gemaischt; 1 T. Malz und 5 T. Roggen werden geschrotet (Grünmalz wird zerquetscht), im Maischbottiche mit Wasser angerührt und durch Dampf auf 60—65° C. erhitzt.

In großen Brennereien wird der Roggen in ganzen Körnern in gleicher Weise wie der Mais im Henze gedämpft und wie Kartoffeln mit Malz verzuckert.

Außer durch Diastase kann die Verzuckerung auch durch Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) geschehen; Salzsäure verzuckert besser als Schwefelsäure.

Die Verzuckerung mit Säuren findet in heißen Gegenden Anwendung, wo die Malzbereitung auf Schwierigkeiten stößt. Nach beendeter Verzuckerung wird die Säure größtenteils neutralisiert.

Der Vorgang des Maischens ist also im allgemeinen derselbe, wie bei der Bierbereitung; im letzteren Falle wird jedoch der Verzuckerungsprozeß unterbrochen (Vernichten der Fermente durch Kochen der Würze), weil hier nur ein Teil der Stärke in Maltose umgewandelt, ein anderer

Teil in Form von Dextrinen dem Bier erhalten werden soll (Extrakt des Bieres). In der Brennerei dagegen wird eine möglichst vollständige Verzuckerung, eine tunlichst große Alkoholausbeute angestrebt.

### Untersuchung der süßen Maische.

1. Verlauf des Zuckerbildungsvorganges. Eine normal verzuckerte Maische bezw. das völlig klare Filtrat darf mit Jodlösung keinerlei Färbung zeigen. Rotfärbung zeigt an, daß die Zuckerbildung zwar begonnen, aber nicht völlig durchgeführt ist; Blaufärbung zeigt einen vollkommen verunglückten Maischprozeß an.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke. Den Rückstand von obigem Maischefiltrat schlemmt man in einem Zylinder mit Wasser auf, läßt absetzen, wäscht durch öfteres Dekantieren aus und prüft mit Jod auf Stärke. — Zur quantitativen Bestimmung wird 1 Liter Maische gewogen, in einem etwa 10 Liter fassenden Zylinder wie vorstehend gesagt behandelt, der Rückstand schließlich auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und Äther behandelt, bei 100° getrocknet und gewogen. In einem aliquoten Teile des gepulverten Rückstandes bestimmt man den Gehalt an Stärkemehl.

3. Prüfung auf Diastase. Da trotz eines richtig verlaufenen Verzuckerungsprozesses (keine Färbung mit Jodlösung) die Diastase dennoch geschädigt sein könnte (Überhitzung), ist zu prüfen, ob noch genügend Diastase vorhanden ist, um während der Gärung eine kräftige Nachwirkung auf die Dextrine auszuüben. — Nach J. Effront<sup>1</sup> bringt man je 20 ccm einer 2 proz. Lösung der Lintnerschen löslichen Stärke in 6 Reagierröhrchen, fügt 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 und 1.50 ccm Maischefiltrat hinzu, stellt die Röhrchen eine Stunde lang in ein Wasserbad von 60° C., kühlt ab und gibt dann in jedes Röhrchen  $\frac{1}{2}$  ccm Jodlösung. Wird bei süßer Maische schon bei 0.25 ccm des Maischefiltrates keine Färbung mehr beobachtet, so ist reichlich Diastase vorhanden; tritt bei 0.50 ccm Filtrat keine Färbung mehr ein, so ist noch genügend Diastase anwesend, ist aber mehr Filtrat nötig, um die Jodreaktion zum Verschwinden zu bringen, so ist nicht genügend wirkungsfähige Diastase vorhanden. — Geben 0.75—1.25 ccm Filtrat der reifen Maische keine Jodfärbung mehr, so ist die Verzuckerungskraft noch genügend, werden 1.50 ccm Filtrat benötigt, so herrscht Diastasemangel.

4. Extraktgehalt, Maltose und Dextrin. Der Extraktgehalt des klaren Maischefiltrates<sup>2</sup> wird durch Spindelung mit dem Saccharometer nach Balling oder Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels eines Pyknometers und Ermittlung der entsprechenden Saccharometergrade in der Ballingschen oder bei hochkonzentrierten Maischen in der Brixschen Tabelle festgestellt.

Will man die Maltose für sich bestimmen, so verdünnt man 10 ccm Filtrat mit Wasser auf 200 ccm und ermittelt in dieser Lösung den Maltosegehalt mit Fehlingscher Lösung usw. (Tabelle VI).

Zur Bestimmung des Dextrins verdünnt man 25 ccm Maischefiltrat mit Wasser auf 200 ccm, erhitzt in bekannter Weise mit Salzsäure 3 Stunden im kochenden Wasserbade, neutralisiert, füllt auf 500 ccm auf und bestimmt in 25 ccm den Dextrosegehalt.

Von der Gesamtdextrose in 100 ccm wird die durch Multiplikation mit 1.052 in Dextrose umgerechnete Maltose abgezogen und der Rest durch Multiplikation mit 0.9 in Dextrin umgerechnet.

Die süße Maische enthält 70—80% Maltose und 20—30% Dextrin.

<sup>1</sup> G. Lunge, Chem. techn. Unters.-Methoden, III, 410. — <sup>2</sup> Bei der Filtration ist die Möglichkeit jeder Konzentrationsveränderung durch Verdunsten auszuschließen.

5. Bestimmung des Säuregrades. Titration von 20 ccm Filtrat mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali (Lackmus als Indikator; Tüpfelmethode). — 1 ccm Norm.-Alkali = 0.09 g Milchsäure; die für 20 ccm Filtrat benötigten Kubikzentimeter Normal-Alkali nennt man Säuregrade.

**Gärung.** Die verzuckerte „süße“ Maische hat einen Zucker- und Dextringehalt von 20—25%. Maischen, deren Zuckergehalt über 25% liegt, vergären nicht mehr vollständig, weil die Hefewirkung durch Alkohol von 13—15%<sup>1</sup> behindert wird. Als Gärgefäße werden eichene Bottiche von 4—5000 Liter Inhalt benutzt. Der über der Maische leer bleibende Raum (etwa  $\frac{1}{10}$ ) heißt der „Steigraum“. Die zur Gärung erforderliche Hefe wird wie folgt bereitet:

Zunächst stellt man ein sog. Hefengut, eine Hefenmaische mit den für eine kräftige Entwicklung der Hefe nötigen Nährstoffen her, in einer Menge von etwa 10% der zu vergärenden Hauptmaische.

Die Rohstoffe, Grün- und Darrmalz, mit oder ohne  $\frac{1}{2}$ —1 T. Roggenschrot werden gewaschen, zerkleinert und unter Zusatz süßer Maische, zur Erhöhung der Konzentration, bei 65—67° C. verzuckert.

Das Hefengut soll möglichst konzentriert sein, mindestens 20, besser noch 22—24 Saccharometergrade zeigen; das Stärkemehl soll möglichst gelöst und in Zucker übergeführt sein, daher die hohe Temperatur, welche zugleich auch die vorhandenen Spaltpilze unterdrückt, angewendet wird.

Dann wird das Hefengut auf 50° C. (nicht tiefer!) abgekühlt und bei dieser Temperatur stehen gelassen; es tritt eine spontane, freiwillige Gärung, eine Säurebildung ein, welche durch Milchsäurebakterien bewirkt wird, die aus der mit diesen Fermenten geschwängerten Luft der Hefenkammer in das Hefengut gelangten (G. Leichmann).<sup>2</sup> Zu Anfang der Kampagne erfolgt die Einleitung der Säuerung durch Einsaat von Milchsäurereinkultur (F. Lafar).<sup>3</sup>

Die entstehende Milchsäure ist ein Gift für die entstehenden Buttersäure-<sup>4</sup> und Spaltpilze. Das Wachstum der Hefe selbst wird durch die geringe Menge Milchsäure — das Hefengut soll mindestens 2.5, womöglich 3 Säuregrade haben, d. h. 20 ccm Maischefiltrat gebrauchen 2.5 bzw. 3 ccm Norm.-Alkali zur Neutralisation = ca. 1% Milchsäure (1 ccm Norm.-Alkali = 0.09 Milchsäure) — nicht beeinträchtigt. Nach beendeter Säuerung (2.5—3.0 Säuregrade) wird das Hefengut, um das nunmehr überflüssig gewordene Milchsäureferment, sowie etwa sonst vorhandene gärungsstörende Organismen zu beseitigen, auf etwa 70° C. erwärmt. Dann kühlt man rasch (um über die für die Entwicklung von Bakterien günstige Temperatur von 30—40° schnell hinweg zu kommen) auf 17—20° C. ab und versetzt mit Hefe, und zwar zu Anfang der Kampagne mit Reinzuchtheffe, später mit sog. Mutterheffe, d. i. der von

<sup>1</sup> 2 Teile Zucker liefern 1 Teil Alkohol. — <sup>2</sup> Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1896. 19, 239. — <sup>3</sup> Das., 1896. 19, 247. — <sup>4</sup> Buttersäure wirkt bereits in einer Menge von 0.1% hemmend auf die Gärung ein; durch die Verzuckerungstemperatur (85°) werden übrigens gleichfalls Buttersäurefermente getötet. — Buttersäurebakterien entwickeln sich am besten bei ca. 40° C.

der vorhergehenden Hefebereitung für diesen Zweck zurückgestellten Hefe. Nach etwa 12 Stunden, in welchen die Temperatur der Hefenmaische bis auf 25–30° gestiegen ist, hat sich die Hefe auf das Vier- bis Fünffache vermehrt, sie ist „reif“. Für die Reinhaltung der Hefe ist es unbedingt erforderlich, die Hefe stark vergären zu lassen, damit im Hefengut möglichst viel Alkohol erzeugt werde, der als starkes Spaltpilzgift das Aufkommen gärungsstörender Mikroorganismen verhindert.

Nachdem von dem Inhalte des Hefebottichs etwa  $\frac{1}{10}$  als Mutterhefe zurückgestellt ist, um zum Anstellen der gesäuerten Hefenmaische des folgenden Tages zu dienen, werden die übrigen  $\frac{9}{10}$  der Hauptmaische zugefügt. Dadurch wird diese mit der nötigen Menge lebenskräftiger Hefe versehen, außerdem aber wird dieselbe auch milchsauer und dadurch widerstandsfähiger gegen Bakterieninfektion. Nach dem Zusetzen des Hefengutes zeigen die süßen Maischen einen Säuregehalt von 0.5 bis 0.7° = 0.2–0.3% Milchsäure; der Säurezuwachs während der Gärung beträgt bei sehr gutem Betriebe 0.2°, bei schlechter Arbeit 0.4° und mehr.

Neuere Forschungen haben der bisherigen Ansicht, daß die Anwesenheit von Milchsäure notwendig sei, um die unlöslichen und nicht diffusiblen Eiweißstoffe der Maische in lösliche, für die Hefe assimilierbare Peptone umzuwandeln, den Boden entzogen. Delbrück konnte in den gesäuerten Hefenmaisichen Peptone nicht nachweisen. Der Nutzen der Säuerung des Hefengutes liegt allein in der Giftwirkung der Milchsäure auf störende Nebenfermente.

Über Anwendung technischer Milchsäure in Brennereien siehe H. Lange, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1899. 22, 175.

Die Untersuchung des Hefengutes beschränkt sich auf die Feststellung der Konzentration mittels des Saccharometers und die Bestimmung des Säuregrades im Filtrate. Die Konzentration soll 20–24° Balling, der Säuregrad wenigstens 2 betragen.

Für die Beurteilung der Reinheit der Säuerung ist die mikroskopische Prüfung wertvoll, welche in normal gesäuertem Hefengut fast ausschließlich Milchsäurebakterien zeigen soll (schlanke, zu Ketten verbundene Stäbchen; keine Kokken oder andere Bakterienformen). Sprossende, deformierte, mit vielen kleinen Vakuolen versehene, körnige und abgestorbene Hefezellen sollen sich nicht vorfinden. Kranke und abgestorbene Hefezellen nehmen wäßrige Anilinblaulösung leicht auf.

Über Selbstgärung der Hefe siehe Fr. Kutscher, Ztschr. physiol. Chem. 1901. 32, 59, sowie Arthur Harden und Sydney Rowland, Journ. Chem. Soc. London 1901. 79, 1227 (Referate in Z. U. N. 1902).

Das Zufügen der „gesäuerten“ Hefenmaische zu der auf die „Anstelltemperatur“, 17–20° C., abgekühlten, im sog. Gärraume (mit 17–20° C.) befindlichen „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. Über 30° C. darf die Temperatur auf keinen Fall steigen. Nach weiteren 12–18 Stdn. wird die Gärung schwächer;

es tritt die sog. Nachgärung ein, während welcher durch die Nachwirkung der Diastase die weitere Umwandlung der noch nicht verzuckerten Dextrine in Maltose und die Vergärung dieser erfolgt. Während der Nachgärung ist eine Temperatur von 25—27° C. einzuhalten.

Bei der Gärführung, dem wichtigsten Punkte der Spiritusfabrikation, kommen besonders in Betracht die Gärdauer und die Konzentration der Maische.

Die Gärdauer ist in Deutschland steueramtlich auf 72 Stunden festgesetzt. Die Konzentration der Maische muß mit Rücksicht auf das deutsche Maischraumsteuergesetz eine möglichst große sein; je konzentrierter die Maische ist, desto besser wird der versteuerbare Raum ausgenützt; der Verlauf der Gärung ist übrigens bei Dickmaischen auch ein besserer, als bei dünneren Maischen.

Um eine möglichst hohe Konzentration der Maische — 26—27° Balling ist wohl die höchst erreichbare Grenze<sup>1</sup> — und damit eine möglichst große Alkoholausbeute zu erzielen, muß man durch Umhüllung des Henze und der Dampfrohre mit schlechten Wärmeleitern eine Kondensation von Dampf möglichst verhindern, möglichst viel Fruchtwasser ablaufen lassen, jeden unnützen Wasserzusatz im Vormaischbottiche vermeiden, langsam und unter höchstem Druck (Zerstäubung) ausblasen, um noch möglichst viel Wasser verdunsten zu lassen, und eine möglichst konzentrierte Hefenmaische verwenden. Sodann muß die Maische gut entschalt und während der Hauptgärung durch einen guten beweglichen Bottichkühler lebhaft bewegt und bei richtiger Temperatur erhalten werden.

Da eine vollständige Vergärung hochkonzentrierter Maischen durch die große Menge des entstandenen Alkohols verhindert wird, muß man die Maische gegen Ende der Gärung „auffrischen“, d. h. mit Wasser verdünnen. Dies geschieht, sobald das Steigen der Maische nachläßt; durch den Wasserzusatz kann man zugleich die für die Nachgärung erforderliche, niedrigere Temperatur regeln.

**Die Schaumgärung.** Bei dieser Gärungsform tritt eine sehr starke Schaumbildung auf, welche (durch Übersteigen) zu größeren Verlusten führen kann. Diese unangenehme Erscheinung wurde früher auf einen krankhaften Zustand der Hefe zurückgeführt; nach Delbrück ist die Schaumgärung eine normale Gärungsform, welche durch eine besonders gärkräftige Heferasse veranlaßt und durch besonders kräftige Ernährungsverhältnisse gefördert ist.

Als Mittel zur Unterdrückung der Schaumgärung werden angeführt: Einmischung eines höchst konzentrierten Hefengutes mit stärkster Säuerung, sehr starke Vergärung der Hefe bis auf 4—6 Saccharometergrade, Anwendung von nur  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  des gesetzlich zulässigen Mutterhefequantums, Unterlassen des Vorstellens der Hefe (alles Maßnahmen, um eine allzustarke Vermehrung der Hefe hintanzuhalten), Anwendung von gesundem Malz, Langmalz. Von dem Langmalz

<sup>1</sup> Die unterste Grenze der Konzentration sei 20°. — Stärkearme Kartoffeln werden meist nur eine Konzentration von etwa 22° Ball. erreichen lassen.

werden pro 1000 Liter Maischraum etwa 25 kg verwendet, davon  $\frac{1}{2}$ – $\frac{2}{3}$  zur Zuckerbildung im Vormaischbottich, zum Maischen bei 60° C. zugesetzt, der Rest erst nach Beendigung der Zuckerbildung bei 22–25° C. nach dem Hefezusatze. Der Zweck ist, während der Maischung nicht so viel Zucker zu bilden, sondern diesen erst während der Gärung allmählich zu erzeugen, so daß infolge des Fehlens eines Zuckerüberschusses die Schaumgärung nicht eintreten kann. — Endlich darf die Maische nicht lange zur Zuckerbildung stehen bleiben; nach dem Ausblasen läßt man das Rührwerk nur etwa 10 Minuten gehen und kühlt dann sofort ab. Wenn trotz alledem Schaumgärung eintritt, dann muß man sie durch Bespritzen mit Öl oder Petroleum bekämpfen.

Vergl. M. Delbrück, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1895. 18, Ergänz.-Heft 27. — G. Heinzelmann, das. 1895. 18, 190.

**Anwendung von Antiseptics. Das Effrontsche Flußsäureverfahren.** Verschiedene der oben besprochenen Maßregeln bezwecken die Gärung der Maische von vorneherein durch möglichstes Fernhalten von Mikroorganismen vor schädlichen Nebengärungen zu schützen, so das Milchsäureverfahren, das Einhalten hoher Temperaturen usw.; ersteres ist lästig, hohe Temperaturen sind wenig erwünscht (Schädigung der Diastase und der Hefewirkung). Man hat daher schon lange Zeit Versuche angestellt, die Organismen durch Zusatz von Antiseptics niederzuhalten. Als solche konnten Metallgifte nicht in Betracht kommen; schwedige Säure (Zusatz von saurem schwefligsaurem Kalk) wird zum Teil zu Schwefelwasserstoff reduziert (übler Geruch und Geschmack des Destillates); ein Zusatz künstlich dargestellter Milchsäure ist zu teuer; Mineralsäuren — mit Ausnahme der Flußsäure — schädigen die Bakterien, aber auch die Hefe. Die Flußsäure für den in Rede stehenden Zweck in den Brennereibetrieb mit Erfolg eingeführt zu haben, ist das große Verdienst J. Effronts. Die Flußsäure ist einerseits ein starkes Bakteriengift, andererseits ein ausgezeichnetes Konservierungsmittel für die Diastase, welche sie bis zum Schlusse der Gärung kräftig erhält, so daß man sogar an Malz sparen darf; endlich aber wirkt die Flußsäure auch anregend auf die Gärkraft der Hefe ein, jedoch nur unter besonderen Umständen, nämlich dann, wenn die an sich gegen Flußsäure empfindliche Hefe durch allmählich gesteigerte Gaben von Flußsäure an diese gewöhnt ist.

Das Effrontsche Flußsäureverfahren gestaltet sich nach F. Lafar folgendermaßen: Für die Bereitung des Hefengutes nimmt man von der Hauptmaische, nachdem diese den Verzuckerungsprozeß (bei 60° C.) durchgemacht hat und auf 30° C. wieder abgekühlt ist, von je 100 Liter 4 Liter fort, gibt genügend Flußsäure (meist 10 g HFl auf 1 hl Hefenmaische) zu und versetzt dann mit je 1 Liter Mutterhefe bezw. Reinhefe. Dann hält man das Hefengut, das mit 26° C. angestellt wird und sich rasch auf etwa 31° C. erwärmt, bei dieser letzteren Temperatur. Das Erhitzen der verzuckerten Hefenmaische auf 70° C. fällt also fort, ebenso der besondere Zusatz von Malz zur Hefenmaische. — Hat das Hefengut die Reife erlangt (nach etwa 20 Stdn.), dann nimmt man von demselben  $\frac{1}{5}$  fort, das als Mutterhefe zum Anstellen der folgenden

Hefenmaische dient; die übrigen  $\frac{4}{5}$  gibt man in die verzuckerte Hauptmaische des gleichen Tages, nachdem diese zuvor noch mit soviel Flußsäure bezw. Fluorammonium versetzt ist, daß der prozentische Gehalt daran gleich ist der Hälfte desjenigen der Hefenmaische.

Näheres siehe bei F. Lafar, Technische Mykologie I, 225. — M. Märker, Anleitung z. Brennereibetrieb, 151. — Verschiedene Jahresber. f. Agrikulturchemie, bes. 1894 u. f. — F. Rothenbach, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1896, 19, 327. — R. Cluss u. A. Peber, das. 1898, 21, 2.

**Preßhefe.** Die Preßhefe ist eine durch Waschen und Pressen von Nährflüssigkeit und Wasser befreite obergärige Hefe, welche mit oder ohne Zusatz von Kartoffelmehl in den Handel kommt. Sie wird gewonnen durch Aussäen von Hefe in geeignete Nährlösungen, als welche sich am besten Maischen oder Würzen aus Malz (lichtes Darmalz) und Getreide (vorwiegend Roggen, außerdem Mais, Buchweizen und Gerste) bewährt haben, die nach vorstehenden Grundsätzen bereitet werden.

Zur Herstellung der Preßhefe sind zwei Verfahren in Gebrauch: das ältere sog. Wiener Verfahren mit Anwendung treberhaltiger Maischen ohne Lüftung und das bessere, neuere Verfahren mit Anwendung enttreberter Maischen und künstlicher Zufuhr von Luft zur gärenden Würze (Lufthefe).

Bei dem ersten Verfahren wird das gereinigte, zerkleinerte Rohmaterial ohne Dämpfen — um die für die Ernährung der Hefe wichtigen Eiweißstoffe nicht ungünstig zu beeinflussen — gemischt, die fertige Maische nach Zusatz von etwas kaltem Wasser oder kalter Schlempe — die Konzentration betrage etwa 12 Saccharometergrade — auf die Anstelltemperatur ( $22-26^{\circ}\text{C}$ ) abgekühlt, mit Schwefelsäure oder Milchsäure (entsprechend 0.37—0.46 cem Norm.-NaOH bei Roggenmaischen und 0.55—0.7 cem Norm.-NaOH bei Maismaischen auf 100 cem Maische) angesäuert, mit Mutterhefe versetzt und sich selbst überlassen. Wenn die Hefe reif ist, wird dieselbe mit Löffeln aus Weißblech abgeschöpft und in kleine mit Wasser beschickte Sammelbottiche gegeben, wo der Schaum in Berührung mit dem Wasser sogleich zerfällt. Dies Hefenwasser läßt man zur Entfernung von Treberteilen über ein Haarsieb laufen (Siebmaschinen), rührt mit Wasser (weiches Wasser von  $9-10^{\circ}\text{C}$ ) an und läßt die Hefe sich absetzen (12—18 Stdn.); das Wässern wird nach Bedarf wiederholt; das erste Hefenwasser dient zur Gewinnung von Alkohol. Nach dem Abschlämmen wird zur Herstellung billiger Preßhefesorten Stärkemehl (10—60% vom Gewichte der reinen Hefe) zugesetzt; dann wird die Hefe in Filterpressen entwässert, nochmals durchgeknetet und in Preßhefeform- und Teilmaschinen für den Versand hergerichtet.

Zur Herstellung der Lufthefe wird die 8.5—10% Ball. wiegende, verzuckerte und gesäuerte Maische geläutert (Bottiche mit Siebböden, Filterpresse), gekühlt (Berieselungskühler) und in große tiefe Bottiche verbracht, welche zu etwa  $\frac{2}{3}$  gefüllt werden und mit Kühlschlange und

Luftzuführungsrohr (mit 8—12 armigem Verteilungsstern) versehen sind. Nach Zusatz der Mutterhefe beginnt sofort die Zuführung reiner komprimierter Luft. Die Gärung, während welcher die Temperatur auf etwa 30° C. steigt, ist in kurzer Zeit beendet. Nach möglichst rascher Abkühlung auf 15—18° C. wird die Würze in die Absetzbassins übergepumpt und wie oben weiter behandelt.

Neben diesen beiden Reinhefen kommt auch eine Mischung derselben im Handel vor.

Die Ausbeute beträgt bei dem Wiener Verfahren bis zu 13%, bei dem neueren Verfahren etwa 30% der verwendeten Schrotmenge.

Siehe noch: O. Saare: Preßhefenfabrikation in den Vereinigten Staaten. Ztschr. Spiritind. 1895. 18, 118. — H. Trillich: Reine Handelshefe. Ztschr. öff. Chem. 1899. 5, 379.

#### Untersuchung der Preßhefe.

1. Der Wasser- und Aschengehalt wird in bekannter Weise ermittelt.

2. Säurebestimmung. 20 g Hefe werden mit Wasser verrieben, auf 100 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt, filtriert und 50 ccm Filtrat nach Zusatz von Phenolphthalein mit Norm.-Alkali titriert. Als Säuregrad bezeichnet man die verbrauchten Milligramme Norm.-Alkali auf 100 g Hefe.

1 ccm Norm.-NaOH = 0.09 g Milchsäure.

3. Bestimmung der Gärkraft (Triebkraft). Siehe S. 531. Gute Preßhefe soll mindestens eine Triebkraft von 250 haben.

4. Nachweis und Bestimmung von Stärkemehl. Der qualitative Nachweis von Stärkemehl wird in bekannter Weise mit Jodlösung geführt.

Zur quantitativen Bestimmung des Stärkemehls werden 10 g Hefe mit 100 ccm Wasser (in einem 250 ccm-Meßkolben) zum Zwecke der Verkleisterung der Stärke 20 Minuten auf 60—70° C. erwärmt, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 0.1 g Diastase bei 60° digeriert und nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt. Man filtriert, versetzt 200 ccm Filtrat mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 und erhitzt zur Inversion 3 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade. Sodann versetzt man mit Alkali, bis die Reaktion nur noch schwach sauer ist, füllt auf 500 ccm auf und bestimmt in je 25 ccm die gebildete Dextrose (30 ccm Kupferlösung + 30 ccm Seignettesalzlösung + 60 ccm H<sub>2</sub>O + 25 ccm Zuckerlösung usw.).

24,78% HCl

Die gefundene Dextrose wird durch Multiplikation mit 0.9 auf Stärke umgerechnet.

Vergl. F. Filsinger, Chem.-Ztg. 1894. 18, 742. — H. Will, Forschungsber. 1895. 2, 143. — A. Hebebrand, Z. U. N. 1902. 5, 58. — Neumann Wender: D. Amylometer. Österr. Brennereiztg. 1903. Nr. 4; Z. U. N. 1904. 7, 570.

5. Beimischung von Bierhefe. Nach A. Bau<sup>1</sup> werden drei Reagensgläser mit je 10 ccm einer 1 proz. Melitrioselösung und 0.4 g der zu prüfenden Hefe beschickt und dann mit Watte verschlossen. Die Gläser werden bei 30° C. gehalten. Nach ein-, zwei- und dreimal 24 Stunden nimmt man je ein Gläschen, filtriert, versetzt 3 ccm Filtrat mit 1 ccm frisch bereiteter Fehlingscher Lösung und erhitzt 5 Minuten lang im kochenden Wasserbade (Reischauers Stern). Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlage des ersten Röhrchens, welches 24 Stunden bei 30° C. gestanden war, blau, so war die Hefe sicher mit 10% Unterhefe vermischt. Ist das Gleiche nach 24 Stunden der Fall, dann ist auf eine Beimischung von 5%, nach 72 Stunden von 1% und darüber zu schließen. Zeigt die Lösung dagegen nach 72 Stunden eine gelbe oder braungelbe Farbe, so ist erwiesen, daß die Preßhefe völlig frei von Unterhefe war.

Vergl. S. Küttner u. Chr. Ulrich, Ztschr. öff. Chem. 1901. 7, 185. — Ad. Langfurth, das. 198. — H. Herzfeld, das. 219. 412. — S. Küttner u. Chr. Ulrich, das. 273. — Ad. Langfurth, das. 281. — C. J. Lintner, Wochenschrift f. Br. 1901. 18, 446. — O. Saare u. G. Bode, Wochenschr. f. Br. 1903. 20, 101; Z. U. N. 1904. 7, 181. — P. Lindner, Ztschr. Spiritind. 1903. 26, 229 sowie Wochenschr. f. Br. 1904. 21, 237; Z. U. N. 1904. 8, 643. 644.

6. Mikroskopische Prüfung. Dieselbe gibt Aufschluß über fremde Beimengungen (Stärkemehl, Treberteilchen), sowie über die Anwesenheit von Fremdorganismen (Oidium, Mykoderma usw.); Milchsäurebakterien sind stets in geringer Menge vorhanden.

**Beurteilung der Preßhefe.** Gute Preßhefe besitzt bei schwach saurer Reaktion einen angenehmen obstartigen Geruch. In Wasser gebracht zerfällt dieselbe leicht, während schlechte Hefe sich nur schwer darin zerteilt und entweder sauer oder käseartig riecht.

Der Wassergehalt der Preßhefe schwankt zwischen 50 und 78%, bei frischer Hefe beträgt er durchschnittlich 74—75%.

Der Gebrauchswert einer Hefe ist hauptsächlich durch die Triebkraft, d. h. ihre Wirkung auf Brotteig bedingt (Backversuche).

Bei der mikroskopischen Untersuchung sollen sich nur wenige durch verdünnte Anilinfarben nachweisbare tote Hefezellen nachweisen lassen. Eine bakterienreiche Preßhefe ist stets von ungenügender Qualität, doch finden sich geringe Mengen von Milchsäurebakterien, Mykoderma-Arten, Schimmelpilze und wilde Hefen in jeder Hefe, falls sie nicht nach dem Flußsäureverfahren hergestellt wurde.

Vergl. H. Will, Forschungsber. 1895. 2, 143.

Über **Hefenextrakte** (Siris, Ovos, Wuk usw.) siehe H. Zellner, Ztschr. f. Hyg. 1903. 42, 461.

<sup>1</sup> Ztschr. f. Spirit-Ind. 1894. 17, 374; 1895. 18, 372. 380. 387. 396. 404; 1898. 21, 241.

### Untersuchung der vergorenen Maische.

1. Bestimmung des Alkohols. Dieselbe geschieht nach der Destillationsmethode in 100 ccm nicht filtrierter Maische. Überschäumen soll durch Zusatz eines Stückchens Paraffin vermieden werden.

2. Saccharometergrade. 200 g filtrierter Maische werden entgoistet und dann auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Ermittlung des spezifischen Gewichtes mittels Spindelung oder mit dem Pyknometer und Entnahme des Extraktgehaltes aus der Ballingschen Tabelle.

3. Maltose, Dextrin. Man klärt 200 ccm Maischefiltrat mit Bleiessig unter event. Zusatz von 1 ccm verdünnter Phosphorsäurelösung, füllt auf 250 ccm auf und filtriert. 200 ccm des Filtrates werden entbleit, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. Von diesem Filtrate verdünnt man 100 ccm auf 200 ccm und bestimmt in 25 ccm = 8 ccm Maische den Maltosegehalt. Weitere 100 ccm werden auf 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm HCl (1.125) 3 Stdn. im kochenden Wasserbade invertiert, dann neutralisiert, auf 400 ccm aufgefüllt und filtriert. In 25 ccm Filtrat (= 4 ccm ursprüngl. Lösung) bestimmt man den Gesamtzucker.

Der Maltosegehalt normaler reifer Maische beträgt 0.5—0.6%, der Dextringehalt 0.6—0.9%; ein höherer Maltosegehalt deutet auf Fehler in der Hefebereitung oder Gärührung (mikroskopische Prüfung). Ist das Verhältnis von Maltose zu Dextrin 1:2 oder höher, so liegt ungenügende Diastasewirkung vor; das normale Verhältnis ist 1:1.25—1.5.

4. Säuregrad. Titration von 20 ccm entkohlensäuretem Maischefiltrat mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali (Tüpfeln auf Lackmuspapier). Je geringer die Säurevermehrung in der vergorenen Maische gegenüber der süßen Maische, desto besser die Arbeit des Brenners. Ein Säurezuwachs von 0.1—0.2 ccm ist als gute, von 0.2—0.3 als befriedigende, von 0.3—0.4 als zur Not noch erträgliche, von über 0.4 als schlechte zu bezeichnen. Der Zuwachs ist um so geringer, je größer der Säuregehalt der Hefe war und je kräftiger das Milchsäureferment der Hefe arbeitete (Märker).

5. Prüfung auf Diastase. Bei mangelhafter Vergärung ist dieser Punkt besonders zu berücksichtigen. Die Diastase kann durch übermäßige Säurebildung (Verwendung schlechter Rohstoffe oder schlechten Hefengutes) während der Gärung geschädigt sein. Man versetzt 100 ccm klares Maischefiltrat mit 10 ccm Stärkekleister, der durch Verkleistern von 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser erhalten wurde, und erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 60° C. Ist noch genügend wirksame Diastase vorhanden, so darf Jodlösung jetzt keine Blaufärbung mehr geben.

Lintner übergießt einige Körner Guajakharz mit absolutem Alkohol, auf 1—2 ccm dieser stets frisch bereiteten Lösung gibt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffsperoxyd, wobei eine etwa entstandene Trübung durch Zusatz von Alkohol beseitigt wird. Zu dieser klaren Lösung gibt man nun tropfenweis klares, ungekochtes Maischefiltrat. Bei Gegenwart wirksamer Diastase tritt sofort oder innerhalb weniger Minuten starke Blaufärbung ein. 0.1 g Diastase auf 200 ccm Wasser geben diese Reaktion sofort, andere Fermente wie Pepsin, Invertin geben sie nicht.

### Verarbeitung zuckerhaltiger Rohstoffe (Zuckerrübe, Melasse, Früchte).

Die Verarbeitung von Zuckerrüben auf Spiritus ist in Deutschland bei dem geringen Zuckergehalte der Säfte und wegen des Maischraumsteuergesetzes nicht lohnend; in Österreich und Frankreich werden Rüben verarbeitet.

Dieselben werden gewaschen, zerkleinert und der Saft durch Auspressen des Rübenbreies oder durch Mazeration und Diffusion der Rübenschnitzel gewonnen. Zum Auslaugen der Schnitzel und zum Verdünnen des Rübenbreies wird heiße Schlempe verwendet; zugleich wird hierdurch der Saft mit Hefennährstoffen angereichert. Zur Vermeidung von Nebengärungen wird dem Saft Schwefelsäure zugegeben, die Acidität des Saftes soll 0.16—0.18  $\text{SO}_4$  entsprechen. Die Konzentration der zur Gärung kommenden Säfte beträgt 9—12 Saccharometergrade, die Gärung wird zuerst durch Preßhefe, später durch Zusatz von gärendem Saft eingeleitet.

Zur Verarbeitung von Melasse, welche eine Konzentration von 70—80 Saccharometergraden und einen Zuckergehalt von etwa 50% besitzt, wird diese zuerst mit etwa 3 T. Wasser verdünnt, dann, weil der alkalische Saft nicht vergärbar ist, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und zur Unschädlichmachung von Spaltpilzen und Abscheidung gärungshemmender Stoffe  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei 2 Atmosphären Überdruck erhitzt (teilweise Inversion des Rohrzuckers). Die auf eine Konzentration von 22—23 Saccharometergraden (15—16% Zucker) gebrachte, auf 18—22° C. abgekühlte Masse wird nun durch Zugabe von aus Darr- oder Grünmalz hergestellter Kunsthefe zur Gärung angestellt; diese verläuft meist sehr gleichmäßig und ruhig.

Die Alkoholausbeute beträgt rund 84.5% der theoretischen Ausbeute.

Eine unangenehme Erscheinung bei der Vergärung von Melassenmaischen ist die zuweilen auftretende Salpetergärung, bei welcher durch die Lebenstätigkeit von Spaltpilzen eine Reduktion der Nitrate unter Entwicklung von Stickoxyd eintritt, wodurch die alkoholische Gärung stark unterdrückt wird.

Über die Vergärbarkeit der Melassen siehe noch: J. Effront, *Monit. scientif.* 1894. 8, 161; *Chem.-Ztg.* 1894. 18, Rep. 66. — A. Bau, *Ztschr. f. Spirit.-Ind.* 1894. 17, 366. — E. Bauer, *das.* 1894. 17, 109.

Süße Früchte (Zwetschen, Kirschen, Heidelbeeren usw.) werden zerquetscht, in Fässer eingestampft, mit Zucker versetzt und ohne Hefezusatz der Gärung überlassen. Bei Kirschen und Zwetschen werden die Steine teils zerdrückt, wodurch etwas Amygdalin in die Maische gelangt, das bei der Gärung Bittermandelöl und Blausäure liefert und dem fertigen Produkte das Aroma verleiht.

Die Destillation wird meist in primitiven Blasenapparaten mit direkter Feuerung vorgenommen. Die erste Destillation gibt den schwachen Lutter, bei der zweiten wird der Mittellauf als Primaware getrennt aufgefangen.

100 kg Kirschen geben im Mittel 10.2 Liter Kirschgeist von 50 Vol.-Proz., Zwetschen 8.3 Liter, Heidelbeeren 4 Liter, Himbeeren und Brombeeren 3—4 Liter (P. Behrend). — Über Slivowitz-Bereitung siehe G. Tietze, *Ztschr. f. Spirit.-Ind.* 1898. 21, 16.

Über Alkoholgewinnung aus selteneren Rohmaterialien siehe M. Märker l. c. 645.

**Destillation.** Dieselbe bezweckt die Abscheidung des Alkohols aus der vergorenen Maische.

Wenn es sich um die Herstellung von Trinkbranntweinen aus Wein, Obstwein, Zuckerrohrmelasse usw. 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 Branntweine 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,

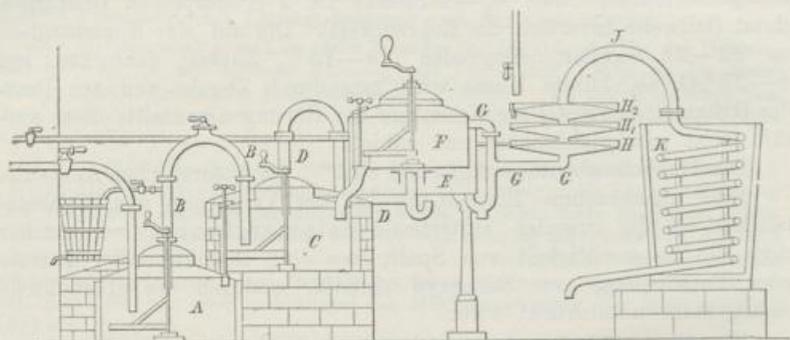


Fig. 20.

Apparat für die „zusammengesetzte Destillation“ nach Pistorius. *A* Gefäß mit Rührwerk für die Maische, *B* Rohr für die Dämpfe aus *A* nach der Blase *C*. Abfuhr der Dämpfe aus *C* durch *D* nach dem Rektifikator *E* mit Vorwärmer *F* mit kalter Maische. *G* Rohr für die kondensierten Dämpfe aus *E* nach dem Dephlegmator *H* *H*<sub>1</sub> *H*<sub>2</sub>. Alkoholärmere Dämpfe gehen nach *E* zurück, alkoholreichere werden durch *J* in der Kühlschlange *K* verdichtet.

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 usw., so ist eine Abscheidung von den bei der Gärung entstandenen Nebenprodukten, Aldehyd, freien Säuren, besonders von höher siedenden Alkoholen: Propyl-, Isobutylalkohol und vor allem Amylalkohol, dem Hauptbestandteil des Fuselöls, notwendig, wengleich auch die niedrig siedenden Produkte (Aldehyd, flüchtige

Säuren) in dem „Vorlauf“, dem bei der Destillation zuerst übergehenden Teile, und die höher siedenden Alkohole in dem „Nachlauf“, dem zuletzt überdestillierenden Teile, großenteils aus dem Rohspiritus abgetrennt werden. R. Jlges ist es gelungen (1890), einen Destillierapparat (Feinspritautomat zur Darstellung von Feinsprit und Fuselöl direkt aus der Maische) zu konstruieren, welcher die Destillation der Maische und die Reinigung des Alkohols gleichzeitig ausführt und dessen Produkte einen absolut fusel- und aldehydfreien Spiritus von bester Beschaffenheit darstellen. Nähere Beschreibung siehe bei M. Märker l. c. 711. Wo ein solcher Feinspritapparat nicht zur Verfügung steht, sind, um den durch Destillation gewonnenen Rohspirit zum Trinkbranntwein zu machen, noch besondere Reinigungsverfahren erforderlich.

Diese Reinigung, die Rektifikation des Alkohols wird in Deutschland meist in besonderen Betrieben, den „Spritfabriken“ vorgenommen und ist nichts anderes als eine fraktionierte, öfter wiederholte Destillation in sog. Rektifikationsapparaten, deren Konstruktion derjenigen der Destillationsapparate ähnlich ist. Vor der Rektifikation findet meist eine Filtration des Spiritus über Holzkohle statt; bei der Herstellung gewöhnlicher Trinkbranntweine bildet diese Filtration vielfach den alleinigen Reinigungsprozeß. — Über die Wirkungsweise der Holzkohle bei der Reinigung von Spiritus gehen die Ansichten auseinander.

Vergl. M. Glasenapp, Ztschr. angew. Chem. 1898, 617.

Von anderen der Rektifikation vorausgehenden chemischen Reinigungsverfahren sei nur noch auf das Entfuselungsverfahren von J. Traube verwiesen,<sup>1</sup> welcher Pottaschelösung bestimmter Konzentration in bestimmtem Verhältnis mit dem Rohspirit versetzt und durch Vermischen in innige Berührung bringt; nachdem beide Flüssigkeiten sich in der Ruhe wieder getrennt haben, enthält die obere Schicht nahezu die ganze Menge des Fuselöles und der Produkte des Vorlaufes. Nach öfter wiederholter gleicher Behandlung und Schichtentrennung wird zur Rektifizierung geschritten.

Ein viel benutzter Rektifizierungsapparat ist der von Savalle, ebenso der deutsche Rektifizierungsapparat der Halleschen Maschinenfabrik. Vergl. M. Märker l. c. 729.

**Die Schlempe.** Die Rückstände der Brennerei enthalten im Verhältnis zu den N-freien Stoffen viel mehr N-haltige (Proteinstoffe) wie das Rohmaterial; dieselbe ist deshalb ein wertvolles Mastfutter. J. König<sup>2</sup> gibt folgende mittlere Zusammensetzung von Schlempen an:

<sup>1</sup> Es sind noch zahlreiche Reinigungsmittel zum Entfuseln des Alkohols vorgeschlagen, allein ein Teil derselben wirkt nur auf gewisse Bestandteile des Fuselöles (Aldehyd, Äther usw.) und läßt die höheren Alkohole unverändert, ein anderer Teil aber greift den Äthylalkohol mehr an, wie die Verunreinigungen, bringt daher mehr Schaden als Nutzen. — <sup>2</sup> Die menschl. Nahr- u. Genußm. 1893. II, 199.

	Zahl der Analysen	Wasser	Rohprotein	Reinprotein
1. Roggenschlempe, frisch . . .	20	92.20	1.96	1.36
„ getrocknet . . .	23	10.60	23.10	19.67
2. Maisschlempe, frisch . . .	8	91.32	1.98	1.91
„ getrocknet . . .	5	9.40	23.21	22.29
3. Maisschlempkekuchen . . .	6	6.16	39.02	38.27
4. Kartoffelschlempe, frisch . . .	33	94.30	1.15	0.80
„ getrocknet . . .	3	12.63	20.78	15.30

	Zahl d. Analysen	Fett	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
1. Roggenschlempe, frisch . . .	20	0.45	4.56	0.66	0.41
„ getrocknet . . .	23	6.10	42.70	10.20	7.30
2. Maisschlempe, frisch . . .	8	0.93	4.48	0.83	0.46
„ getrocknet . . .	5	8.63	45.03	9.31	4.42
3. Maisschlempkekuchen . . .	6	11.31	26.75	10.64	6.12
4. Kartoffelschlempe, frisch . . .	33	0.10	3.13	0.65	0.67
„ getrocknet . . .	3	4.92	38.78	8.11	14.78

**Ausbeute.** In der Praxis der Spiritusbereitung aus stärkeemehlhaltigen Stoffen finden gewisse Verluste statt. Dieselben verteilen sich nach M. Märker auf unaufgeschlossenes Stärkemehl (1–2%), auf unvergorene gelöste Substanzen (bei bestem Betriebe 4%, bei mittlerem 7%, bei schlechtem Betriebe 12% der gärungsfähigen Substanz), auf Produkte von Nebengärungen, Verdunstung von Alkohol usw. Die Menge des pro Kilogramm Stärkemehl zu erzielenden Alkohols in Literprozenten stellt sich bei bestem Betriebe auf 63.2, bei gutem auf 57.5, bei schlechtem Betriebe auf 52.0 Literprozente.

#### Untersuchung der Branntweine.<sup>1</sup>

1. **Spezifisches Gewicht.** Bestimmung wie bei „Wein“.
2. Der **Alkoholgehalt** wird bei Spirituosen mit geringem Extraktgehalte aus dem spezifischen Gewichte unter Benutzung der Alkoholtabelle von K. Windisch oder O. Hehner (Tab. XIII u. XIV am Schluß) bestimmt; ist der Extraktgehalt höher als 1%, so ist nach der Destillationsmethode ähnlich wie bei „Wein“ zu verfahren. 100 ccm Branntwein, bei der Normaltemperatur gemessen, werden bis auf etwa  $\frac{1}{4}$  des Volumens abdestilliert, das Destillat bei der gleichen Normaltemperatur mit destilliertem Wasser auf 100 ccm wieder aufgefüllt.

Oder man verdünnt die abgemessenen 100 ccm Branntwein mit etwa 10 ccm Wasser und destilliert genau das ursprüngliche Volumen in ein geeichtes Meßkölbchen über.

In beiden Fällen bestimmt man mittels des Pyknometers das spezifische Gewicht des Destillates und entnimmt den Tabellen XIII oder XIV

<sup>1</sup> Zur Untersuchung ist mindestens  $\frac{3}{4}$  Liter einzusenden. Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 125.

die zugehörigen Volumprocente Alkohol (ccm Alkohol in 100 ccm Branntwein). Die zugehörigen Gewichtsprocente (g Alkohol in 100 g) ergeben sich, wenn man die erhaltenen Volumprocente mit dem spezifischen Gewichte des absoluten Alkohols (= 0.7938) multipliziert und das Produkt durch das spezifische Gewicht des erhaltenen Destillates dividiert. Z. B. das Destillat von 100 ccm Branntwein, auf 100 ccm aufgefüllt, gab ein spezifisches Gewicht von 0.9559 entsprechend 37.41 Vol.-% nach Hehners Tabelle (XIV) oder  $\frac{37.41 \times 0.7938}{0.9559} = 31.06$  Gew.-% Alkohol.

Die Hehnersche Tabelle gibt die letztere Zahl (Gew.-%) direkt an. Die Windischsche Tabelle (XIII dieses Buches) gibt neben den Volumprozenten noch die Gramm Alkohol in 100 ccm an, wie es bei der Weinanalyse üblich ist, eine Zahl, die man auch erhält, wenn man die Volumprocente mit dem spezifischen Gewichte des absoluten Alkohols (= 0.7938) multipliziert.

Branntweine mit sehr hohem Alkoholgehalte verdünnt man vor der Destillation mit dem gleichen Volumen Wasser. Bei Likören verdünnt man (zur Vermeidung des Anbrennens der Rückstände) 100 g mit dem gleichen Gewichte Wasser und destilliert dann von Gewicht zu Gewicht. Esterreiche Branntweine werden vor der Destillation mit Alkali schwach alkalisch gemacht.

Das Destillat kann später für die Fuselölbestimmung verwendet werden.

Bei Likören, Essenzen mit größeren Mengen an ätherischem Öl sind diese nach den Ausführungsbestimmungen zum Branntweinsteuergesetz<sup>1</sup> zuvor durch Sättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Kochsalz abzuscheiden.

Man gibt in eine etwa 300 ccm fassende Bürette mit Glasstöpsel zunächst 30 ccm gewöhnliches körniges, nicht pulverisiertes Kochsalz, dann genau gemessene 100 ccm der alkoholischen Flüssigkeit, füllt mit Wasser bis zum Teilstrich 270, schüttelt gut durch und setzt nun noch so lange Kochsalz unter fortwährendem kräftigem Schütteln zu, bis auf dem Boden der Bürette eine Schicht ungelösten Kochsalzes in der Höhe von einigen Millimetern dauernd zurückbleibt. Dann überläßt man die Bürette  $\frac{1}{2}$  Stunde der Ruhe, während welcher sich die aromatischen Bestandteile als ölige (keinen Alkohol enthaltende) Schicht oben abscheiden. Von der unter dieser Schicht befindlichen salzhaltigen Flüssigkeit läßt man genau die Hälfte = 50 ccm der ursprünglichen Flüssigkeit ab und destilliert nach Verdünnen mit Wasser wie gewöhnlich.

Das abgeschiedene Öl kann man in Äther lösen und weiter prüfen.

Der Alkoholgehalt wird außer in Volumprozenten auch in Gewichtsprozenten angegeben.

Siehe noch: F. Zetsche, Pharm. Ctrh. 1903. 44, 163. 183.

**3. Extrakt und Asche.** Wie bei „Wein“. Bei Likören ist auch die indirekte Extraktbestimmungsmethode (Tabelle nach K. Windisch) verwendbar. Vergl. S. 372.

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1892. 31, Amtl. Verordn. u. Erlasse 12.

In der Asche kann man auf Kalk, Kupfer usw. prüfen. Vergl. unter 11.

4. **Gesamtsäure.** Titration von 25—50 ccm Branntwein mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator.

Bei stärker gefärbten Branntweinen wird auf empfindlichem, violetter Lackmuspapier getüpfelt. Kohlensäurehaltige Branntweine (Prüfung mit Kalkwasser) müssen vorher bis zum Kochen (Rückflußkühler) erhitzt werden.

Die Gesamtsäure wird als Essigsäure ( $C_2H_4O_2$ ) berechnet. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali = 0.0060 Essigsäure.

Der bei dieser Säurebestimmung neutralisierte Branntwein kann noch zur Bestimmung der Gesamtester Verwendung finden.

Über die **fixen und flüchtigen Säuren** in Branntweinen siehe: X. Rocques u. F. Lussion, Ann. chim. anal. appliq. 1897, 308; Chem. Ztg. 1897. 21, Rep. 223.

Die freien Säuren der Branntweine bestehen nicht immer und nicht allein aus Essigsäure; die Zahl der in denselben sich findenden Säuren, in freiem Zustande wie in der Form von Estern, ist eine große. Alle Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Kaprinsäure sind im Branntwein nachgewiesen worden; bei Kirsch- und Zwetschenwasser hat man auch auf Blausäure Rücksicht zu nehmen.

Über die Trennung dieser Säuren siehe: E. Sell, Arb. Kaiserl. Ges.-Amt 1891. 7, 235; 1892. 8, 293. — K. Windisch, das. 1892. 8, 1 und Z. U. N. 1904. 8, 465.

#### 5. Freie Mineralsäuren.

a) Schwefelsäure: Einengen von 100—200 ccm Branntwein und Prüfung mit Methylviolett. Siehe unter „Essig“, S. 511.

b) Salzsäure: Destillation von 100—200 ccm Branntwein und Prüfung des Destillates mit Silbernitratlösung.

Freie Schwefelsäure beobachtete G. W. Mayer im Rum. Ztschr. 36. Chem. 1901. 7, 144.

#### 6. Nachweis und Bestimmung von Blausäure.

Die Blausäure ist im Zwetschen- und Kirschenbranntweine teils frei, teils mit Benzaldehyd zu Benzaldehydcyanhydrin ( $C_6H_5COH-CN$ ) verbunden. Vergl. K. Windisch, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1895. 11, 285; 1898. 14, 309.

a) Nachweis der freien Blausäure. 10 ccm Branntwein werden in einem Probierröhrchen mit 1.5 ccm einer frisch bereiteten Guajak-tinktur<sup>1</sup> und 3 Tropfen einer 0.5 proz. Kupfersulfatlösung versetzt und die Mischung umgestülpt. Bei Gegenwart von freier Blausäure färbt sich die Flüssigkeit blau.

Die entstandene Färbung kann man behufs quantitativer Bestimmung der Blausäure mit einer frisch bereiteten Versuchsskala vergleichen, welche aus einem mit 50 proz. Alkohol verdünnten Kirschchlorbeerwasser hergestellt wird, dessen Blausäuregehalt mit Silberlösung festgestellt ist; man wählt die Verdünnung so, daß die Vergleichsflüssigkeiten 2—10 mg Blausäure enthalten.

b) Nachweis der gebundenen Blausäure. 10 ccm Branntwein werden mit Alkalilauge alkalisch gemacht. Nach 3—5 Minuten wird

<sup>1</sup> Guajak-tinktur: 5 g Guajakharz werden mit 100 ccm 50 proz. Alkohol bis zur weingelben Färbung der Lösung extrahiert. Vergl. J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 37.

die Flüssigkeit mit Essigsäure ganz schwach sauer gemacht und zum Nachweise der nunmehr in freiem Zustande vorhandenen Blausäure verfahren wie unter a). Enthält ein Branntwein gleichzeitig freie und gebundene Blausäure, so führt man die Guajakkupferprobe mit und ohne vorhergehende Behandlung der gleichen Menge Branntwein mit Alkali aus und vergleicht die Stärke der Blaufärbung. Um die Unterschiede der letzteren besser zu Tage treten zu lassen, muß man mitunter den Branntwein mit Wasser verdünnen.

c) Bestimmung der Gesamtblausäure.<sup>1</sup> Mindestens 100 ccm Branntwein bezw. deren Destillat, wenn Chloride anwesend sind, werden mit Ammoniak stark alkalisch gemacht, mit einer überschüssigen Menge Silbernitratlösung (3.1496 g  $\text{AgNO}_3$  in 1 Liter; 1 ccm = 0.5 mg Blausäure) versetzt und sofort mit Salpetersäure angesäuert. Man füllt auf 300 ccm auf, filtriert durch ein trocknes Filter und titriert in einem abgemessenen Teile des Filtrates mit Rhodanammonlösung (welche auf obige Silberlösung eingestellt ist<sup>2</sup>) unter Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenammonsulfatlösung (Eisenalaun) als Indikator das überschüssig zugesetzte Silber zurück. Die zugesetzten Kubikzentimeter Silberlösung, abzüglich der zurücktitrierten, geben die vorhandene Menge Blausäure in  $\frac{1}{2}$  mg an.

d) Bestimmung der freien Blausäure. Mindestens 100 ccm Branntwein werden in einem 300 ccm-Kolben mit überschüssiger Silberlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt und durch ein trocknes Filter filtriert; in einer abgemessenen Menge wird wie oben das überschüssige Silber zurücktitriert. Die Differenz in Kubikzentimeter gibt den Gehalt des Branntweins an freier Blausäure in  $\frac{1}{2}$  mg an.

e) Gebundene Blausäure. Benzaldehydcyanhydrin. Der Gehalt an gebundener Blausäure ergibt sich aus der Differenz der gesamten und freien Blausäure. Benzaldehydcyanhydrin = gebundene Blausäure  $\times$  4.92 (K. Windisch).

**7. Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen (Zucker usw.).** Zuckerbestimmung in der neutralisierten, entgeisteten, auf das ursprüngliche Volum wieder aufgefüllten Flüssigkeit vor<sup>3</sup> und nach der Inversion. Bei Likören ist natürlich vorher eine 1 proz. Lösung herzustellen. Siehe unter „Fruchtsäfte“.

In Likören kann der Zuckergehalt auch durch Polarisation bestimmt werden.

Siehe Rathgen (Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1888. 27, 433). Vergl. auch die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 (K. von Buchka: Die Nahrungsmittelgesetzgebung).

<sup>1</sup> Nach K. Amthor u. J. Zink, Forschungsber. 1897. 4, 362. — <sup>2</sup> Die Rhodanammonlösung enthält ca. 1.6 g Salz. — <sup>3</sup> Vorprüfung auf direkt reduzierenden Invertzucker durch Erwärmen von einigen Kubikzentimetern Branntwein oder Likör mit etwas Fehlingscher Lösung.

8. **Glycerin und künstliche Süßstoffe.** Siehe bei „Wein“ bezw. „künstlichen Süßstoffen.“

9. **Bitterstoffe, Branntweinschärfen, Essenzen.** Auf Bitterstoffe und sonstige Pflanzenstoffe in bitteren Branntweinen, insbesondere auf gesundheitsschädliche Bitterstoffe (Lärchenschwamm, Gummigutti, Aloe usw.) ist nach Dragendorff-Kubicky<sup>1</sup> zu prüfen.

Den gewöhnlichen Trinkbranntweinen werden zuweilen, um einen höheren Alkoholgehalt vorzutäuschen oder minderwertiger Ware den Anschein von Qualitätsbranntweinen zu geben, Essenzen, Verstärkungessenzen, Branntweinschärfen zugesetzt, welche scharfschmeckende Stoffe (Auszüge aus Paprika, Paradieskörnern, Meerrettig, Ingwerwurzel usw.) enthalten.

Zur Erkennung dieser Stoffe kann der Geschmack des Eindunstungsrückstandes oder des Abdampfrückstandes einer Chloroformausschüttelung Anhaltspunkte liefern.

Siehe auch: Ed. Polenske, Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1890. **6**, 294; 1895. **11**, 503, 507; 1897. **13**, 301; 1898. **14**, 684. — A. Beythien und P. Bohrisch, Z. U. N. 1901. **4**, 107 (Analyse einiger Branntweinschärfen). — A. Kickton: Unters. v. Branntw. auf Branntweinschärfen. Z. U. N. 1904. **8**, 678.

10. **Prüfung auf Farbstoffe.** Wie bei „Wein“. — Zum Nachweise von Karamel versetzt man 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 g salzsaurem Phenylhydrazin und 2 g essigsaurem Natrium auf Zucker. Ist Zucker vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag bezw. 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 Faßholze aufgenommen, so gibt Eisenchlorid die bekannte Gerbsäurereaktion.

Siehe auch: C. A. Crampton u. F. D. Simons, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. **22**, 810; Z. U. N. 1901. **4**, 419. — P. Onfroy, Journ. Pharm. Chim. 1904. [6] **20**, 99; Z. U. N. 1905. **9**, 481 (Nachweis von Farbstoff in Absint).

11. **Gesundheitsschädliche Metalle.** Der Nachweis von Kupfer und anderen Metallen (Zinn, Blei, Zink), die aus den Kühlschlangen und Gerätschaften in den Branntwein gelangen können, geschieht in der Weise, daß man den Alkohol verjagt, mit Salzsäure ansäuert, Schwefelwasserstoff einleitet usw.

Man kann auch den Branntwein veraschen oder die organische Substanz ähnlich wie bei „Mehl“ zerstören.

Für die Bestimmung von Kupfermengen bis zu 1 mg hinunter kann die Titrationsmethode von de Haen (siehe S. 451) benutzt werden.

Mengen von 0.2—1 mg werden kolorimetrisch als Kupferoxydammoniak bestimmt.

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1874. **13**, 67.

Man löst den durch Schwefelwasserstoff oder auf elektrolytischem Wege erhaltenen Niederschlag in verdünnter, heißer Salpetersäure, engt auf ca. 15 ccm ein, gibt in ein Reagensglas mittlerer Größe, versetzt mit 1 ccm Ammoniak und füllt auf 20 ccm auf. Als Vergleichslösung dient eine Kupfersulfatlösung, von der 1 ccm = 0.1 mg Cu anzeigt (0.395 g  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{ aq.}$  in 1 Liter); von dieser werden entsprechende Mengen (1, 2, 3 usw. ccm) mit 10 proz. Ammonnitratlösung und 1 ccm Ammoniak wie oben in passenden Reagiergläsern auf 20 ccm gebracht.

Zur Entfernung von die Reaktion störenden Eisenverbindungen verbrennt man den durch Schwefelwasserstoff zweimal gefällten Niederschlag im Porzellantiegel, feuchtet den Rückstand mit konz. Schwefelsäure an und glüht. Nimmt man dann das Kupferoxyd mit Salpetersäure (1:1) auf, so bleibt das Eisenoxyd ungelöst zurück. (H. Röttger.)

Ist die zu prüfende Kupferlösung nur sehr schwach blau gefärbt, so säuert man mit 1 ccm Essigsäure an und gibt 0.5 ccm einer 1 proz. Ferrocyankalilösung hinzu. Hierzu gebraucht man Vergleichsproben, die 0.02—0.2 mg Cu enthalten und auf gleiche Weise mit Essigsäure und Ferrocyankali hergestellt sind.<sup>1</sup>

Vergl. K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. Bd. 24, 27, 30, 31; V. Vedrödi, Chem. Ztg. 1898. 22, 103; K. B. Lehmann, das. 296.

Zum Nachweise ganz minimaler Mengen Kupfer kann man nach E. Mach und K. Portele (Tiroler landw. Blätter 1887, Nr. 6) 50—100 ccm Branntwein mit etwas Spodium eindampfen, filtrieren, das Filtrat mit  $\text{NH}_3$  neutralisieren, das überschüssige Ammoniak verjagen, event. filtrieren, auf 10 ccm auffüllen und wie unten prüfen. (Von Most oder Wein kann man die Asche in Salpetersäure lösen, mit  $\text{NH}_3$  behandeln usw.) Grundbedingung ist eine neutrale Lösung. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , die in 1 ccm = 0.005 mg Cu enthält. Man bringt je 1 ccm der zu prüfenden und der Vergleichsflüssigkeit in eine Epruvette, fügt 9 ccm Alkohol zu, der 10% Äther enthält und dann 6 Tropfen folgender Tinktur: Guajakharz wird mit 50 proz. Alkohol extrahiert und mit HCN bis zum deutlichen Auftreten des Geruches versetzt.

Wenn die Färbung zuweilen bei Zusatz von Alkoholäther nicht eintritt, wohl aber ohne diesen Zusatz, so liegt das an der sauren Reaktion des Alkoholäthers.

Siehe noch: J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1883. 22, 37. — Th. Roman u. G. Delluc, Journ. Pharm. Chim. 1900 (6). 12, 265; Jahresb. f. Agrikulturchem. 1900, 688 (Zink in Alkohol, Nachweis mit Urobilin).

## 12. Bestimmung der höheren Alkohole bezw. des Fuselöles.

Die schweizerische Alkoholverwaltung<sup>2</sup> führt vor der quantitativen Fuselölbestimmung folgende Prüfungen auf höhere Alkohole (Nachbrandprodukte) aus:

a) Die Jorissensche 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 Kostprobe sich als minderwertig erwiesen. Siehe unter 14.

b) Die Uffelmannsche Ausschüttelungsmethode mit Chloroform:

<sup>1</sup> Eisen darf selbstredend nicht vorhanden sein; event. störende salpetrige Säure kann durch Zusatz von etwas Harnstoff unschädlich gemacht werden. — <sup>2</sup> Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1893. 16, 310; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. 8, 275.

200 ccm eines auf 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub> verdünnten Sprites werden mit 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt; nach Verdunstung des Chloroforms soll kein deutlicher Geruch nach alkoholischen Verunreinigungen wahrnehmbar sein.

Die quantitative Bestimmung des Fuselöles, die Bestimmung der „Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation“<sup>1</sup> erfolgt durch Ausschütteln des auf einen Alkoholgehalt von 24.7 Gew.-<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (= 30 Vol.-<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) verdünnten Branntweines mit Chloroform (nach der B. Röscheschen Methode in der Modifikation von A. Stutzer, O. Reitmair und Eug. Sell<sup>2</sup>).

Schüttelt man Chloroform mit einem Gemische, 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 Gemische von Wasser und Äthylalkohol vom gleichen spezifischen Gewichte. Ermittelt man also das Sättigungsvermögen von Chloroform für ein Gemisch von Wasser und dem zu untersuchenden Weingeiste von bestimmtem spezifischem 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-Windische) Apparat<sup>3</sup> (Fig. 21) besteht aus einem unten sphärisch zugeschmolzenen Zylinder von ca. 2 ccm Durchmesser, an welchem oben eine graduierte Röhre von ca. 20 cm Länge und an diese ein birnförmiger Ansatz von 180–200 ccm Inhalt angeschlossen ist. Der Zylinder faßt bis zu dem untersten Teilstrich der graduierten Röhre 20 ccm und dient zur Aufnahme des Chloroforms; die Röhre hat einen Durchmesser von 4.2 mm und ist in 0.02 ccm eingeteilt. Am untersten Teilstriche steht die Zahl 20, bei 20.1, 20.3 usw., also bei den ungeraden Zehntelkubikzentimetern, ist ein größerer Strich, bei 20.2, 20.4 usw. steht die betreffende Zahl. Die ganze Röhre von 2.5 ccm Inhalt ist 18 cm lang; 1 cm hat daher eine Längenausdehnung von 7.2 cm, 0.02 ccm eine solche von 1.45 mm, so daß ein sicheres Ablesen von 0.01 ccm ermöglicht ist.

Der Apparat ist vor jedesmaligem Gebrauche mit heißer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche 1 Stunde im Apparate bleibt, zu reinigen, dann mit Wasser, Alkohol und Äther auszuspielen und zu trocknen (M. Glase-napp<sup>4</sup>).

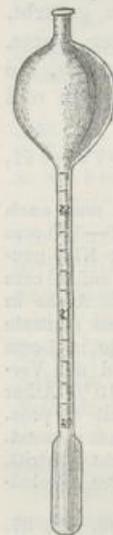


Fig. 21.

Die Untersuchung von Branntwein geschieht nun wie folgt: Man mißt in einem Meßkolben bei 15<sup>o</sup> 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 Branntweine eine

<sup>1</sup> Vergl. die amtlichen Vorschriften in der Beilage zu Nr. 33 d. Ctrbl. f. d. Deutsche Reich v. 31. Juli 1900, 383; Z. U. N. 1901. 4, 186. — <sup>2</sup> B. Röse, Ber. über d. 4. Vers. bayr. Vertr. der angew. Chem. in Nürnberg 1885, 27. — A. Stutzer u. O. Reitmair, Rep. anal. Chem. 1886. 6, 335. — Eug. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1888. 4, 109. — A. Stutzer u. O. Reitmair, Ztschr. angew. Chem. 1890, 522. — Vergl. d. Ref. in Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. 1, 113, 117; 1888. 3, 424; 1890. 5, 489. — <sup>3</sup> Siehe K. Windisch, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1889. 5, 391; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. 4, 202, 350 (hier ein Verzeichnis der älteren Literatur). — <sup>4</sup> Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1894. 17, 169.

geringe Menge Kalilauge zugesetzt und ca.  $\frac{4}{5}$  der Flüssigkeit abdestilliert (bei der Destillation bleiben Extraktivstoffe im Rückstande; 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 Reischauerschen Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt und die demselben entsprechenden Alkoholgewichtsprocente der 2. Spalte der Alkoholtafel von Windisch entnommen. Dann werden diese 200 ccm mit Hilfe der amtlichen Tabellen (XVII u. XVIII am Schl. d. B.) so mit destilliertem Wasser verdünnt oder mit absolutem Alkohol verstärkt, daß ein Alkohol von 24.7 Gew.-% bzw. 30 Vol.-% mit dem spez. Gew. 0.96564 bei 15° C. gewonnen wird.

Man läßt die zuzusetzende Menge Wasser bzw. Alkohol aus einer Bürette zufließen, schüttelt um, bringt auf 15° C., bestimmt nochmals das spezifische Gewicht mittels des Pyknometers und gibt eventuell dann das noch nötige Quantum Wasser oder Alkohol zu, um genau das spez. Gew. 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 Glaszylinder aufgehoben war, der Wasser von genau 15° C. enthält, durch eine lange Trichterröhre so viel auf 15° C. temperiertes Chloroform, daß der untere Rand des Chloroformmeniscus genau auf den Teilstrich 20 einsteht, sodann 100 ccm des 30 Volum-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 Zylinder gehoben, umgedreht, so daß die Gesamtflüssigkeit sich in der Birne befindet, und 150 mal kräftig durchgeschüttelt. Dann bringt man denselben in seine ursprüngliche Lage und senkt ihn wieder in den Glaszylinder. Nach wenigen Sekunden scheidet sich das Chloroform aus der milchigen Flüssigkeit ab; einige an der Wand hängen gebliebene Chloroformtropfen werden leicht durch Drehen des Apparates um seine Vertikalachse losgelöst und mit dem übrigen Chloroform vereinigt. Nach etwa 10 Minuten 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 Branntweine, so bringt man von der gefundenen Steighöhe den Nullpunkt in Abzug und sucht in der Tabelle XIX am Schlusse für jeden  $\frac{1}{100}$  ccm Steighöhe den Fuselölgehalt in Volumprozent des 30 proz. Alkohols.

Um die Volumprocente Fuselöl im ursprünglichen Branntweine zu finden, bedient man sich folgender Formel:

$$x = \frac{F(100 + a)}{100},$$

in welcher

$F$  = der aus der Tabelle genommene Fuselölgehalt,

$a$  = die Anzahl Kubikzentimeter Wasser oder Alkohol, die zu 100 ccm des Destillats zugesetzt werden mußten, um das spez. Gew. 0.96564 zu erzielen,

$x$  = Volum-Prozentgehalt des Branntweins an Fuselöl.

Will man in einem sehr fuselarmen Alkohol den Fuselgehalt bestimmen, so ist eine Anreicherung des Fuselöls nötig. Zu diesem Zwecke verfährt man nach A. Stutzer und R. Maul, Ztschr. anal Chem. 1896. **35**, 159.

Ch. Girard<sup>1</sup> versetzt 50 ccm der alkoholischen 50 proz. Flüssigkeit mit 1 g salzsaurem Metaphenylendiamin in der Kälte, um die Aldehyde zu binden, läßt eine Stunde stehen, destilliert und verwendet das Destillat zur kolorimetrischen Bestimmung der höheren Alkohole mit konz. Schwefelsäure. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von 0,5 g Isobutylalkohol in 1 Liter 50 proz. Spiritus (oder wenn ein Industrie-Alkohol zu prüfen ist, 0,5 g Isobutylalkohol in 1 Liter 90 proz. Spiritus). Von der Vergleichslösung wie von dem obigen Destillate gibt man je 10 ccm in ein Reagenrohr und unterschichtet mit 10 ccm Schwefelsäure mit Hilfe einer Pipette, aus der man die Schwefelsäure am Boden des Reagenrohres austreten läßt. Dann mischt man plötzlich und erwärmt unter stetem Bewegen des Glases etwa 20 Sekunden in der Flamme eines Bunsenbrenners. Durch Vergleichen der Färbung beider Flüssigkeiten ermißt man den ungefähren Gehalt der zu untersuchenden Probe. Man kann dann durch Verdünnung der Vergleichslösung oder durch Vermehrung der Menge der zu prüfenden Flüssigkeit annähernd den Gehalt der letzteren an höheren Alkoholen ermessen.

Von weiteren Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls seien noch erwähnt das von E. Beckmann, Z. U. N. 1899. **2**, 709; 1901. **4**, 1059; 1905. **10**, 143; ferner die kapillarimetrische Methode von J. Traube, Berl. Ber. 1886. **19**, 892 und die stalagmometrische Methode, Berl. Ber. 1887. **20**, 2644. Siehe ferner: X. Rocques, Anal. chim. anal. appliq. 1897. **2**, 141; Jahresber. f. Agrikulturchem. 1897. **20**, 749. — A. Komarowsky: Furfurol und einige Aldehyde der aromatischen Reihe als Reagens auf Fuselöl usw. Chem.-Ztg. 1903. **27**, 807. — X. Rocques: Über die Bestimmung höherer Alkohole in den Branntweinen. Ann. chim. anal. 1905. **10**, 63. 103; Z. U. N. 1906. **11**, 49. 50. — P. Schidrowitz u. F. Kaye: Bestimmung höherer Alkohole (Kritik der Methoden). Analyst 1905. **30**, 190; Z. U. N. 1906. **11**, 354.

**13. Nachweis und Bestimmung des Aldehyds.** Zweckmäßig verwendet man das Destillat (etwa 100 ccm) von 500 ccm Branntwein; bei zuckerhaltigen oder gefärbten Branntweinen ist stets das Destillat zu verwenden. Der qualitative Nachweis erfolgt

<sup>1</sup> Ch. Girard, Analyse des matières alimentaires, Paris 1904, 311; J. König, Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe 1906, 682.

a) mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung,

**Fuchsinlösung:** 0.5 g reinstes Diamantfuchsin werden in  $\frac{1}{2}$  Liter destilliertem Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 3.9 g schwefliger Säure ( $\text{SO}_2$ ) in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser gemischt; der Gehalt der Lösung an schwefliger Säure ist jodometrisch festzustellen. Nach Verlauf einiger Stunden ist die Mischung wasserhell, falls ein wirklich reines Fuchsin verwendet wurde. — Oder man löst einerseits 1 g Diamantfuchsin in 800 ccm Wasser, andererseits 10 g Natriumbisulfit in 100 ccm Wasser, mischt beide Lösungen, versetzt mit 15 g 25 proz. Salzsäure und verdünnt auf 1 Liter.

Der zu untersuchende Brauntwein wird mit so viel Wasser verdünnt, daß seine Alkoholstärke ungefähr 30 Vol.-Proz. beträgt. In ein Probierröhrchen, welches unmittelbar zuvor mit wäßriger schwefliger Säure ausgespült wurde, bringt man zwei Raumteile des zu untersuchenden Brauntweins und einen Raumteil des Reagenses. Man schließt sofort die Öffnung des Glases durch einen Gummistopfen, um die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs möglichst fernzuhalten, und beobachtet nach Verlauf von 2 Minuten die etwa entstandene Färbung. Eine auftretende Rotfärbung zeigt Aldehyd an. Als Vergleichsobjekt kann man eine Lösung von Aldehydammoniak (1:10 000) verwenden, auf welche man in gleicher Weise die fuchsin-schweflige Säure einwirken läßt. Betreffs der Ausführung einer quantitativen, kolorimetrischen Bestimmung des Aldehyds sei auf die Mitteilungen von L. Medicus und J. Paul<sup>1</sup> verwiesen (Vereinb.).

Ch. Girard (l. c.) benutzt als Vergleichsflüssigkeit eine Lösung von 0.05 g Acetaldehyd in 1 Liter Alkohol. Zu den Versuchen dienen ihm Glaszylinderchen mit eingeschlifftem Glasstöpsel von 1 cm Durchmesser und etwa 20 ccm Inhalt, die bei 10 ccm Inhalt eine Marke haben. Bis zu dieser Marke füllt man den zu prüfenden Brauntwein bzw. die Vergleichsflüssigkeit, setzt dann 4 ccm Reagens zu, schüttelt zweimal durch und wiederholt diesen Zusatz unter jedesmaligem zweimaligem Umschütteln von 5 zu 5 Minuten, bis bleibende Rotfärbung eintritt. — Ist  $H$  die Höhe der Vergleichsflüssigkeit,  $h$  die Höhe der untersuchten Probe für die gleiche Färbung, so findet man den Gehalt nach der Gleichung  $x = 0.05 \frac{H}{h}$ . Ist der Gehalt des Brauntweins an Aldehyd hoch, so verdünnt man den Brauntwein, im entgegengesetzten Falle die Vergleichslösung.

Vergl. H. Bornträger, Ztschr. anal. Chem. 1891. 30, 208; Béla von Bittó, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 369.

b) Mit *m*-Phenylendiaminchlorhydrat nach K. Windisch.<sup>2</sup> Man löst eine Messerspitze voll Metaphenylendiaminchlorhydrat

<sup>1</sup> Forschungsber. 1895. 2, 299; J. Paul: Zum Nachweise von Aldehyd in Alkohol, Diss. Würzburg 1896. — Siehe auch: Ch. Girard et L. Cuniasse, Manuel pratique de l'Analyse des Alcools et des Spiritueux 1899, 182. — M. Mansfeld, Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1894, Nr. 31. — E. Mohler, Compt. rend. 1891. 111, 53; Ztschr. anal. Chem. 1892. 31, 585. — <sup>2</sup> Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1886. 9, 519.

$(C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow NH_2 \\ \leftarrow NH_2 \end{matrix} 2HCl)$  in der doppelten Menge ausgekochten, destillierten Wassers und gießt diese Lösung, am besten noch warm, tropfenweise 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. Die Reaktion muß innerhalb 3—5 Minuten auftreten, bei längerem Stehen gibt auch absolut reiner Alkohol infolge von Aldehydbildung durch Oxydation an der Luft eine Gelbfärbung bezw. grüne Fluoreszenz. Das Reagens sei chemisch rein und absolut trocken. Salpetrige Säure, von unreinem Wasser herkommend, darf natürlich nicht zugegen sein.

Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien verschwindet die Reaktion, welche dann auf Zusatz von Salzsäure wieder erscheint.

✓ c) Mit Nessler's Reagens (alkalischer Kalium-Quecksilberoxydlösung) nach K. Windisch.<sup>1</sup> Man versetzt den Branntwein mit einigen Tropfen Nessler's Reagens. Je nach dem Gehalte des Branntweins an Aldehyd entsteht ein hellgelber oder rotgelber Niederschlag.

✓ d) Ammoniakalische Silberlösung wird durch aldehydhaltigen Branntwein unter Abscheidung von Silber (in der Form eines schwarzen Niederschlages oder eines Silberspiegels) reduziert.

✓ e) Beim Kochen mit Alkali färbt sich aldehydhaltiger Branntwein gelb.

Siehe noch E. Rieter, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896. 34, 237; Forschungsber. 1896. 3, 259.

14. **Furfurol.** 10 ccm Branntwein bezw. Destillat werden mit 10 Tropfen frisch destilliertem, farblosem Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 versetzt; bei Gegenwart von Furfurol tritt mehr oder weniger rosarote Färbung auf. (Jorissen.)<sup>2</sup>

Von der russischen Monopolverwaltung wird an Stelle von Salzsäure 2 ccm Eisessig zugefügt; in diesem Falle muß auch der Eisessig auf Furfurol geprüft werden. — Anilinöl hält man zweckmäßig in einem kleinen Fraktionskölbchen bereit, um jederzeit rasch einige Tropfen abdestillieren zu können.

Obige Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung des Furfurols auf kolorimetrischem Wege benutzt werden. Vergleichslösung: 1 T. Furfurol in 500 000 T. 50 proz. Alkohol.

Vergl. Alb. Bergé, Chem.-Ztg. 1894. 18, 1323. — Ed. Mohler, Compt. rend. 1891. 111, 53; Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. 6, 66. — Vorschriften d. Schweizerischen Alkoholverwaltung, Ztschr. anal. Chem. 1892. 31, 98. — L. Lindet, Compt. rend. 1890. 111, 236; Chem.-Ztg. 1890. 14, Rep. 252 (Vorkommen und Bildung des Furfurols).

<sup>1</sup> Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1887. 10, 88; siehe auch L. Crismer, Ztschr. anal. Chem. 1890. 29, 350. — <sup>2</sup> Berl. Ber. 1888. 13, 2439; vergl. Neumann-Wender, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1891. 5, 1 (Kritik der Methode).

**15. Bestimmung der Gesamtester.** 50—100 ccm Branntwein, bzw. bei zuckerhaltigen oder gefärbten Branntweinen deren Destillat,<sup>1</sup> werden in einem Kolben aus Jenaer Glas zunächst mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali unter Verwendung von Phenolphthalein genau neutralisiert, dann mit einer gemessenen, je nach dem Estergehalte sich richtenden Menge  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali versetzt und 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird das überschüssige Alkali mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Schwefelsäure zurücktitriert (Phenolphthalein als Indikator). Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Branntwein erforderliche Menge  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali wird als Esterzahl bezeichnet.

Man kann die Ester auch als Essigester berechnen. — 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali = 0.0088 Essigsäureäthylester ( $C_2H_3O_2 \cdot C_2H_5$ ). *17.706.*

Barbet und Jandrier (Ann. Chim. anal. appliq. 1896. **1**, 367; Chem.-Ztg. 1896, **20**, Rep. 275) verwenden als Verseifungsmittel Zuckerkalk (auf 1 T. Kalk werden 5 T. Zucker und so viel Zuckerwasser verwendet, daß die Lösung ca.  $\frac{1}{2}$  normal ist); dieser ist ohne Einwirkung auf die stets in Alkoholen enthaltenen Aldehyde, welche bei der gewöhnlichen Verseifung ebenfalls gebunden, daher die Esterzahlen zu hoch gefunden werden.

Siehe noch: Ph. Schidrowitz u. F. Kaye, Analyst 1905. **30**, 149; Z.U.N. 1906. **11**, 353. (Umstände, welche die Esterzahl beeinflussen. Durch alkalische Reaktion des Flaschenglases, durch Zusatz von nicht destilliertem Wasser wird die Esterzahl reduziert.)

**16. Nachweis von Denaturierungsmitteln (Pyridinbasen und Methylalkohol) in Trinkbranntweinen.**

a) Nachweis von Pyridinbasen. Eine größere Menge (mindestens  $\frac{1}{2}$  Liter) Branntwein wird mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand stark eingeengt. Auf Zusatz von festem Alkali zu dem Rückstande tritt nach dem Erwärmen der charakteristische Geruch der Pyridinbasen auf.

Zur weiteren Kennzeichnung der Pyridinbasen wird der Eindampfrückstand des Branntweins mit Schwefelsäure genau neutralisiert (Tüpfeln auf violetter Lackmuspapier) und die neutrale Flüssigkeit mit einer 5 proz. wäßrigen Lösung von Kadmiumchlorid versetzt. Bei Gegenwart von größeren Mengen Pyridinbasen entsteht ein weißer Niederschlag.

Nach Loock<sup>2</sup> können indessen auch pyridinfreie Branntweine mit Kadmiumchlorid weiße Niederschläge geben. (Vereinb.)

Zur quantitativen Bestimmung des Pyridins destilliert man von 100—200 ccm mit Schwefelsäure angesäuertem Branntwein zunächst den Alkohol ab. Dann macht man den Destillationsrückstand alkalisch, fügt Wasser hinzu und unterwirft die Flüssigkeit einer nochmaligen Destillation, wobei das Destillat, das übergehende Pyridin in etwa 25 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure aufgefangen wird. Nach beendeter Destillation titriert man die nicht verbrauchte  $\frac{1}{10}$  Normalsäure mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Alkali

<sup>1</sup> Verdünnt man den Branntwein mit dem gleichen Volumen Wasser und destilliert bis auf einen kleinen Rest, so gehen sämtliche Ester bis auf Spuren in das Destillat über. — <sup>2</sup> Ztschr. öf. Chem. 1898. **4**, 316.

zurück unter Benutzung von Methylorange als Indikator. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm-Säure entspricht 0.0079 g Pyridin. Gegenversuche mit bestimmten Mengen Pyridin sind nötig, um zu ermitteln, wie viel Pyridin unter den gleichen Umständen wieder gewonnen wird.

Siehe auch: O. Schweissinger, Pharm. Centr. 1890. 31, 141; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 75. — Reskript d. Königl. Preuß. Finanzministeriums vom 23. Oktober 1889; Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1889. 12, 352; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 77.

*Remerk. I*  
*870.*

b) Nachweis des Methylalkohols nach A. Riche und Ch. Bardy<sup>1</sup> sowie K. Windisch.<sup>2</sup> Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Dimethylanilin bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, Methylviolett, Diäthylanilin aber keinen ähnlichen Farbstoff gibt. 10 ccm Branntwein bzw. bei gefärbten und extrakthaltigen Branntweinen 10 ccm Destillat werden mit 15 g Jod und 2 g rotem Phosphor versetzt und die alsbald unter heftiger Reaktion sich bildenden Alkyljodide aus dem Wasserbade abdestilliert; als Vorlage dient ein kleiner Scheidetrichter mit 30—40 ccm Wasser. Die von dem Wasser getrennten Jodide werden in ein Kölbchen mit nicht zu weitem Halse gebracht, das man vorher mit 6 ccm frisch destilliertem Anilin beschickt hat. Beim Erwärmen des Gemisches im Wasserbade auf 50—60° erstarrt das Ganze unter Bildung von jodwasserstoffsäurem Dialkylanilin. Man fügt kochendes Wasser hinzu, kocht bis zum Klarwerden der Lösung, scheidet durch Zusatz von Kalilauge die freie Base ab, bringt diese durch Wasserzusatz in den Hals des Kölbchens und läßt die gelbe ölige Flüssigkeit sich klären. Zur Oxydation der Base dient eine Mischung von 2 g Chlor-natrium, 3 g Kupferniträt und 100 g Sand. Man verreibt diese Stoffe gleichmäßig, trocknet das Gemisch bei 50° und zerdrückt von neuem die zusammengebackenen Klümpchen. Man bringt 10 g des Oxydationsgemisches in ein 2 cm weites Probierröhrchen, läßt 1 ccm der vorher gewonnenen öligen Base darauftropfen, mischt das Ganze mit einem Glasstabe gut durch und erhitzt 10 Stunden lang im Wasserbade auf 90°. Dann zerreibt man den eine schwarze, zusammengebackene Masse bildenden Rohrinhalt in einer Porzellanschale, kocht ihn mit 100 ccm absolutem Alkohol auf, filtriert durch ein Faltenfilter und löst 1 ccm des Filtrates in 500 ccm Wasser auf. Bei Gegenwart von Methylalkohol ist diese Lösung mehr oder weniger stark deutlich violett gefärbt; reiner Äthylalkohol gibt nur eine ganz schwach rötlichgelb gefärbte Lösung. Es ist zweckmäßig, mit reinem Äthylalkohol, gegebenenfalls auch mit selbst bereiteten Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol, Gegenversuche anzustellen. (Vereinb.)

10 ccm Branntwein bzw. pyridinfreies Destillat geben mit 1 ccm 0.1% Kaliumpermanganatlösung bei Anwesenheit von Methylalkohol

<sup>1</sup> Compt. rend. 1875. 80, 1076; Monit. scientif. (3) 1875. 5, 627. — <sup>2</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1893. 8, 286.

schon nach etwa 5 Minuten Braunfärbung, reiner Äthylalkohol behält die rotviolette Farbe. (Cazeneuve u. Cotton.)<sup>1</sup>

Siehe auch das Verfahren von A. Trillat und Jul. Wolff, *Compt. rend.* 1898. **127**, 232; 1899. **128**, 438; *Ann. chim. anal.* 1899. **4**, 183; *Z. U. N.* 1899. **2**, 950; *Chem.-Ztg.* 1898. **22**, 637 (Oxydation des Methylalkohols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Methylal und nachfolgende Destillation, Kondensation des Methylals mit Dimethylanilin; es entsteht Tetramethyldiamidodiphenylmethan, das nach Oxydation mit Bleisuperoxyd eine tiefblaue Färbung gibt). — J. Habermann und A. Oestreicher, *Ztschr. anal. Chem.* 1901. **40**, 721. — N. Schoorl, *Ztschr. anal. Chem.* 1902. **41**, 426. — G. Fendler u. C. Mannich, Vortrag auf d. 77. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte in Meran 1905; *Z. U. N.* 1906. **11**, 354. (Besprechung der Methoden.)

Über Renaturierung von denaturiertem Spiritus siehe weiter Look (l. c.) und H. Herzfeld, *Ztschr. off. Chem.* 1898. **4**, 389; letzterer empfiehlt, auf den Nachweis von Aceton zurückzugreifen, da dieser sich durch Destillation nicht völlig abscheiden lasse. Aceton wird durch Jod bei Gegenwart von Alkalien in Jodoform verwandelt. Versetzt man daher den zu prüfenden Branntwein mit Ammoniak, dann mit einer Lösung von Jod in Jodammonium, so entsteht bei Gegenwart von Aceton ein Niederschlag von Jodoform.

Vergl. L. Vignon, *Compt. rend.* 1890. **110**, 534; *Chem.-Ztg.* 1890. **14**, Rep. 95. — Ashby, *Soc. of Publ. Analysts London. Chem.-Ztg.* 1890. **14**, 159. — P. N. Raikow u. P. Scharbanow, *Chem.-Ztg.* 1901. **25**, 434. (Nachweis von Methylalkohol durch Überführung desselben in Formaldehyd, bewirkt durch Einhängen einer glühenden Platinspirale in den das Alkoholgemisch enthaltenden Kolben.) — Vergl. S. Mulliken u. H. Scudder, *Amer. Chem. Journ.* 1900. **24**, 244; *Jahresber. f. Agrikulturchem.* 1900, 687. — A. B. Prescott, *Arch. f. Pharm.* 1901. **4**, 86; *Z. U. N.* 1902. **5**, 441. — L. D. Haigh, *Pharmaceut. Review* 1903. **21**, 404; *Z. U. N.* 1904. **8**, 640. — R. Peters, *Pharm. Ctrh.* 1905. **46**, 521.

c) Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltigen Arzneimitteln.  
Erlaß vom 20. Juni 1905. (*Ztschr. anal. Chem.* 1905. **44**. Amtl. Verordn. und Erlasse 1.)

Zur Denaturierung von Branntwein ist nach der Branntweinsteuerbefreiungsordnung acetonalter Holzgeist zu verwenden. In der Regel wird es genügen, wenn die Abwesenheit von Aceton in den zu prüfenden Arzneimitteln festgestellt wird. Zu dem Zwecke sind in einem 50 ccm fassenden Kölbchen, das mit einem aufsteigenden, zweimal rechtwinklig gebogenen, ca. 75 cm langen Glasrohr und einer Vorlage verbunden ist, 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit kleiner Flamme vorsichtig zu erhitzen, bis 1 ccm Destillat übergegangen ist. Unter Beobachtung der erforderlichen Vorsicht wird dabei der absteigende Schenkel des Glasrohrs nicht warm. Das erhaltene Destillat wird mit der gleichen Menge Natronlauge alkalisch gemacht und das Gemisch mit 5 Tropfen einer Lösung von 2.5 T. Nitroprussidnatrium in 100 T. Wasser versetzt. Bei Gegenwart von Aceton tritt Rötung bis Rotfärbung ein, die nach vorsichtigem Übersättigen der Natronlauge mittels Essigsäure in violett übergeht. Enthält die Flüssigkeit kein Aceton, so nimmt sie unter gleichen Umständen eine rein gelbe Farbe an, die auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet.

Zum Nachweise von Holzgeist neben dem Aceton werden in dem oben beschriebenen Kölbchen 10 ccm des Spirituspräparates der Destillation unterworfen, bis 1 ccm Flüssigkeit übergegangen ist. Das Destillat wird mit 4 ccm verdünnter (20 proz.) Schwefelsäure gemischt und in ein weites Reagensglas übergeführt. In das durch Eintauchen des Reagensglases in kaltes Wasser gut gekühlte Gemisch wird nach und nach unter starkem Umschütteln 1 g fein zerriebenes Kaliumpermanganat eingetragen. Sobald die Violett-färbung verschwunden ist, wird die

<sup>1</sup> *Ztschr. analyt. Chem.* 1888. **27**, 663.

Flüssigkeit durch ein kleines nicht angefeuchtetes Filter in ein Reagensglas filtriert, das meist schwach rötlich gefärbte Filtrat einige Sekunden lang gelinde erwärmt und darauf 1 ccm des nun farblosen Filtrates vorsichtig mit 5 ccm konz. Schwefelsäure gemischt. Dem abgekühlten Gemenge wird eine frisch bereitete Lösung von 0.05 g Morphinhydrochlorid in 2.5 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt und durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstabe die Mischung bewirkt. Enthält das Präparat Holzgeist, so tritt bald, spätestens innerhalb 20 Minuten eine violette bis dunkelvioletrote Färbung ein; holzgeistfreie Präparate zeigen nur eine schmutzige Trübung.

Für die Prüfung auf Verunreinigung durch acetonhaltigen Holzgeist kommen zunächst folgende Arzneimittel in Frage: Spiritus Angelic. comp., caeruleus, camphoratus, Cochleariae, Formicarum, russicus comp., saponato-camph., saponatus, Sapon. kal., Sinapis, ferner Tinct. Aloes, Arnicae, Asae foet., Benzoes, Cantharid, Capsici, Catechu, Myrrhae, Jodi. Letztere ist vor der Destillation durch Zusatz von 5 ccm Wasser und 2.0 g fein zerriebenem Natriumthiosulfat zu 10 ccm Tinktur und darauf folgendes Schütteln zu entfärben.

Spiritus und Spir. aethereus, sowie auch Spir. Angelicae compositus, camphoratus und formicarum können ohne vorherige Destillation der Prüfung auf Aceton unterstellt werden. Spir. caeruleus ist vor der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure anzusäuern.

17. Zur Prüfung auf ätherische 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.

Siehe auch: Sanglé-Ferrière u. L. Cuniasso: Bestimmung der äther. Öle im Absint. Ann. chim. analyt. 1903. 8, 17, 41; Z. U. N. 1904. 7, 179, 180.

18. 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.

19. Die Cholinprobe von H. Struve. Siehe Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 284. — Vergl. M. Mansfeld: 14. Jahresber. d. Unters.-Anst. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1901/02, 4; Z. U. N. 1903. 6, 475.

#### Verfälschungen und zufällige Beimengungen der Branntweine.

Als solche sind<sup>1</sup> anzusehen:

- a) Das Vermischen von Edelbrautweinen mit Kartoffelspiritus mit oder ohne Zusatz von Aromastoffen; Vergären von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen mit den wertvolleren Rohstoffen der Edelbrautweine;
- b) die künstliche Herstellung von Branntweinen im engeren Sinne unter Zuhilfenahme von Extrakten und Essenzen;
- c) Zusätze von Mineralsäuren, scharfschmeckenden Pflanzenstoffen, gesundheitsschädlichen Bitterstoffen und Farbstoffen, von künstlichen Süßstoffen zu Likören;
- d) die Verwendung von denaturiertem Branntwein zur Herstellung von Trinkbrautweinen;
- e) Gegenwart größerer Mengen von Nebenerzeugnissen der Gärung und Destillation, sowie von gesundheitsschädlichen Metallsalzen.

<sup>1</sup> Nach den Vereinb.

### Beurteilung.

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, auf künstliche Süßstoffe und Metalle Rücksicht zu nehmen.

Die freie Vereinigung bayr. Vertr. der angew. Chemie hat bezüglich der Färbung von Likören und Spirituosen folgende Resolution gefaßt:<sup>1</sup> „Färbung von Likören und Spirituosen mit schädlichen, gifthaltigen Farbstoffen ist selbstverständlich zu beanstanden. Färbung mit unschädlichen Farbstoffen ist nicht zu beanstanden, wenn lediglich dem koloristischen, weder Wesen noch Wert des Likörs berührenden Geschmacke des Publikums Rechnung getragen wird, dagegen zu beanstanden, wenn dadurch schlechter Ware der Anschein guter Ware gegeben werden soll usw., oder wenn die spezielle Bezeichnung des Likörs, die Etikette usw. eine solche Färbung ausschließt, bezw. 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 usw. hergestellt sind. Solche Erzeugnisse haben entschieden einen geringeren Wert, da ihnen die charakteristischen Bestandteile des „gebrannten“ Produktes fehlen.

Bezüglich der Unterscheidung und Beurteilung der Branntweine gilt im allgemeinen der Satz, daß durch die Prüfung des Geruchs und Geschmacks von seiten wirklich sachverständiger Fachleute in den meisten Fällen eine sicherere Beurteilung möglich ist, als sie mit Hilfe der chemischen Analyse gewonnen werden kann,<sup>2</sup> wenn auch in besonderen Fällen der Wert der chemischen Untersuchung von Branntweinen nicht unterschätzt werden darf.

Für rektifizierten Spiritus sind auf Grund des chemischen Verhaltens gewisse Unterscheidungen möglich. Vergl. die Normen der Schweizer Alkoholverwaltung. Ztschr. analyt. Chem. 1892. 31, 99; Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1893. 16, 310. 325.

Reine Destillationsprodukte hinterlassen nur minimale Mengen Extrakt und Asche.

Ein relativ höherer Aschengehalt deutet auf eine Verdünnung mit unreinem Wasser (Prüfung auf  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , Cl).

<sup>1</sup> Ber. üb. d. 12. Vers. d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Lindau, 34. — <sup>2</sup> J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1885. 24, 3; W. Fresenius, das. 1890. 29, 305; E. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1890. 6, 373; 1891. 7, 240. 252; K. Windisch, das. 1895. 11, 285; 1898. 14, 309.

Der Alkoholgehalt der gewöhnlichen Trinkbranntweine beträgt 25—45 Vol.-%. Zusätze von sog. Branntweinschärfen, Verstärkungsessenzen, Mineralsäuren, um einen höheren Alkoholgehalt vorzutauschen, sind zu beanstanden. Kornbranntweine (aus Roggen) werden häufig noch über Wachholder- (Dornkaat), Kümmel- (Gilka), Anis-, Fenchel- früchte rektifiziert.

Die Verwendung von denaturiertem Spiritus bei der Bereitung von Branntweinen ist verboten.

Gesundheitsschädliche Metalle sollen Branntweine nicht enthalten (Kupfer, auch Zink kann in Spuren vorhanden sein). J. Nessler und M. Barth fanden in 41 Sorten Kirschwasser 0—9 mg, in einem Falle 18 mg Kupfer im Liter.

Der Fuselölgehalt der gewöhnlichen Trinkbranntweine betrage nicht mehr als 0.3 Vol.-%. Die edleren Branntweinsorten besitzen häufig einen höheren Fuselölgehalt.

Kirschen- und Zwetschenbranntweine enthalten Blausäure, im freien oder im gebundenen Zustande. Während Kirschbranntweine fast stets freie Blausäure enthalten, findet sich diese in Zwetschenbranntweinen nur selten.

Nach K. Amthor und J. Zink sind Kirschen- und Zwetschenwässer mit Esterzahlen unter 8, mit einem Säuregehalt unter 0.01 als mit Sprit gestreckt anzusehen. Verdünnungen dieser reinen Branntweine mit dem gleichen Volumen Wasser zeigen nach 15 Minuten eine mehr oder weniger starke Trübung.

Über Untersuchung und Beurteilung von Kirschen- und Zwetschenbranntweinen siehe: K. Windisch, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1895. **11**, 285 (Die Zusammensetzung des Kirschbranntweines); 1898. **14**, 309 (Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines); K. Amthor u. Jul. Zink, Forschungsber. 1897. **4**, 362. (In diesen Arbeiten findet sich wohl die ganze ältere Literatur.) — A. Zega: Unters. v. Trester- u. Zwetschenbranntwein; Chem. Ztg. 1901. **25**, 793 (Verhalten destillierten Branntweines zu  $\text{KMnO}_4$ ).

Cognac, Rum und Arrak, nach der allgemein verbreiteten Ansicht als reines Destillat von Wein bzw. vergorener 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 vorzutauschen, 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 bayrischer Chemiker<sup>1</sup> ist ein Cognac, der mehr als 0.8% Zucker (Reduktionswert gegen Fehlingsche Lösung, als Invertzucker berechnet) enthält, als „künstlich versüßt“ zu bezeichnen.

<sup>1</sup> Ber. üb. d. 12. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Lindau 1893, 37.

Der Verkauf von versüßtem Cognac soll je nach den betreffenden Kaufbedingungen zu gestatten sein.

Echter Cognac enthält keine künstlichen Farbstoffe (Couleur usw.); als Destillationsprodukt kann derselbe nur wenig Rückstand und Mineralbestandteile (Verschnitt mit Wasser!) geben.

Ein Zusatz von destilliertem Wasser zum Cognac zur Reduzierung des Alkoholgehaltes ist zu gestatten; Produkte, deren Alkoholgehalt nicht ausschließlich dem Weine entstammt, sind als „Verschnitte“, solche, die unter Zuhilfenahme von Essenzen, ätherischen Ölen usw. hergestellt sind, als „Kunstpognac“ zu bezeichnen. — Häufig wird im Cognac Vanillin vorgefunden; Spuren von Vanillin können dem zum Verschneiden benutzten Alkohol entstammen. — Der Alkoholgehalt echter Cognace soll mindestens 40 Vol.-% betragen.

Siehe auch die Cognac betreffenden Beschlüsse selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands. Ztschr. öf. Chem. 1901. 7, 393; ferner K. Windisch, Z. U. N. 1905. 9, 361.

Original-Rum enthält 60—90 Vol.-% Alkohol; er kommt meist mit Wasser verdünnt oder mit dünnem Feinsprit gestreckt in den Handel. Wie der Cognac wird auch der Rum zur Vortäuschung besserer Qualität mit Karamel gefärbt.

Arrak kommt bei uns nur farblos im Handel vor. Bezüglich des Verschnittes, der Nachahmungen usw. von Rum und Arrak gilt das bei Cognac Angeführte.

Über die Frage, ob der Rum und Arrak normalerweise Methylalkohol enthalten, vergleiche die Arbeiten von H. C. Prinsen-Geerligs, Chem. Ztg. 1898. 22, 70. — G. Brandt, das. 118. — A. Trillat, Compt. rend. 1899. 128, 438; Jahresber. f. Agrikulturchemie 1899, 648. — H. Quantin, Journ. Pharm. Chim. 1900 (6). 12, 505; Jahresber. f. Agrikulturchemie 1900, 687. — J. Wolff, Z. U. N. 1901. 4, 391.

Weitere auf die Untersuchung und Beurteilung der Branntweine bezügliche Literatur:

X. Rocques, Bull. soc. chim. 1888. 50, 157; Ztschr. angew. Chem. 1888, 531 (Untersuchung). — Cardiac u. Meunier, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1890. 4, 11; Jahresber. f. Agrikulturchemie 1890, 836 (Absinth). — H. Richter, Ztschr. landw. Gew. 1889. 9, 11 (Analyse des Rums) und 29 (Rumfabrikation). — W. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 1890. 29, 283 (Unters. u. Beurteilung). — Eug. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1890. 6, 335; 1891. 7, 210 (Cognac, Rum, Arrak). — K. Windisch, das. 1892. 8, 1 (Zusammensetzung der Trinkbranntweine); 1893. 8, 278 (Rum). — F. Lussan, Monit. scientif. 1896. 10, 785; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. 12, 264 (Analyse; Verhältnis d. höheren Alkohole, Aldehyde, Säuren zum Äthylalkohol). — M. Mansfeld, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. 9, 317; Österr. Chem. Ztg. 1898. 1, 166 (Beurt. v. Cognac). — Look u. W. Lenz, Ztschr. öf. Chem. 1900. 6, 395, 399 (Beurt. v. Cognac). — R. Frühling, das. 1900. 6, 62 (Eiercognac). — Z. Kaliandjiew, Österr. Chem.-Ztg. 1901. 4, 57 (Bulgar. Cognacs). — Die Beurt. d. Branntw. hinsichtlich ihres Gehaltes an Estern, Säuren usw., Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1901. 39, 479; Z. U. N. 1902. 5, 442. — P. M. Butjagin, Technolog. 1901. 4, XI, 4; Chem. Ztg. 1902. 26, Rep. 85 (Chanclin, ein chinesis. Branntwein). — A. Hubert, Ann. chim. analyt. 1901. 6, 409; Z. U. N. 1902. 5, 816 (Absinth; Herstellung,

Analyse). — P. M. Butjagin, Westnik gigiengi 1901. 9, 1283; Z. U. N. 1904. 7, 569 (Araka, ein sibirischer Branntwein). — B. Fischer, Jahresber. d. chem. Unters.-Anst. Breslau 1901/02, 59; Z. U. N. 1904. 7, 180 (Ätherhaltiger Branntwein). — A. Beythien, Jahresber. d. chem. Unters.-Amt. Dresden 1901, 10; Z. U. N. 1903. 6, 473 (Cognac). — F. Freyer, Ztschr. landw. Versuchsst. Österr. 1902. 5, 1266; Z. U. N. 1903. 6, 472 (Cognac). — A. Kickton, Z. U. N. 1902. 5, 554 (Eiercognac). — J. Boes, Pharm. Ztg. 1902. 47, 482; Z. U. N. 1903. 6, 474 (Eiercognac). — A. Juckenack, Z. U. N. 1903. 6, 830 (Eiercognac). — Ph. Schidrowitz, Journ. Soc. Chem. Industry 1902. 21, 814; Z. U. N. 1903. 6, 474 (Whisky). — H. Mastbaum, Z. U. N. 1903. 6, 49 (Portugies. Branntw.). — F. Roncali, Staz. sperim. agrar. Ital. 1903. 36, 931; Z. U. N. 1904. 8, 642 (Alkohol aus Weintrestern). — K. Windisch, Z. U. N. 1904. 8, 465 (Edelbranntwein). — Harold H. Mann, Analyst 1904. 29, 149; Z. U. N. 1905. 9, 235 (Indische Trinkbranntweine). — Die Weinbranntweine, ihre Herkunft, Verfälschungen und ihre Analyse nach den Untersuchungsmethoden des Pariser Laboratoriums. Journ. Pharm. Chim. 1894. [6] 19, 484. 533. 583; Z. U. N. 1905. 9, 476. — A. Rührig, Ber. d. chem. Unters.-Amt. Leipzig 1905, 70; Z. U. N. 1905. 10, 625 (Analysen v. Edelbranntwein). — O. Hehner, Analyst 1905. 30, 36; Z. U. N. 1906. 11, 47 (Brandy). — K. Windisch, Deutsche Essigind. 1905. 9, 89; Z. U. N. 1906. 11, 48 (Branntw. aus Birnen). — E. Kayser u. F. Dienert, Annales de la Science Agronomique 1905. [2] 10, 209; Z. U. N. 1906. 11, 49 (Kirschbranntwein). — X. Rocques, Compt. rend. 1905. 140, 511; Z. U. N. 1906. 11, 548 (Weinbranntwein). — A. Beythien, Pharm. Ctrh. 1906. 47, 168 (Reichelscher Cognac-Extrakt).

*Rupfeld p. 328.*

## Alkaloidhaltige Genußmittel.

### 1. Kaffee, Kaffeesurrogate.<sup>1</sup>

Kaffee, Kaffeebohnen nennt man die Samen von mehreren zur Familie der Rubiaceen gehörigen immergrünen strauch- oder baumartigen Pflanzen der Gattung *Coffea*, hauptsächlich *Coffea arabica* L. und *Coffea liberica*. Der Kaffeestrauch hat gegenüberstehende, glatte, glänzende, 10,5 cm lange, ganzrandige, länglicheiförmige, lederartige Blätter. Die Frucht desselben ist eine zweifächerige Steinbeere, unserer Kirsche ähnlich mit einer fleischigen Hülle umgeben, welche zwei mit ihren platten Seiten aneinander liegende Samenkerne (Bohnen) einschließt. Die rohen Bohnen sind eiförmig, an der Rückenseite gewölbt, an der Innenseite flach und mit einem Längsspalt versehen. Manchmal schlägt ein Same fehl, infolgedessen der andere, sich ausdehnend, Zylinderform annimmt; diese Samen sind als Perlkaffee bekannt. Der Liberia-Kaffee hat größere Samen als der arabische. Da der Kaffeebaum 8 Monate lang blüht, so sind die Früchte von ungleicher Reife und müssen öfter gelesen werden. Ein Kaffeestrauch liefert 1—5 kg Bohnen. Die gesammelten Beeren werden in Arabien und Ostindien durch künstliche Wärme getrocknet, mit Walzen zerquetscht und die Hülsen mittels Schwingen entfernt; in

<sup>1</sup> Außer der auf S. 295 bezeichneten Literatur siehe noch: „Der Kaffee“. Herausgegeben v. Kaiserl. Ges.-Amte. Berlin bei Springer 1903. — E. Franke, Kaffee, Kaffeeconserven u. Kaffeesurrogate. Wien bei Hartleben.

Westindien werden die frischen Früchte zerquetscht, das Fruchtfleisch entfernt, die Samen in Wasser quellen gelassen, getrocknet, nun die Samenschalen zerquetscht und abgeseiht; in Java überläßt man die Früchte einer Gärung, die Fruchthüllen werden dann entfernt und die Samen mit Hilfe einer Mühle von den Samenschalen befreit.

Die Kaffeebohnen des Handels sind also die von der Fruchtschale, der äußeren und zum Teil auch der inneren (bis auf die in der Längsfurche [Naht] der flachen Seite der Bohne haften gebliebene) Samenhaut (Silberhaut) befreiten Samenkerne (das Sameneiweiß, Endosperm) des Kaffeebohnes, in welchem an einem Ende seitlich der kleine Keim eingeschlossen finden als

Nr. 982 **Coffeinfreier Kaffee.** Darf sog. coffeinfreier Kaffee noch geringe Mengen Coffein enthalten?

Antwort. Die Frage, ob und in welchem Falle Kaffee, dem der Coffeingehalt größtenteils entzogen worden ist, als coffeinfreier Kaffee bezeichnet und als solcher in den Verkehr gebracht werden darf, hat die Handelskammer Berlin bereits früher vielfach beschäftigt. Auf Grund der gutachtlichen Äußerungen, die der Kammer zugegangen sind, stellte sie ihre Auffassung in der Angelegenheit dahin fest, daß Kaffee, der mehr als 0,25 p. c. Coffein enthält, nicht als coffeinfrei bezeichnet werden darf.

Bei der Untersuchung von Kaffeepulvern dienen. Dieselbe färbt sich mit J und  $H_2SO_4$  blau, besteht also aus reiner Cellulose.

Der feinkörnige Inhalt der Endospermzellen enthält Tropfen farblosen, festen verseifbaren Öles;<sup>1</sup> Amylunkörner sind nur vereinzelt, meist gar nicht gefunden; die durch alleinigen Zusatz von  $H_2SO_4$  bewirkte Rotfärbung des Inhaltes deutet auf Zucker und Eiweiß; Eisenchlorid färbt grün (Gerbsäure). Legt man Schnitte des Endosperms in etwas Ammoniak und läßt dies verdunsten, so färben sich dieselben durch Bildung von Viridinsäure grün, beim nachherigen Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  rot. Der mikrochemische Nachweis des Koffeins in der Kaffeebohne ist lange Zeit nicht geglückt. Legt man nach H. Molisch<sup>2</sup> dünne Schnitte auf dem Objektträger in ein Tröpfchen konz. HCl, fügt nach 1 Minute ein Tröpfchen 3proz. Goldchloridlösung hinzu und betrachtet nun bei schwacher Vergrößerung, so sieht man bald vom Rande der verdunstenden Flüssigkeit her mehr oder minder lange, gelbliche, meist büschelförmig ausstrahlende Nadeln von charakteristischem Aussehen (wie man solche erhält, wenn man einen Koffeinkristall in HCl löst und dann Goldchlorid zugibt).

Der Keim besteht aus dünnwandigen, sehr zarten und regelmäßig gereihten Zellen, die Eiweiß und Fett enthalten.

Vergl. H. Molisch l. c. — T. F. Hanausek: Die Entwicklungsgeschichte der Frucht und des Samens von *Coffea arabica* L., Wien; Hegers Ztschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung 1893, Nr. 6 u. 7. — T. F. Hanausek, Arch. Pharm. 1894. 232, 539. — C. Hartwich, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896. 34, 473 (*Coffea liberica*). — H. Trillich, Ztschr. öff. Chem. 1898. 4, 542

<sup>1</sup> Über die mikroskopische Unterscheidung der Fette von den ätherischen Ölen siehe H. Molisch, Grundriß einer Histochemie d. pflanzl. Genußm. Jena 1891, 10. — <sup>2</sup> H. Molisch: Grundriß einer Histochemie d. pflanzl. Genußm. Jena 1891, 6. — Siehe auch: Jaucher, Répert. de pharm. 1895, 341; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 535.

Westindien werden die frischen Früchte zerquetscht, das Fruchtfleisch entfernt, die Samen in Wasser quellen gelassen, getrocknet, nun die Samenschalen zerquetscht und abgeseiht; in Java überläßt man die Früchte einer Gärung, die Fruchthüllen werden dann entfernt und die Samen mit Hilfe einer Mühle von den Samenschalen befreit.

Die Kaffeebohnen des Handels sind also die von der Fruchtschale, der äußeren und zum Teil auch der inneren (bis auf die in der Längsfurche [Naht] der flachen Seite der Bohne haften gebliebene) Samenhaut (Silberhaut) befreiten Samenkerne (das Sameneiweiß, Endosperm) des Kaffeebaumes, in welchem an einem Ende seitlich der kleine Keim eingeschlossen ist. Die Fruchtschale und das Samengehäuse finden als „Sakka- oder Sultankaffee“ Verwendung.

Die glänzende Samenhaut besteht aus zusammengeschrumpftem, dünnwandigem Parenchym mit sehr undeutlicher Struktur der Zellen, deren Wände weder verholzt noch verkorkt sind, aber auch keine reine Cellulosereaktion geben. In diesem Parenchym sind charakteristische Sklerenchymzellen eingelagert, welche durch dicke, verholzte Wände und zahlreiche spaltenförmige, stets in der gleichen Richtung schiefgestellte Tüpfel ausgezeichnet sind (Leitzellen).

Das Endosperm setzt sich in der Peripherie aus kleinen, fast kubischen, ungetüpfelten, weiter nach innen aus größeren polygonalen, lückenlos aneinander gereihten, porös verdickten Zellen zusammen, deren Wände, besonders in Wasser betrachtet, knotig, perlschnurartig aufgetrieben, in der Fläche netzartig verdickt erscheinen. Schon geringe Bruchstücke dieser Membran können als „Leitmaterial“ bei der Untersuchung von Kaffeepulvern dienen. Dieselbe färbt sich mit J und  $H_2SO_4$  blau, besteht also aus reiner Cellulose.

Der feinkörnige Inhalt der Endospermzellen enthält Tropfen farblosen, festen verseifbaren Öles;<sup>1</sup> Amylumkörner sind nur vereinzelt, meist gar nicht gefunden; die durch alleinigen Zusatz von  $H_2SO_4$  bewirkte Rotfärbung des Inhaltes deutet auf Zucker und Eiweiß; Eisenchlorid färbt grün (Gerbsäure). Legt man Schnitte des Endosperms in etwas Ammoniak und läßt dies verdunsten, so färben sich dieselben durch Bildung von Viridinsäure grün, beim nachherigen Betupfen mit konz.  $H_2SO_4$  rot. Der mikrochemische Nachweis des Koffeins in der Kaffeebohne ist lange Zeit nicht geglückt. Legt man nach H. Molisch<sup>2</sup> dünne Schnitte auf dem Objektträger in ein Tröpfchen konz. HCl, fügt nach 1 Minute ein Tröpfchen 3proz. Goldchloridlösung hinzu und betrachtet nun bei schwacher Vergrößerung, so sieht man bald vom Rande der verdunstenden Flüssigkeit her mehr oder minder lange, gelbliche, meist büschelförmig ausstrahlende Nadeln von charakteristischem Aussehen (wie man solche erhält, wenn man einen Koffeinkristall in HCl löst und dann Goldchlorid zugibt).

Der Keim besteht aus dünnwandigen, sehr zarten und regelmäßig gereihten Zellen, die Eiweiß und Fett enthalten.

Vergl. H. Molisch l. c. — T. F. Hanausek: Die Entwicklungsgeschichte der Frucht und des Samens von *Coffea arabica* L., Wien; Hegers Ztschr. f. Nahrungsmitteluntersuchung 1893, Nr. 6 u. 7. — T. F. Hanausek, Arch. Pharm. 1894. 232, 539. — C. Hartwich, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896. 34, 473 (*Coffea liberica*). — H. Trillich, Ztschr. öst. Chem. 1898. 4, 542

<sup>1</sup> Über die mikroskopische Unterscheidung der Fette von den ätherischen Ölen siehe H. Molisch, Grundriß einer Histochemie d. pflanzl. Genußm. Jena 1891, 10. — <sup>2</sup> H. Molisch: Grundriß einer Histochemie d. pflanzl. Genußm. Jena 1891, 6. — Siehe auch: Jaucher, Répert. de pharm. 1895, 341; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. 10, 535.

Nr. 982 *Coffeinfreier Kaffee.* Darf sog. coffeinfreier Kaffee noch geringe Mengen Coffein enthalten?

A n t w o r t. Die Frage, ob und in welchem Falle Kaffee, dem der Coffeingehalt größtenteils entzogen worden ist, als coffeinfreier Kaffee bezeichnet und als solcher in den Verkehr gebracht werden darf, hat die Handelskammer Berlin bereits früher vielfach beschäftigt. Auf Grund der gutachtlichen Äußerungen, die der Kammer zugegangen sind, stellte sie ihre Auffassung in der Angelegenheit dahin fest, daß Kaffee, der mehr als 0,25 p. c. Coffein enthält, nicht als coffeinfrei bezeichnet werden darf.

oder unlöslichen Teil abfiltriert und mit Curcumapapier und Ammoniak geprüft. Eine negative Reaktion zeigt die Abwesenheit von Borax oder Borsäure an, die fast immer in einer Menge von nicht weniger als  $\frac{1}{2}$  p. c. vorhanden sind. Borsäure gibt die Curcumareaktion, wenn sie mit heißem Wasser ausgeschüttelt wird, bei Gegenwart von Borax verwende man angesäuertes Wasser zur Extraktion, um die Borsäure zur Anstellung der Curcumaprobe frei zu machen.

### *Quantitative Analyse.*

Metalle und ihre S... Eine einfache

(tränenförmige, kein Koffein enthaltende Bohnen). — T. F. Hanausek, Z. U. N. 1899. 2, 545 (Kaffee Marron).

**Kaffeesorten.** Je nach Herkunft, nach Aussehen und Qualität unterscheidet man im Handel etwa 40 Sorten Kaffee. Je geringer das Gewicht eines Deziliters, desto aromareicher und geschmackvoller ist die Kaffeesorte. Längeres Lagern verbessert die Qualität des Kaffees. Kennzeichen der Güte sind guter, reiner Geruch und Geschmack, gleiche Farbe und Größe (Egalität), das Nichtvorhandensein von dünnen, zerbrochenen oder gar schwarzen (Stück-)Bohnen. Triage oder Brennware nennt man eine aus schlechten, dünnen, zerbrochenen, schwarzen Bohnen bestehende Ware, die manchmal auch noch mit Schalen und den beim Kehren der Lageräume gesammelten Kaffeeresten vermischt ist. Havariertes oder mariniertes Kaffee ist eine durch Seewasser beschädigte Ware.

**Handelssorten.**<sup>1</sup> Nach den Ursprungsländern unterscheidet man arabischen Kaffee (Mokka, die kleinsten Bohnen), afrikanischen Kaffee (West- und Ost-Afrika), indischen Kaffee (Java, Menado, Ceylon), amerikanischen Kaffee, und zwar:

- a) westindischen (Cuba, Jamaika, Domingo, Portoriko),
- b) mittelamerikanischen (Mexiko, Costarika, Guatemala, Nikaragua),
- c) südamerikanischen:
  - $\alpha$ ) Venezuela (Maracaibo), Ecuador, Surinam usw.,
  - $\beta$ ) Brasilien (Santos, Rio usw.).

Im Jahre 1899/1900 kamen rund 895 Millionen Kilogramm Kaffee in den Welthandel.

#### Zusammensetzung.

Der Wassergehalt des Rohkaffees ist von verschiedenen äußeren Einflüssen abhängig. Als solche sind zu nennen: Reifezustand, Behandlung bei der Ernte, Versendung, Lagerung, Havarie, künstliche Beschwerung. Regelrechte Handelsware enthält 9—14% Wasser.

Vergl. B. Niederstadt, Forschungsber. 1897. 4, 141.

Das Koffein  $C_8H_{10}N_4O_2$ ,<sup>2</sup> der wichtigste Bestandteil des Kaffees, in heißem Wasser und Chloroform leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich, ist im Kaffee in Mengen von 1—1.75% enthalten. P. Paladino<sup>3</sup> isolierte noch ein zweites Alkaloid, das er Koffearin benannte. L. Graf<sup>4</sup> bestätigt die Existenz des Koffearins, welche verschiedentlich als fraglich hingestellt wurde.

Zucker ist in den rohen Kaffeebohnen bis zu etwa 9% vorhanden; er reduziert die Fehlingsche Lösung nicht direkt. Nach E. Schulze<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Nach den Vereinb. — Siehe auch: Der Kaffee, Denkschr. d. Kaiserl. Ges.-Amtes, 55. — <sup>2</sup> Trimethylxanthin,  $C_8H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$ . Siehe E. Fischer, Berl. Ber. 1897. 30, 549. — <sup>3</sup> Atta della Reale Acad. dei Lincei Rendiconti (Roma) [5]. 3. I, 399 u. Gazz. chimica italiana 1895. 25, 104; Chem. Ctrbl. 1894. I, 1155; 1895. I, 884. — Vergl. auch A. Forster u. R. Riechelmann, Ztschr. öf. Chem. 1897. 3, 131. — <sup>4</sup> Ztschr. öf. Chem. 1904. 10, 279. — <sup>5</sup> Chem. Ztg. 1893. 17, 1263.

enthalten die rohen Kaffeebohnen neben Rohrzucker und einem anderen nicht näher untersuchten löslichen Kohlenhydrate ein Pentosan, ein Galaktan und ein Mannan, letztere drei in dem in Wasser unlöslichen Teile der Bohnen. Nach E. Herfeldt und A. Stutzer<sup>1</sup> sowie L. Graf<sup>2</sup> ist fertiggebildeter Zucker in den rohen Bohnen nicht vorhanden, derselbe ist nur als Glykosid — in der Kaffeegerbsäure — in den Bohnen enthalten.

Über die Kohlenhydrate des Kaffees siehe auch: E. E. Ewell, *Americ. Chem. Journ.* 1892. **14**, 373; *Chem. Ctrbl.* 1892. **II**, 1019. — E. Schulze, *Chem.-Ztg.* 1893. **17**, 1261.

Die Kaffeegerbsäure ist an Kali und Koffein gebunden und geht durch Aufnahme von Sauerstoff in alkalischer Lösung (kalkhaltiges Brunnenwasser) in Viridinsäure über; der Kaffee enthält nach Bell<sup>3</sup> 3—5, nach anderen 10—11<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Nach Cazeneuve und Haddon<sup>4</sup> entsteht bei der Spaltung der Kaffeegerbsäure kein Mannitan, sondern ein Zucker, der mit keinem der bekannten Zucker identisch ist.

Vergl. C. Rundqvist, *Pharm. Post* 1901. **34**, 425. — Üb. d. Bestimmung der Kaffeegerbsäure siehe H. Trillich u. H. Göckel, *Z. U. N.* 1898. **I**, 101.

Das Fett des Kaffees (8—16<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) besteht nach Rochleder aus den Glyceriden der Palmitinsäure und einer Säure von der Formel  $C_{12}H_{24}O_2$ . Nach A. Hilger und F. Tretzel<sup>5</sup> besteht es hauptsächlich aus den Glycerinestern der Ölsäure und kleineren Mengen der Glycerinester der Palmitin- und Stearinsäure; freie Ölsäure ist in ziemlicher Menge vorhanden.

Die Asche der Kaffeebohnen enthält nach J. Bell<sup>6</sup> (7 Analysen)

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
51.52—55.80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	4.10—6.16	8.20—8.87	0.44—0.98
SO <sub>3</sub>	Cl	CO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
3.09—4.48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0.45—1.11	14.92—18.13	10.15—11.60	

Nach Kornauth<sup>7</sup> ist für die Kaffeemasche charakteristisch, daß sie nur wenig Chlor und keine Kieselsäure enthält, während diese Substanzen in den üblichen Kaffeesurrogaten enthalten sind; der Natrongehalt der Asche geht nicht über 0.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

**Das Rösten des Kaffees.** Die Kaffeebohnen werden nicht roh, sondern im gerösteten Zustande verbraucht; durch den Röstprozeß erleiden dieselben außer einem Gewichtsverlust von 15—30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> eine wesentliche Veränderung.

Durch das Rösten, das am besten bei ca. 200<sup>0</sup> vorgenommen wird, geht der Zucker größtenteils in Karamel über; der Zuckergehalt geht

<sup>1</sup> *Ztschr. angew. Chem.* 1895. **8**, 469. — <sup>2</sup> *Ztschr. angew. Chem.* 1901. **14**, 1077. — <sup>3</sup> Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel von Mirus 1882. 18. — <sup>4</sup> *Journ. de Pharm.* 1897. **6**, 59. — <sup>5</sup> *Forschungsber.* 1894. **1**, 44. — <sup>6</sup> J. Bell: Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel, 48. — <sup>7</sup> *Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. Erlangen*, von A. Hilger, 1890. **3**, 1.

auf 0—2.0% hinunter. Die Kaffeegerbsäure und die Rohfaser erleiden tiefgreifende Veränderungen, wodurch die stickstofffreien Extraktstoffe und die in Äther löslichen Stoffe verhältnismäßig zunehmen. Der Gerbsäuregehalt kann auf die Hälfte hinuntergehen. Das Koffein wird zum Teil verflüchtigt; auch das Fett erleidet Zersetzungen. Die Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl werden erhöht, das Lichtbrechungsvermögen steigt. (E. Späth fand bei geröstetem Kaffee eine niedrigere Refraktion.)

Nach den vorliegenden Untersuchungen beträgt die Säurezahl bei Fett aus rohem Kaffee 5.2—8.9, aus geröstetem Kaffee 7.5—13.4, die Verseifungszahl 149 bis 177 bezw. 158—179, die Jodzahl 78.7—86.6 bezw. 82.1—89.9. Die Refraktion bei 25° C. betrug 63—70 bezw. 66—72, nach Ed. Späth 79—79.2 bezw. 76.5 bis 77.5.

Unter den Röstprodukten des Kaffees fand H. Jaekle<sup>1</sup> regelmäßig in größeren Mengen nur Koffein, Furfurol und Essigsäure, während Aceton, Ammoniak, Trimethylamin und Ameisensäure stets nur in sehr kleinen Mengen vorhanden waren. Das Auftreten des von O. Bernheimer<sup>2</sup> als Kaffeol bezeichneten Körpers konnte nicht beobachtet werden; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß manchmal auch andere als die oben genannten Substanzen beim Rösten sich bilden können.

E. Erdmann<sup>3</sup> erhielt durch Destillation gerösteten Kaffees mit gespanntem Wasserdampf 0.0557% eines intensiv nach Kaffee riechenden Öles mit 3.1% N und einem spezifischen Gewichte von 1.0844. Es enthält Valeriansäure (wahrscheinlich Methyläthyllessigsäure), Furfuralkohol, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O.CH<sub>2</sub>OH, ferner eine stickstoffhaltige Substanz, die der wesentliche Träger des Kaffeearomas ist, und Phenole. Der Gehalt des von Säuren befreiten Kaffeeöles an Furfuralkohol beträgt mindestens 50%. Der Furfuralkohol besitzt starke giftige Eigenschaften (Respirationslähmung).

Neben diesen chemischen Veränderungen findet ein Wasserverlust und eine Volumvermehrung der Bohnen statt.

Die Menge der in Wasser löslichen Stoffe ist nach einigen Untersuchungen im rohen Kaffee größer als im gerösteten, nach anderen ist das Umgekehrte der Fall. In einem regelrecht gerösteten Kaffee beträgt die Menge der in Wasser löslichen Stoffe in der Trockensubstanz 25—33%. Folgende den Vereinbarungen für das Deutsche Reich entnommene Tabelle zeigt die mittlere Zusammensetzung rohen (I) und gerösteten (II) Kaffees:

	Wasser	Protein- stoffe	Koffein	Fett u. Öl, Ätherextr.	Roh- zucker	Gerb- säure	N-freie Extraktst.	Roh- faser	Asche
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
I.	11.50	12.05	1.31	12.50	8.50	6.50	18.35	26.50	4.10
II.	1.75	13.95	1.28	14.10	1.25	4.75	32.80	26.65	4.75

<sup>1</sup> Z. U. N. 1898. 1, 457. — <sup>2</sup> Bericht der Wiener Akademie der Wissenschaften 1881. 2, 1032. — <sup>3</sup> Berl. Ber. 1902. 35, 1846; Arch. experim. Pathol. 1902. 48, 233; Z. U. N. 1903. 6, 466. 840.

Siehe ferner J. Bell: Die Analyse u. Verfälschungen d. Nahrungsm. 45. — C. Kornauth, Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen v. A. Hilger 1890. III, 1. — Ed. Späth, Forschungsber. 1895. 2, 223. — E. Herfeldt u. A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1895, 469. — A. Juckenack u. A. Hilger, Forschungsber. 1897. 4, 119 (hier tabellarische Übersicht über die Änderung des Gehaltes der Kaffeesamen an den verschiedenen Bestandteilen infolge des Röstens, sowie über die Veränderungen des Kaffeevettes beim Rösten der Kaffeesamen). — W. L. A. Warnier, Pharm. Weekbl. 1899; Z. U. N. 1900. 3, 255.

### Kaffee-Ersatzstoffe.

Kaffee-Ersatzstoffe, Kaffeesurrogate sind pflanzliche Stoffe, welche, geröstet, karamelisiert beim Ausziehen mit Wasser ein kaffeeähnliches Getränk liefern. Die Surrogate dienen teilweise als Ersatzmittel für Kaffee, teilweise werden sie als Zusatzmittel verwendet.

Als Rohstoffe zur Herstellung von Kaffeeersatzstoffen können alle kohlehydrat-, gerbstoff- und ölhaltigen pflanzlichen Stoffe dienen, sofern sie nicht verdorben oder gesundheitsschädlich sind.

Als Kaffee-Ersatzstoffe kommen zurzeit in den Handel: Zubereitungen aus gebranntem Zucker,

aus zuckerhaltigen Wurzeln (Zichorien, Zuckerrüben, Löwenzahn, Erdmandel),

aus zuckerreichen Früchten (Feigen, Datteln, Johannisbrot),

aus mehlhaltigen Früchten (Roggen, Gerste, Malz, Leguminosen, Eicheln),

aus fettreichen Rohstoffen (Erdnuß, Dattelkerne), endlich Mischungen verschiedener Ersatzstoffe.

Über die Zusammensetzung der Rohstoffe siehe in den Kapiteln „Gemüse“ und „Obst“, außerdem bei J. König: Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel; über die Zusammensetzung der Zichorienwurzel siehe J. Wolff, Z. U. N. 1890. 3, 593.

Über die Zusammensetzung einer großen Reihe von Kaffeesurrogaten siehe: H. Trillich: Die Kaffeesurrogate. Hygienische Tagesfragen V. München bei Rieger 1889. — C. Kornauth, Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen von A. Hilger 1890. III, 1. — R. Wolfenstein, Ztschr. angew. Chem. 1890, 84. — H. Trillich, das. 1891, 540. — G. Lange, das. 1892, 510. — H. Trillich, das. 1894, 203; 1896, 440. — K. Lehmann: Die Fabrikation des Surrogatkaffees und des Tafelsens. Wien, Hartlebens Verlag. — M. Mansfeld, Pharm. Ctrrh. 1894. 35, 196. — R. Pfister, Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1896. 34, 54. — F. Ducháček, Z. U. N. 1904. 8, 139 (Unters. u. Zusammensetzung von Kaffee-Ersatzstoffen).

Weitaus die größte Anzahl Surrogate hat mit dem echten Kaffee nur das dunkle Aussehen des Absudes und den brenzlichen Geschmack gemeinsam, ist aber weit entfernt davon, ein Surrogat, ein Ersatzmittel für den Kaffee zu sein, infolge gänzlichen Fehlens der den Kaffee wertvoll machenden Bestandteile; sie bieten nichts, was anregend auf das Nervensystem wirken könnte.

## Kaffee-Verfälschungen.

a) Der rohe Kaffee wird, um geringe Beschaffenheit der Ware (Mängel und Schäden, havarierte, mißfarbige, unreife usw. Ware) zu verdecken oder um eine bessere Beschaffenheit vorzutäuschen:

nachträglich mit Wasser aufgequellt (brasilianischer Kaffee [Campinos, Santos], um ihm das Ansehen indischer Ware zu geben); mit Farbstoffen aufgefärbt (mit Mischungen von Berlinerblau, Turnbullsblau oder Indigo mit Curcuma, Berlinerblau mit Chromgelb und Kupfervitriol, Indigo mit Kohle, Chromgelb, Porzellanerde und Ultramarin usw.);

mit Sägespänen usw. poliert,<sup>1</sup> welche in dem Schnitt der Bohne haften bleiben und eine bessere Sorte vortäuschen (Verdeckung des unansehnlichen Schnittes des Santos, Verkauf als Portorico).

b) Ganzer, gebrannter Kaffee wird mit künstlichen, aus Getreidemehl, Leguminosenmehl usw. hergestellten Bohnen, mit gebranntem Mais, afrikanischem Nußbohnenkaffee (gerösteten, gespaltenen Erdnüssen) usw. vermischt;

zur Verdeckung von Schäden und Mängeln oder zur Vortäuschung besserer Beschaffenheit künstlich (mit Ocker) gefärbt, mit Wasser beschwert,<sup>2</sup> mit Zucker, Sirup, Dextrin, Schellack, Fetten und Ölen, Vaseline, Paraffin usw. glasiert.

Das Glasieren des Kaffees, die Behandlung desselben während oder nach dem Brennen mit Zucker, wäßrigen Extrakten, Schellack usw. soll angeblich nur dazu dienen, eine Verfälschung des Kaffeearomas zu verhindern und denselben ergiebiger zu machen. Tatsächlich aber wird durch diese Manipulation vielfach die Entfernung der brenzlichen Produkte verhindert und der feine (oder auch der schlechte) Geschmack des Kaffees durch die brenzlichen Stoffe und den Geschmack des verbrannten Zuckers usw. verdeckt.

In weitaus den meisten Fällen bezweckt die Manipulation eine Gewichtsvermehrung (Belassen von Wasser im Kaffee, Zusatz wäßriger Zucker- oder Extraktlösungen, deren Wasser nicht mehr entfernt wird; Gewicht des Zuckers) und die Verdeckung einer Beimischung schlechter Kaffeesorten (Versehen mit dem Scheine einer besseren Beschaffenheit). Eine Konservierung des Kaffeearomas wird nur in den seltensten Fällen erreicht. Der Konsument hat 8 bis 10% und mehr wertlose Stoffe (Wasser, Zucker, Öl usw.) als Kaffee zu bezahlen und bekommt eine schlechte, dunkle, bittere (für den Fabrikanten recht „ergiebige“) Brühe. Wer Surrogate will, kauft sie billiger für sich allein (als Zichorie usw.). Konstatiert sei noch, daß durchweg nur billige Kaffeesorten diesen Manipulationen unterworfen werden. Haben denn die besseren Sorten keine Konservierung des Aromas nötig? Oder würden sie vielleicht durch diese Manipulationen doch verschlechtert?

Vergl. H. Weigmann, Ind. Bltr. 1888. 25, 193. — J. König, Ztschr. angew. Chem. 1888, 631. — A. Stutzer u. Reitmair, das. 1888, 701. — A. Stutzer, das. 1890, 549; 1891, 600. — Jeserich, Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. 6, 195. — Th. Waage, Pharm. Ctrh. 1893. 34, 752. — A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1894, 202. — H. Trillich, das. 1894, 321. 350; Forschungsber. 1895. 2, 280. — A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1895, 447. — A. Forster, Forschungsber.

<sup>1</sup> G. Wirtz, Z. U. N. 1898. 1, 248. — T. F. Hanausek, das. 1898. 1, 399.  
— <sup>2</sup> E. Bertarelli, Z. U. N. 1900. 3, 681 (Borax).

1896. 3, 338. — J. Mayrhofer, das. 1896. 3, 342. — A. Juckenack und A. Hilger, das. 1897, 122 (Verlust an Koffein und Fett beim Rösten mit Zucker!). — T. F. Hanausek, Z. U. N. 1899. 2, 275 (geringerer Extraktgehalt des mit Schellack glasierten Kaffees). — Look, Ztschr. öf. Chem. 1899. 5, 169. — R. Kržižan, Z. U. N. 1906. 12, 213 (Eiweiß-Kaffeeglasur).

c) Gemahlener, gerösteter Kaffee kann mit ausgelaugtem Kaffee (Kaffeersatz), mit Abfallprodukten des Kaffees (Sakkakaffee), mit Surrogaten sowie mit mineralischen Stoffen (Erde, Sand, Schwerspat, Ocker usw.) vermischt sein.

d) Kaffeesurrogate können in der Weise verfälscht sein, daß den besseren Sorten (Zichorien-, Malzkaffee) minderwertige Sorten beigemischt sind oder daß die Surrogate mit Wasser oder Mineralstoffen beschwert sind.

#### Untersuchung von Kaffee und Kaffeesurrogaten.<sup>1</sup>

Probeentnahme: Die Probe muß den Durchschnitt der Ware darstellen; sie soll bei offen verkaufter Ware 250 g betragen und so verpackt sein, daß sie weder Wasser verlieren noch aufnehmen kann. Bei Verpackung in kleineren Mengen (bei Surrogaten) ist mindestens ein Päckchen mit unversehrter Umhüllung einzusenden.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes bezw. Trockenverlustes.**  
a) in ungebranntem Kaffee: 50 g ganze Bohnen werden im Wassertrockenschranke einige Stunden getrocknet, ein abgewogener Teil der vortrockneten Probe dann verlustlos in einer Lintnerschen Mühle fein gemahlen und 3 Stunden im Wassertrockenschranke getrocknet;

b) in gebranntem Kaffee: 5 g fein gemahlener Kaffee werden in einem verschließbaren Gefäße im Wassertrockenschranke 3 Stunden lang getrocknet;

c) in Kaffeepulver und Surrogaten. Wie bei b).

Ein geringer Verlust an flüchtigen Stoffen ist hier nicht zu vermeiden.

2. **Bestimmung der Mineralbestandteile und des in Salzsäure (10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) Unlöslichen. Chlor; Kieselsäure.** Nach bekannten Methoden.

3. **Bestimmung des Fettes (Petrolätherextrakt).** Extraktion von etwa 10 g gemahlenem Kaffee (nach vorhergegangenem 2stündigem Trocknen im Wassertrockenschranke) mit Petroläther. Nach Abdunsten des Petroläthers wird der Rückstand im Scheidetrichter mehrmals mit warmem Wasser ausgeschüttelt, nochmals mit Petroläther aufgenommen, filtriert, der Äther verdunstet, der Rückstand getrocknet (Vorsicht, Oxydation!) und gewogen. E. Späth.<sup>2</sup>

4. **Bestimmung der Stickstoffsubstanzen.** Nach Kjeldahl in 1—2 g Kaffee.

<sup>1</sup> Vergl. Forschungsber. 1894. 1, 411. — Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1895. 33, 423 (Schweiz. Vereinb.). — Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1895. 9, 87, 149 (Österr. Vereinb.). — <sup>2</sup> Forschungsber. 1895. 2, 223.

5. **Bestimmung des Zuckers.** 5 g gemahlener, getrockneter Substanz werden mit Petroläther entfettet, dann mit 90—95 proz. Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wird eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Bleiessig geklärt, das überschüssige Blei mit Natriumsulfat oder -phosphat entfernt, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in abgemessenen Mengen der Zucker vor und nach der Inversion bestimmt. C. Kornauth.<sup>1</sup>

Bei Kaffeesurrogaten kann auch ein abgemessener Teil des bei der „Bestimmung des wäßrigen Extraktes“ (Nr. 8) erhaltenen Filtrates im Wasserbade eingedampft, mit 90 proz. Alkohol allmählich aufgenommen, die Lösung wieder verdunstet und nochmals mit Wasser aufgenommen werden; in dieser Lösung wird der Zucker gewichtsanalytisch bestimmt.

6. **Bestimmung der in Zucker überführbaren Stoffe.** Dieselbe kann in dem mit Alkohol extrahierten Materiale (Nr. 5) nach der S. 473 angegebenen Methode der Stärkebestimmung in Gewürzen ausgeführt werden.

7. **Bestimmung der Rohfaser.** Wie bei Gewürzen. S. 472.

Siehe auch J. König, Z. U. N. 1898. 1, 1.

8. **Bestimmung der Extraktausbeute. Wäßriger Extrakt.**

a) 10 g lufttrockne Substanz werden in einem Becherglase (oder Kupferbecher) mit 200 g Wasser übergossen und das Gesamtgewicht nach Zugabe eines Glasstabes festgestellt. Man erhitzt dann unter Umrühren und Vermeidung des Überschäumens zum Kochen und läßt 5 Minuten lang leicht sieden. Nach dem Erkalten füllt man auf das ursprüngliche Gewicht auf, mischt gut und filtriert. 25—50 ccm Filtrat werden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand nach 3 stündigem Trocknen im Wassertrockenschranke gewogen und auf 100 g Kaffee umgerechnet (H. Trillich).<sup>2</sup>

b) 3 g Trockensubstanz werden andauernd mit Wasser gekocht, durch ein gewogenes Filter filtriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und das Filter samt dem unlöslichen Rückstande getrocknet und gewogen; das erhaltene Gewicht stellt nach Abzug der Asche die unlöslichen Bestandteile vor (C. Kornauth).<sup>3</sup>

c) 30 g werden mit 500 ccm Wasser ca. 6 Stdn. auf dem Wasserbade digeriert, die Masse durch ein gewogenes Filter filtriert und der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 ccm beträgt; der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet, gewogen und daraus die Menge der in Wasser löslichen Stoffe berechnet (Krauch).<sup>4</sup> Eindampfen des Extraktes und Wägen desselben ist unzulässig, weil hierbei Substanzen verflüchtigt werden.

In der Analyse ist die angewendete Methode anzugeben! Siehe noch: Moscheles u. R. Stelzner, Chem.-Ztg. 1892. 16, 261.

<sup>1</sup> Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chemie in Erlangen, Heft 3 (1890), 1; Ztschr. angew. Chem. 1900, 499. — <sup>2</sup> Forschungsber. 1894. 1, 413. — <sup>3</sup> l. c. 17. — <sup>4</sup> Berl. Ber. 1878. 11, 277.

*Verfahren v. Leudrich in Notabelen f. Pharm. I. P. 79.*

### 9. Bestimmung des Koffeins.

a) Nach A. Juckenack und A. Hilger,<sup>1</sup> 20 g fein gemahlener Kaffee bezw. 20 g zerriebenes Surrogat (oder Tee) werden mit 900 g Wasser bei Zimmertemperatur in einem gewogenen Becherglase einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers vollständig ausgekocht (Rohkaffee 3 Stunden, gerösteter Kaffee, Kaffeesurrogate und Tee 1½ Stunden). Man läßt nun auf 60–80° erkalten, setzt 75 g einer Lösung von basischem Aluminiumacetat (7.5–8 Proz.) und unter Umrühren allmählich 1.9 g Natriumbicarbonat zu, kocht nochmals 5 Minuten auf und bringt das Gesamtgewicht nach dem Erkalten auf 1020 g. Nun wird filtriert, 750 g des völlig klaren Filtrates (= 15 g Substanz) werden mit 10 g gefülltem, gepulvertem Aluminiumhydroxyd und mit etwas mit Wasser zum Brei angeschütteltem Filtrierpapier unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im Soxhletschen Extraktionsapparate 8–10 Stdn. mit reinem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen.

Als Siedegeß dient zweckmäßig ein Schottscher Rundkolben von etwa 250 ccm, der auf freiem Feuer über einer Asbestplatte erhitzt wird.

Der Tetrachlorkohlenstoff, welcher stets völlig farblos bleibt, wird schließlich abdestilliert, das zurückbleibende, ganz weiße Koffein (Tein) im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

Die so erhaltenen Zahlen sind event. durch eine Stickstoffbestimmung zu kontrollieren.

b) Nach A. Forster und R. Riechelmann,<sup>2</sup> 20 g Substanz (wie bei a) werden viermal mit Wasser ausgekocht, auf 1000 ccm gebracht, filtriert und 600 ccm des Filtrates in einem Extraktionsapparate (siehe die Originalabhandlung), in den man zuvor etwas Chloroform gegeben hat, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und 10 Stdn. lang mit Chloroform ausgezogen.

Der Chloroformauszug wird in einen Kjeldahl-Kolben gebracht, das Lösungsmittel abdestilliert und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt.  $N \times 3.464 = \text{Koffein (wasserfrei)}$ .

Weitere Literatur über Methoden der Koffeinbestimmung bei „Kaffee“ und „Tee“ siehe in den Vereinbarungen für das Deutsche Reich. Heft III, 37. 57. — Siehe auch A. Beitter, Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 1901. **11**, 339. — Balland, Journ. Pharm. Chim. 1904. [6] **20**, 543; Z. U. N. 1905. **10**, 259.

**10. Vorprüfung auf Zichorie und Karamel.** Man schüttet eine Messerspitze des zu prüfenden Kaffeepulvers vorsichtig auf Wasser. Ist Zichorie oder Karamel anwesend, so umgeben sich deren Teilchen als bald mit einer gelblich braunen Wolke, welche das Wasser schnell in Streifen durchzieht.

<sup>1</sup> Forschungsber. 1897. **4**, 49. 145. — <sup>2</sup> Ztschr. öff. Chem. 1897. **3**, 129. 235.

### 11. Bestimmung der abwaschbaren Stoffe.

a) Nach A. Hilger.<sup>1</sup> 10 g ganze Kaffeebohnen werden dreimal gleichmäßig je  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 100 ccm Weingeist (gleiche Volumen 90 volumprozentiger Alkohol und Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die vereinigten jeweilig abgegossenen Flüssigkeiten werden auf  $\frac{1}{2}$  Liter gebracht und filtriert. Ein abgemessener Teil der Lösung wird eingedampft, bei 100° getrocknet, gewogen, hierauf verascht und die Asche gleichfalls gewogen.

b) Nach H. Röttger.<sup>2</sup> 20 g unverletzte Kaffeebohnen werden in einen Erlenmeyerschen Kolben von etwa 230 ccm Inhalt gewogen, bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm 50 proz. Alkohol übergossen, sofort genau 1 Minute umgeschüttelt und dann  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen. Nach dieser Zeit filtriert man den Alkohol durch ein kleines Wattefilter zuerst in ein kleines Kölbchen, dann nochmals, um ein völlig klares Filtrat zu gewinnen, durch das gleiche Filter in einen 250 ccm-Kolben. Die im Erlenmeyerschen Kolben zurückgebliebenen Bohnen werden wieder mit 50 ccm 50 proz. Alkohol übergossen, 1 Minute geschüttelt und  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen gelassen; dann wird der Alkohol wieder durch obiges Filter in den 250 ccm-Kolben filtriert. Diese Arbeit wiederholt man sodann noch ein drittes Mal, gießt den nun noch erhaltenen Abzug aber durch einen Trichter mit Siebplatte in ein zweites Kölbchen, spült die Bohnen mit etwas Alkohol ab und filtriert dann auch diesen letzten Abzug durch das Wattefilter in den 250 ccm-Kolben. Das Filter wird noch mit etwas 50 proz. Alkohol gewaschen, und dann ergänzt man das Filtrat auf 250 ccm.

In 50 ccm dieses Auszuges = 4 g Bohnen werden Extrakt und Asche (wie bei „Wein“) bestimmt; der Aschengehalt wird von dem Extraktgehalte in Abzug gebracht.

Man kann mit dieser Bestimmung auch eine Prüfung auf eventuell stattgefundenen Fettung, Ölung des Kaffees verbinden, indem man die in den Kolben gewogenen Bohnen mit 50 ccm niedrig siedendem Petroläther übergießt, bis zum Sieden erwärmt,  $\frac{1}{4}$  Minute im Sieden beläßt und dann das Lösungsmittel durch ein kleines Filter in einen gewogenen Fettkolben abfiltriert. Man behandelt noch zweimal in der gleichen Weise, verdunstet die filtrierten Abzüge, trocknet den Rückstand  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wassertrockenschranke und wiegt.

Die Bohnen im Erlenmeyerschen Kolben befreit man durch schwaches Erwärmen und Einblasen von Luft vom anhaftenden Petroläther und behandelt nun wie oben mit 50 proz. Alkohol.

Den Rest des oben gewonnenen alkoholischen Abzuges (200 ccm = 16 g Bohnen) kann man auch zu einer Zuckerbestimmung verwenden.

Derselbe wird in einer Porzellanschale auf etwa 50 ccm eingeengt, in ein 100 ccm-Kölbchen übergeführt, vorsichtig mit Bleiessig gefüllt und auf 100 ccm aufgefüllt. Man filtriert, gibt 75 ccm Filtrat (= 12 g Bohnen) in ein 100 ccm-Kölbchen, fällt das überschüssige Blei mit festem, phosphorsaurem Natron, füllt auf 100 ccm auf und filtriert. Von diesem Filtrate werden 85 ccm = 10.2 g Bohnen in einem 150 ccm-Kölbchen mit 5 ccm HCl (spez. Gew. = 1.19) invertiert, neutralisiert und auf 150 ccm (I) aufgefüllt. In 25 oder 50 ccm bestimmt man

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 226. — <sup>2</sup> Nicht veröffentlicht.

den Zucker. — Andere 50 ccm dieser Lösung (I) werden in ein entsprechendes Kölbchen (Kjeldahls Zersetzungskolben mit teilweise abgesprengtem Halse) auf dem Wasserbade erhitzt. Dann neutralisiert man mit NaOH, führt, event. unter Filtration durch Watte, in einen 100 ccm-Kolben über, füllt auf 100 ccm auf und bestimmt wieder den Zuckergehalt.

Siehe auch: J. König, Ztschr. angew. Chem. 1888, 631. — A. Stutzer u. Reitmair, das. 1888, 701. — W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1897, 36, 225.

**12. Prüfung auf Überzugsmittel** (Fett, Paraffin, Vaseline, Glycerin, Schellack, Dextrin usw.). Zum Nachweise von Öl, Fett, Mineralöl werden nach Ed. Späth<sup>1</sup> 100—200 g Kaffee mit niedrig siedendem Petroläther 10 Minuten lang stehen gelassen; die Lösung wird abgegossen und der Kaffee noch einige Male mit Petroläther behandelt. Die ätherische Lösung verdunstet man, schüttelt den Rückstand mit warmem Wasser aus, nimmt das isolierte Fett mit Petroläther auf, filtriert die Lösung, verdunstet das Lösungsmittel, trocknet den Rückstand und prüft auf Verseifbarkeit — Vaselineöl scheidet sich als ölige Tropfen aus der klaren wäßrigen Seifenlösung aus — und andere Eigenschaften (Verseifungszahl, Refraktion usw.).

Für den Nachweis von Glycerin wird ein kalter wäßriger Auszug hergestellt, welcher wie bei „Wein“ geprüft bzw. behandelt wird.

Zum Nachweise von Harzen (Schellack usw.) schüttelt H. Röttger 15 g Kaffee in einem größeren Reagensglase zunächst zur Beseitigung des Kaffeeöls mit leicht siedendem Petroläther und filtriert letzteren durch Watte ab. Sodann gibt man die Kaffeebohnen in das Reagenrohr zurück und schüttelt zweimal mit Äther, den man wiederum durch Watte abfiltriert. Bei dem Verdunsten des Äthers in einer Porzellanschale hinterbleibt öfter ein ätherlösliches Harz. Mit Schellack glasierter Kaffee behält bei dieser Behandlung seinen Glanz; man kocht denselben mit absolutem Alkohol auf, filtriert diesen durch Watte, verdunstet ihn in einer kleinen Porzellanschale und erhitzt den Rückstand mit der Gasflamme; der charakteristische Harzgeruch kann nicht unbeachtet bleiben. Zur quantitativen Bestimmung kann man den Rückstand 1 Stunde bei 100° trocknen und wiegen. Abziehen des bei gleicher Behandlung von reinem Kaffee sich ergebenden Rückstandes.

Dextrin bleibt auch bei der Behandlung mit heißem Alkohol an den Bohnen haften; es wird mit etwas warmem Wasser abgezogen und durch Prüfung auf Zucker nach Inversion erkannt.

**13. Künstlich gefärbter Kaffee.** Der Nachweis geschieht entweder auf chemischem oder auf mikrochemischem Wege.

Um Material für die chemische Untersuchung zu gewinnen, möglichst frei von Bohnensubstanz, benutzt man den von Ed. von Raumer<sup>2</sup> erdachten Schüttelapparat. Derselbe besteht aus einem dickwandigen Reagierzylinder von 40—45 mm Durchmesser, in dem ein mit der Reib-

<sup>1</sup> Forschungsber. 1895. 2, 223. — <sup>2</sup> Forschungsber. 1896. 3, 333.

fläche nach innen gewendetes, röhrenförmiges Reibeisenblech sich befindet. Man gibt in den Apparat eine Handvoll Bohnen und schüttelt  $\frac{1}{4}$  Stde. kräftig durch, wobei sich von der Oberfläche ein feines Pulver abreibt; die Bohnen können ausgeschüttet und durch neue ersetzt werden, bis man die nötige Menge Pulver erhalten hat. — Das gewonnene Pulver wird sodann nach den bekannten analytischen Methoden untersucht.

Zum mikroskopischen Nachweise der Farbstoffe werden von der Oberfläche der Bohnen ganz dünne Schnitte der Oberhaut abgetragen; die Schnitte werden mit Wasser auf den Objektträger gebracht; durch Erwärmen wird die Luft aus den Schnitten beseitigt. Mit den mikroskopischen Präparaten sind mikrochemische Reaktionen anzustellen. Näheres siehe bei v. Raumer l. c.

V. Griessmayer<sup>1</sup> verfährt zum Nachweise gefärbten Kaffees wie folgt: Man schüttelt mehrere Bohnen mit Chloroform, — wird dieses blau oder grün gefärbt, so ist Indigo oder eine Mischung von Indigo mit Curcuma da; man setzt nun Salpetersäure zu und erwärmt; wird die Flüssigkeit entfärbt, so ist nur Indigo anwesend; entsteht ein gelber Niederschlag, so ist auch Curcuma dabei. — Eine andere Probe schüttelt man mit Kalilauge; wird diese braun gefärbt, so ist Curcuma 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.

Durch kalkhaltiges Brunnenwasser wird jeder rohe Kaffee grün gefärbt (Viridinsäure).

Mit Eisenocker gefärbter, gebrannter Kaffee wird an der auffallenden violetten Färbung leicht erkannt. Man behandelt die Bohnen 2—3 Minuten mit warmer konz. Salzsäure und prüft die Lösung mit Rhodanammion. Zur quantitativen Bestimmung ermittelt man die Eisenmenge durch Titration in der Asche mit Kaliumpermanganat. Abzug des Eisengehaltes von normalem Kaffee.

Siehe noch G. Morpurgo, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1898. 6, 9.

**14. Beimengung von künstlichen Kaffeebohnen.** Diese sind meist schon makroskopisch leicht erkennbar (Fehlen des Spaltes und der Reste der Samenhaut), sinken in Äther unter usw.; außerdem sind dieselben einer qualitativen chemischen und mikroskopischen Prüfung zu unterziehen.

Literatur über den Kunstkaffee siehe in den deutschen Vereinb. III. 97.

**15. Havariertes Kaffee** wird an einem erhöhten Chlorgehalte des wäßrigen Auszuges erkannt. Nach E. Vinassa<sup>2</sup> hat havariertes Kaffee seine Keimfähigkeit verloren.

**16. Mikroskopische Prüfung.** Zur vorläufigen Untersuchung leistet die Schwimmprobe (Nr. 10) meistens gute Dienste. — Kaffeepulver wird eventuell noch weiter zerkleinert und zunächst in Wasser, dann nach Behandlung mit Quellungs- und Aufhellungsreagentien wie verdünnte Sodalösung, Ammoniak, verdünnte Chlorkalklösung (Rimington, Pharm. Ctrlh. 1881, 93), Chloralhydrat usw. unter dem Mikroskope geprüft.

In reinem Kaffeepulver werden nur die charakteristischen, lückenlos verbundenen, derbwandigen, eigentümlich knotig verdickten Endo-

<sup>1</sup> Die Verfälschung usw. 119. — <sup>2</sup> Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. 9, 192.

*Verf. Z. f. N. u. S.  
N. 2. 9. 1970  
S. 4. 8. 228.*

spermzellen und die zusammengeschrumpften Parenchymzellen der Samenhaut mit den charakteristischen großen spindel- und wetzsteinförmigen, seltener unregelmäßig knorrigten Steinzellen mit den schiefgestellten Poren gefunden. Vergl. S. 709.

Der Nachweis, daß ein Kaffeepulver rein ist, kann somit leicht geführt werden; schwer ist es, manchmal wohl unmöglich, das Fälschungsmaterial zu erkennen.

Die Vereinbarungen für das Deutsche Reich geben folgende kennzeichnende Gewebselemente:

- a) **Feigen:** Weite Milchsaftgefäße, einzellige Haare der Oberhaut, Steinzellen in der Schale der Feigenkerne, Reichtum an Calciumoxalatdrüsen.
  - b) **Zichorie:** Nicht sehr weite, netzig verbundene Milchsaftgefäße mit rauher Oberfläche, weite Netzgefäße, rundliche Parenchymzellen.
  - c) **Rübe:** Große Parenchymzellen, die Voglschen Kristallsandzellen.
  - d) **Getreide und Malz:** Stärkekörner, Haare, Kleberzellen, Oberhautfragmente der Spelzen. Die Unterscheidung von Gerste und Malz ist mit Sicherheit nur an ganzen Körnern durch Nachweis des Keimlings möglich.
  - e) **Eichel:** Teilweise unverändertes Stärkemehl und gerbstoffhaltige, großzellige Gewebe der Keimlappen.
  - f) **Lupinen:** Zelleninhalt frei von Stärke.
  - g) **Cassia occidentalis:** Endospermgewebe mit Chlorzinkjod behandelt, färbt den Zellinhalt citrongelb.
  - h) **Kichererbse:** Palisadenzellen sind oben und unten dickwandig.
  - i) **Sojabohne:** Der Inhalt der Zellen des Keimblatt- und Endospermgewebes ist frei von Stärke und besteht neben Protoplasma aus ziemlich großen Proteinkörnern.
  - k) **Astralagus balticus L.:** Die Trägerzellen haben an den Seitenwänden blätterartige Fortsätze.
  - l) **Dattel:** Oberhaut der Samenschale. Stark verdickte Zellen des Endosperms.
  - m) **Steinnuß:** Zellen des Endosperms stark verdickt, gestreckt.
  - n) **Johannisbrot:** Großzelliges Parenchym mit rötlichgelben Inhaltskörnern, die sich mit KOH violett färben.
  - o) **Erdnuß:** Sägeartig verdickte Zellenwände der Samenschalen; es empfiehlt sich 24stündiges Behandeln in Chloralhydratlösung 5:4.
  - p) **Sakka (geröstetes Kaffeebruchfleisch):** Oberhautfragmente und Parenchym. Tracheiden und schlauchähnliche Bastfasern. Spiralgefäße und Kristallsandzellen. Ausführlicheres siehe in den verschiedenen Handbüchern der Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel.
- Wichtig ist das Vorhandensein einer Sammlung von Vergleichspräparaten!

#### Anhaltspunkte zur Beurteilung.<sup>1</sup>

##### I. Ungebrannter Kaffee.

Guter Kaffee soll gleichmäßig in Farbe und Größe der Bohnen sein und keine Beimischung von schlechten, unreifen, schwarzen, havarierten Bohnen, von Steinen, Holz, Schalen usw. enthalten.

1. Der Wassergehalt unbeschädigten Rohkaffees beträgt etwa 9—14<sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Vergl. S. 710.

Der Aschengehalt beträgt etwa 4<sup>0</sup>/<sub>10</sub> mit höchstens 0.6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Cl.

<sup>1</sup> Nach den Vereinb.

2. Havariertes Kaffee ist stets minderwertig, zuweilen aber noch marktfähig. Havariertes Kaffee muß als solcher deklariert werden.

Kaffee kann auch durch eine unzweckmäßige Art der Ernte und der Erntebereitung, durch Schimmeln, Faulen, Annahme fremdartiger Gerüche usw. verdorben sein; der Grad des Verdorbenseins ist von Fall zu Fall zu beurteilen.

3. Die künstliche Färbung des Kaffees mit gesundheitsschädlichen Farben ist unstatthaft. Die Färbung mit nicht gesundheitsschädlichen Farbstoffen zur Verdeckung von Schäden, zur Vortäuschung einer besseren Sorte ist gleichfalls zu beanstanden.

4. Das Glätten und Polieren des Rohkaffees ist zulässig; nicht zulässig jedoch ist eine Behandlung, durch welche fremdartige Stoffe, z. B. Sägemehl, Farbe in dauernder Berührung mit dem Kaffee verbleiben, oder wodurch der Schein einer besseren Beschaffenheit zum Zwecke der Täuschung erweckt wird.

5. Das Waschen des Kaffees, sofern dadurch eine Auslaugung oder Beschwerung desselben erfolgt;

das Quellen des Kaffees, durch welches eine Vermehrung des Gewichtes und Volumens bedingt und der Anschein einer besseren Beschaffenheit erweckt wird; endlich

die künstliche Fermentation, die ihrem Wesen nach kein Gärungsvorgang ist, sondern aus dem Quellen und Färben des Kaffees, sei es durch Zusatz von Farbe (Fabrikmenado), sei es durch Anrösten (appretierter Kaffee) besteht, ist zu beanstanden.

## II. Gerösteter Kaffee.

Naturrell gerösteter Kaffee soll eine hell- bis kastanienbraune Farbe besitzen, gleichmäßig durchgeröstet sein und angenehm aromatisch riechen.

Der geröstete Kaffee ist ein Erzeugnis, dessen Veredelung indes auf verschiedene Weise (Änderung des Röstverfahrens, geeignete Behandlung mit Konservierungsmitteln) nicht ausgeschlossen ist. Ehe aber derartig veredelte Kaffees im Handel als zulässig erachtet werden können, muß nachgewiesen sein, daß der Zweck der Veredelung erreicht ist und daß dadurch Nachteile in anderer Beziehung für die Verbraucher dieser Erzeugnisse nicht entstehen.<sup>1</sup>

1. Der Zusatz von künstlichen Kaffeebohnen, gebranntem Mais, sog. afrikanischem Nußbohnenkaffee, Lupinensamen von ausgezogenen Kaffeebohnen zu ganzbohnigem geröstetem Kaffee ist als Verfälschung anzusehen. — Überrösteter oder verbrannter Kaffee ist minderwertig oder gar verdorben; verschimmelter Kaffee ist verdorben.

2. Das Färben des gerösteten Kaffees, soweit dieses nicht durch zulässige Konservierungsmittel herbeigeführt wird, sowie ein Kandieren

<sup>1</sup> Beschl. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem., Ber. üb. d. 15. Vers. 1896, 37.

des Kaffees, das nur zu dem Zwecke erfolgte, um eine unzureichende Röstung oder die mindere Qualität des Kaffees zu verdecken, sind zu beanstanden.

3. Das Glasieren des Kaffees mit Rübenzucker, Stärkezucker, reinstem Kapillärsirup (nicht mit Melassesirup), reinem Dextrin, Stärke, Gummi, Eiweiß, Gelatine, feinen Harzen (Schellack usw.) ist, jedoch nur unter der Voraussetzung deutlicher Deklaration, als zulässig zu erachten.

Unter der gleichen Voraussetzung können auch Zusätze von Auszügen aus Feigen, Datteln und anderen zuckerhaltigen Früchten, Kaffeefruchtfleisch und Kakaoschalen gestattet werden.

Der Zusatz von verdichteten Röstprodukten des Kaffees ist nur dann zu beanstanden, wenn dem Kaffee dadurch schlecht riechende und schlecht schmeckende Bestandteile zugeführt werden.

Ein Zusatz tierischer oder pflanzlicher Fette ist nur bei Deklaration nicht zu beanstanden.

Das Schweizer Lebensmittelbuch gestattet nur 1.5% abspülbares, vollständig verseifbares Fett.

Ein Zusatz von Mineralölen, von Glycerin und von Tannin ist nicht gestattet.

4. Der nach den sub 3 als zulässig erachteten Verfahren überzogene Kaffee soll nicht mehr als 3% eines nach dem Verfahren von A. Hilger (oder H. Röttger) abwaschbaren Überzuges enthalten.<sup>1</sup>

5. Als zulässig zu erachten ist noch das Anfeuchten der Bohnen vor dem Rösten zum Zwecke einer gleichmäßigen Röstung, sowie das Waschen des Kaffees vor dem Rösten zwecks Reinigung der Bohnen, sofern hiermit eine Auslaugung der Bohnen nicht verbunden ist. Das Behandeln des Kaffees vor dem Rösten mit Soda- oder Pottaschelösung oder mit Kalkwasser ist zu beanstanden.

6. Der Wassergehalt gerösteten Kaffees soll nicht über 4% betragen;<sup>2</sup> eine absichtliche Erhöhung des Wassergehaltes, mit oder ohne Zusatz von Borax, ist zu beanstanden.

Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt zwischen 4 und 5, selten über 5%; der Gehalt der Asche an Chlor beträgt selten mehr als 0.6%, der an Kieselsäure meist weniger als 0.5%. Der Fettgehalt (Ätherauszug) des Kaffees beträgt 10—13%. Gebrannter Kaffee enthält höchstens 2% Zucker, Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe; der Gehalt an in Zucker überführbaren Stoffen beträgt etwa 20%. An

<sup>1</sup> Die in den deutschen Vereinbarungen aufgestellte Grenze von 4% ist zu hoch; 2.5% wäre völlig genügend. Siehe übrigens auch: E. Orth, Z. U. N. 1905, 9, 137. — <sup>2</sup> 6% ist zu hoch; siehe auch die Schweizer und Österreichischen Vereinbarungen. Normal gebrannter und normal aufbewahrter Kaffee hat selten einen 3% übersteigenden Wassergehalt, wenn nicht schon beim Rösten 4—5% Wasser in dem Kaffee belassen sind.

wasserlöslichen Stoffen enthält der Kaffee 25—33, im Mittel 27<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, auf wasserfreie Substanz bezogen.

Über ptomainhaltigen Kaffee siehe S. Bein, Ztschr. angew. Chem. 1898. 658.

### III. Gebrannter, gemahlener Kaffee.

Dieser muß die gleichen Eigenschaften zeigen wie der ungemahlene Kaffee; bei der mikroskopischen Untersuchung dürfen sich nur die Elemente der Kaffeebohnen nachweisen lassen; auch Schimmelpilze dürfen sich im Kaffeepulver nicht vorfinden.

Das Vermischen des gemahlene Kaffees mit Kaffeersatz, mit Abfallstoffen des Kaffees, gemahlene Kaffee-Ersatzstoffen und mineralischen Substanzen (Erde, Sand, Ocker, Schwespat usw.) ist als Verfälschung anzusehen.

Mischungen von gemahlene Kaffee mit Ersatzstoffen sind als Kaffe-surrogate zu behandeln und zu beurteilen.

Als Kaffeemischung ist nur eine Mischung von mehreren Sorten echten Kaffees (im ganzen oder gemahlene Zustände) zu bezeichnen.

Über Kaffee-Extrakte siehe F. Jean, Rev. Chim. anal. appliq. 1895. 3, 164; Chem.-Ztg. 1895. 19, Rep. 275.

### IV. Kaffee-Ersatzstoffe.

1. Kaffee-Ersatzstoffe sind unter einer ihrer wirklichen Beschaffenheit entsprechenden Bezeichnung, nicht unter Phantasienamen, in den Handel zu bringen.

Bezeichnungen, die an Kaffee erinnern (Kaffeeschrot, echt holländischer Kaffee-Extrakt, Sternmokka usw.) verstoßen gegen das Nahrungsmittelgesetz.

In Verbindung mit Stoffnamen ist die Bezeichnung „Kaffee“ auch für Ersatzstoffe zulässig (Malzkaffee, Zichorienkaffee usw.). Wenn solche Stoffnamen gewählt werden, so sollen sie dem Wesen des bezeichneten Ersatzstoffes entsprechen. Bei Surrogatmischungen soll der Name von dem Hauptbestandteil genommen sein.

2. Kaffee-Ersatzstoffe sind verdorben, wenn sie mit Schimmelpilzen durchsetzt, versauert, verbrannt oder aus verdorbenen Rohstoffen hergestellt sind.

3. Bezüglich des Wassergehaltes lassen sich keine bestimmten Grenzzahlen aufstellen; trockne Surrogate können bis 12, angefeuchtete bis 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> und mehr Wasser enthalten.<sup>1</sup>

Der Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen ist meist hoch; Zichorienkaffee gibt etwa 70, Feigenkaffee 70—80, Getreidekaffee über 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> wasserlösliches Extrakt (auf Trockensubstanz bezogen).

<sup>1</sup> Nach den Schweizer Vereinbarungen soll der Wassergehalt von Surrogaten aus Zichorie 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, aus Feigen 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, aus Getreidekörnern und Eicheln 3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nicht übersteigen.

4. Der Aschengehalt beträgt bei Kaffeesurrogaten aus Wurzeln bis 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, aus Früchten bis 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> (aus Feigen bis 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); der Sandgehalt beträgt bei Produkten aus Wurzeln bis 2.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, aus Früchten bis 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Der Chlor- und Kieselsäuregehalt der Aschen von Zichorien-, Feigen- und Getreide-Zubereitungen ist bedeutend höher als derjenige der Kaffeeasche.

Der Fettgehalt der Kaffee-Ersatzstoffe ist mit Ausnahme der von Ölsamen ein niedriger und beträgt meist 1—3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, viele Surrogate erfahren aber Fettzusätze.

Die Kaffee-Ersatzstoffe enthalten 30—50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zucker und bis 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Zucker überführbare Stoffe.

5. Zusätze wertloser Stoffe (Diffusionsschnitzel, Torf, Lohe, Erde, Ocker usw.) sind als Verfälschungen zu beanstanden, ebenso ein Zusatz von Mineralölen und Glycerin.

Dagegen sind Zusätze von Pflanzenölen, gerbsäurehaltigen Pflanzenstoffen oder Auszügen aus denselben, von geringen Mengen Kochsalz und Alkalikarbonaten, sowie von koffeinhaltigen Pflanzenstoffen oder Auszügen nicht zu beanstanden, sofern durch letztere Zusätze nicht echter Kaffee vorgetäuscht werden soll.

Vergl. die von der freien Vereinigung bayr. Vertr. d. angew. Chemie aufgestellten Grundsätze für die Beurteilung von Kaffee und Kaffeesurrogaten. Forschungsber. 1895. 2, 275; 1896. 3, 338. 351.

Siehe auch H. Trillich: Welche Mindestforderungen sind an Malz für Malzkaffee zu stellen? Z. U. N. 1905. 10, 118.

## 2. Tee.<sup>1</sup>

Unter Tee versteht man die getrockneten Blätter des Teestrauches, *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 Anfange des Frühlings, dann in Zwischenräumen von 6 Wochen. Der Tee der ersten Ernte ist der beste an Farbe und Geschmack. In Indien, auf Java und Ceylon wird vorzugsweise die groß- und dünnblättrige Varietät, *Thea chinensis* var. *assamica* Simse, kultiviert, in China und Japan dagegen die klein- und dünnblättrige Abart des echten Teestrauches.

Die ausgewachsenen Blätter des indischen und Ceylontees sind 10 bis 14 cm lang, 4—5 cm breit, die des chinesischen Tees 4.5—7 cm lang und 2—3 cm breit.

Die Blattknospe trägt die Bezeichnung Pecco (von Peh-hán = Milchhaar) wegen der silberglänzenden Behaarung.

<sup>1</sup> Außer d. auf S. 295 angegebenen Literatur siehe noch: K. W. van Gorkom: Tee. Kolonial Museum. Haarlem 1897.

**Teesorten; ihre Bereitung.** Im Handel unterscheidet man grünen und schwarzen Tee.

Zur Bereitung des grünen Tees 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 Tees bleiben die Blätter 1 bis 2 Tage liegen, wodurch sie welken und ihre Elastizität verlieren, worauf sie gerollt werden können. Diese noch feuchten, gerollten Blätter werden in etwa 2 Zoll dicker Schicht aufgehäuft. Je nach der Temperatur des Raumes tritt nun ein rascher oder langsamer (1—3 Stunden) verlaufender, eigentümlicher Gärungsvorgang (Fermentierung) ein, bei welchem sich das Teearoma entwickelt, eine wesentliche Abnahme des Gerbstoffes stattfindet und die Farbe der Blätter in Gelbbraun übergeht. Sobald dieser Farbumschlag eingetreten ist, wird der Tee getrocknet. — Durch das langsame Abwelken der Blätter wird das Chlorophyll zerstört, die Blätter werden infolgedessen braunschwarz.

Nach A. Schulte im Hofe<sup>1</sup> haben wir es bei der Bereitung des Tees mit zwei enzymatischen Spaltungsprozessen zu tun, deren erster beim Rollen die vorhergebundene Gerbsäure frei macht, während der zweite mit der Entstehung des Teearomas in engstem Zusammenhange steht. Mikroorganismen sind bei der Teefermentierung nicht beteiligt. Auch nach A. W. Nanninga<sup>2</sup> ist bei der Teefermentation kein lebendes Protoplasma, sondern ein Ferment beteiligt, das erst nach dem Absterben der Zelle in Wirksamkeit tritt, aber natürlich hierzu des Wassers bedarf. K. As<sup>3</sup> glaubt den Nachweis erbracht zu haben, daß die Fermentation tatsächlich auf die Wirkung einer Oxydase zurückzuführen ist.

Aus den größeren nicht verwendbaren Blättern, aus den Zweigspitzen und Abfällen wird der Ziegeltee, Backsteintee, Lie-tea (Name von seiner Form), Gunpowder, Schießpulverttee bereitet. Derselbe wird unter Zuhilfenahme von Gummi zu Würfeln gepreßt.

In China unterscheidet man noch den sog. gelben Tee. Der Oolong, im Aussehen dem schwarzen Tee sehr ähnlich, besteht aus den obersten, unentfalteten Blattknospen, welche ohne Fermentierung direkt im Schatten getrocknet werden, während der Blumentee, meist aus den oberen, noch fest zusammengerollten Blättchen bestehend, an der Sonne oder über freiem Feuer getrocknet wird.

Siehe auch: Die Kultur und Gewinnung des Tees auf Ceylon, Java und in China. Von W. A. Tichomirow. — Pharm. Ztschr. für Rußland 1892. 31, 38; Hilgers Vierteljahrsschr. 1892. 7, 426.

Die Güte der Teesorten hängt von dem Alter der Blätter ab; die Bezeichnungen der Sorten entsprechen diesen Umständen und bedeuten weder Orts- noch Lagennamen. Für die Herstellung des Tees werden im allgemeinen nur die Blattknospen und die ersten vier entfalteten

<sup>1</sup> A. Schulte im Hofe: Die Kultur und Fabrikation von Tee in British Indien u. Ceylon usw. Beihefte zum „Tropenpflanzer“ 1901, 2. — <sup>2</sup> Unters. üb. auf Java kultivierte Teesorten VIII. Beilage V z. Jahresber. d. Botan. Gartens in Buitenzorg für das Jahr 1900. Batavia 1901; Z. U. N. 1902. 5, 475. — <sup>3</sup> Bull. College Agric. Tokyo 1901. 4, 255; Z. U. N. 1902. 5, 1169.

Blätter gesammelt; die feinsten Teesorten bilden die Blattknospen und das erste Blatt.

Eine Zusammenstellung über die Sortenbezeichnungen siehe in den deutschen Vereinbarungen III, 47.

Im Jahre 1898/99 kamen in den Welthandel ca. 180 Millionen kg Tee.

**Chemische Zusammensetzung.** Die Teeblätter enthalten außer Wasser: Tein (Koffein), Theophyllin, Spuren von Xanthin, Proteinstoffe, ätherisches Öl, Fett, Chlorophyll, Wachs, Gummi, Dextrine, Gerbsäuren, Rohfaser, stickstofffreie organische Stoffe und Mineralbestandteile.

Die Zusammensetzung ausgewachsener Teeblätter gibt J. König nach etwa 70 Analysen wie folgt an:

Wasser . . . . .	3.9—16.2 %
Stickstoff . . . . .	2.5— 6.0
Koffein . . . . .	0.9— 4.5
Ätherisches Öl . . . . .	0.5— 1.0
Fett, Chlorophyll, Wachs . . . . .	1.3—15.5
Gummi, Dextrine . . . . .	0.5—10.0
Gerbstoff . . . . .	8.1—26.1
Rohfaser . . . . .	9.9—15.7
Asche . . . . .	3.8— 8.4
Wasserlösliche Bestandteile . . . . .	24.0—40.0

Die Zusammensetzung der Teeblätter in verschiedenen Stadien des Wachstums hat O. Kellner untersucht. Landw. Versuchsst. 1886. 33, 370; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. 2, 64.

Siehe auch A. W. Nanninga, Mededeelingen uits Lands Plantentuin 46. Batavia 1901; Z. U. N. 1902. 5, 473.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist nach J. König im Mittel von 12 Analysen:

K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
34.30	10.21	14.82	5.01	5.48	0.72	14.97	7.05	5.04	1.84

Siehe auch: P. van Romburgh u. C. E. F. Lohmann, Z. U. N. 1898. 1, 213; 1899. 2, 290.

Das Tein des Tees ist identisch mit dem Koffein; es ist in Verbindung mit Gerbsäure in den Blättern und zwar in den Epidermiszellen vorhanden und in heißem Wasser löslich (Trübung von kalt gewordenem Tee). Tein kristallisiert aus Wasser in langen weißen Nadeln von seidenartigem Glanz; die Menge desselben im Tee wird sehr verschieden angegeben,<sup>1</sup> was wohl zum größten Teil durch Anwendung wenig exakter

<sup>1</sup> So erhielten P. H. Paul u. A. J. Cownley (Pharm. Journ. and Transactions 1888 [3], 924; Chem.-Ztg. 1888. 12, Rep. 225) aus 28 Sorten Tee 3.22 bis 4.66%, P. Dvorkovitch (Berl. Ber. 1891. 24, 1945) aus 29 Sorten 2.14 bis 3.45%, A. Juckenack u. A. Hilger (Forschungsber. 1897. 3, 152) nur 1.39—2.11% Tein in der Trockensubstanz.

Teinbestimmungsmethoden bedingt ist; außerdem ist ja auch die Zusammensetzung von Pflanzenteilen in hohem Grade von der Kultur der Pflanze, der Erntezeit, dem Alter des Blattes usw. abhängig; junge Teeblätter enthalten mehr Tein als ausgewachsene.

Der Gehalt an Tein gibt keinen Maßstab für die Güte des Tees. — Teeabfälle enthalten oft viel Tein.

Vergl. H. Molisch, Grundr. d. Histochemie, 14. — R. Sachs, Würzburger Arbeiten III. 1, 30. — U. Suzuki, Bull. College Agric. Tokyo 1901. 4, 277. 289; Z. U. N. 1902. 5, 1169. (Die Samen enthalten kein, die übrigen Teile der Pflanze nur wenig Tein.) — A. Nestler, Jahresber. d. Vereinigung Vertr. angew. Botanik 1903. 1, 54; Z. U. N. 1905. 10, 699. (Die ruhenden Teesamen enthalten in der Samenschale nur in den Kotyledonen Tein.)

A. Kossel<sup>1</sup> hat noch ein zweites Alkaloid im Teeextrakte aufgefunden, das Theophyllin  $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$  = Dimethylxanthin, eine dem Theobromin isomere Base.

Ätherisches Öl, Teeöl, der Hauptträger des angenehmen Tee-duftes, ist in grünem Tee bis zu etwa 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, in schwarzem Tee bis zu 0.6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> enthalten; nach H. Molisch<sup>2</sup> ist dasselbe im lebenden Blatte nicht vorhanden, sondern entwickelt sich erst während der Bereitung.

Von besonderer Bedeutung ist im Tee die Gerbsäure, der Hauptsache nach Eichengerbsäure; auch Boheasäure wurde gefunden. Der Gehalt an Gerbsäure nimmt mit dem voranschreitenden Wachstum der Blätter zu. Grüner Tee enthält mehr Gerbstoff, ätherisches Öl und wasserlösliche Bestandteile als schwarzer Tee.

Die Stickstoffsubstanz des Tees besteht größtenteils aus Protein-stoffen (70—80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> des Gesamt-N), zu 16—18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aus Tein und 3—4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> aus Amidverbindungen.

Der Ätherextrakt besteht vorwiegend aus Tein, Wachs und Gerbstoff.

Unter den Aschenbestandteilen ist der Gehalt an Mangan beachtenswert, welcher bis zu 1.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> gefunden wurde.

Zum Zwecke der Bereitung des Teegetränkes werden die Blätter mit siedend heißem Wasser übergossen und einige Minuten „ziehen“ gelassen. Läßt man lange ziehen, so wird der Tee gerbstoffreich und bitter, kocht man den Tee, so verflüchtigt sich das Aroma (ätherisches Öl).

#### Zufällige Beimengungen und Verfälschungen.

Die Tees von Ceylon und Java, sowie die chinesischen gelben Tees werden ohne Zusätze in den Handel gebracht; dagegen soll der schwarze Tee einen Zusatz von duftenden Blumen erhalten, die später wieder abgeseibt werden.

Bei grünem Tee, besonders den feinsten Sorten, werden zur Verpackung bisweilen Blüten von *Osmanthus fragrans* und *Aglaia*

<sup>1</sup> Hoppe-Seylers Ztschr. physiol. Chem. 1889. 13, 298. — <sup>2</sup> Grundriß einer Histochemie der pflanzl. Genußm., 14.

odorata verwendet, jedoch nicht mit dem Tee gemischt. Als Geschmacksverbesserungsmittel werden aber Rosenblätter, die riechenden Samen von Sternanis, die Achänen einer Komposite (Tschucholi), sowie junge Blätter von *Viburnum phlebotrichum Sieboldi et Zuccarini* von den Chinesen angewendet. (Vereinb.)

Havariertes Tee kann Blei enthalten (P. Buttenberg<sup>1</sup>).

Die Verfälschungen des Tees bestehen in:

1. dem Zusatze fremder Blätter; Unterschiebung von Surrogaten.

In China werden hauptsächlich Weidenblätter und die teinfreien Blätter eines sog. wilden Tees und einer Kamelie als Beimischung verwendet; in russischen Tees wurden beobachtet die Blätter von *Epilobium angustifolium* und *hirsutum*, *Ulmus campestris*, *Prunus*; im sog. Warschauer Tee Blätter von *Prunus spinosa*, *Fragaria vesca*, *Fraxinus excelsior*, *Ulmus campestris*, *Sambucus nigra*, *Rosa canina*, *Ribes nigrum* und bereits extrahierte Teeblätter.

Der russische Tee wird hauptsächlich mit dem sog. Koporischen Tee, Iwantee, verfälscht, der wieder mit erschöpften Teeblättern vermischt wird.

Der Koporische Tee besteht hauptsächlich aus den Blättern von *Epilobium angustifolium*, *Spiraea ulmaria* und dem jungen Laub von *Sorbus aucuparia*. Die getrockneten Blätter werden mit heißem Wasser aufgequellt, mit Humus angerieben, getrocknet, mit dünner Zuckerlösung besprengt, nochmals getrocknet und parfümiert.

Böhmischer, kroatischer Tee besteht aus den Blättern von *Lithospermum officinale*.

Bourbonischer Tee, Faam-Tee besteht aus den Blättern der vanilleähnlichen, auf Bäumen schmarotzernden Orchidee, *Angraecum fragrans*, auf Madagaskar und den Maskarenen einheimisch.

Vergl. H. Trilich, Z. U. N. 1899. 2, 348 (Über Faam-Tee). — P. Soltsien (Ztschr. öf. Chem. 1902. 8, 254) berichtet über Verfälschung des Tees mit Teefrüchten.

2. Dem Zusatze von schon gebrauchtem und wieder aufgefärbtem Tee (Rußland, England).

Zum Auffärben werden benutzt: Berlinerblau, Bleichromat, Katechu, Karamel, Kampecheholzabkochung, Indigo, Curcuma, Humus, Graphit usw.

Kaukasischer Tee, Batum- oder Abchasischer Tee ist eine Mischung von erschöpften Teeblättern mit den Blättern von *Vaccinium Arctostaphylos*.<sup>2</sup> — Die sog. Maloomischung besteht aus extrahierten und wieder getrockneten Blättern.

3. Dem Mischen echter aber verschiedenwertiger Teesorten.

4. Der Beimengung unorganischer Stoffe; Beschwerung mit Ton usw.

#### Untersuchung des Tees.

Dieselbe ist im allgemeinen die gleiche wie diejenige des Kaffees.

1. Der Wassergehalt wird durch Trocknen des Tees bei 100° C. bestimmt.

<sup>1</sup> Z. U. N. 1905. 10, 111. — <sup>2</sup> T. F. Hanausek, Chem. Ztg. 1897. 21, 115 (Anatomie der *Vaccinium*blätter).

2. Die Bestimmung der **Asche** gibt Aufschluß über eine eventuelle Beimengung von unorganischen Bestandteilen.

Der in Wasser lösliche Anteil der Asche wird in bekannter Weise bestimmt.

3. **Teinbestimmung.** Wie bei „Kaffee“.

4. **Wäßriger Extrakt. Nachweis extrahierter Ware.** Wie bei „Kaffee“.

Nach W. A. Tichomirow<sup>1</sup> soll nicht extrahierter Tee einer kalt gesättigten Kupferacetatlösung bereits am 2. Tage eine grünblaue, später eine rein grün werdende Färbung erteilen, bereits gebräucher Tee dagegen keine Farbenänderung jener Lösung hervorrufen.

Sowohl die Bestimmung des wäßrigen Extraktes nach den Angaben der Vereinbarungen (Krauch) wie das Verfahren von Tichomirow sind für den Nachweis von bereits extrahiertem Tee wenig zuverlässig.<sup>2</sup>

A. Beythien<sup>3</sup> bringt 3 g feingepulverten Tee auf ein kreisförmig geschnittenes Stück Leinwand von 20 cm Durchmesser, das dann zusammengefaltet und fest zugebunden wird. Das durch ein Bleigewicht mit eingekratzter Nummer beschwerte Säckchen hängt man in ein Gefäß, dessen Wasser in lebhaftem Sieden erhalten wird. Nach 2 Stunden wird das Wasser durch frisches ersetzt und das Auskochen wird wiederholt, bis das Wasser nach 2 Stunden völlig farblos bleibt. Dann hebt man das Säckchen heraus, öffnet, breitet es auf einer Porzellanschale aus und trocknet vorläufig. Endlich bringt man den Inhalt, der sich jetzt leicht quantitativ von der Leinwand entfernen läßt, in ein gewogenes Wägegglas und trocknet bis zum konstanten Gewichte. Von dem Extraktgehalt ist natürlich der Wassergehalt abzuziehen.

Der sicherste Nachweis, ob extrahierter oder nicht extrahierter Tee vorliegt, dürfte durch das Verfahren von A. Nestler<sup>4</sup> zu erbringen sein, das auf dem direkten Nachweise von Tein durch Sublimation beruht.

Ein kleines Blattteilchen von etwa 1 cm Länge wird in einer Reibschale oder zwischen den Fingern verrieben, in Form eines kleinen Häufchens auf die Mitte eines Uhrglases von etwa 8 cm Durchmesser gebracht und mit einem zweiten Uhrglase gleicher Größe bedeckt. Das Ganze bringt man auf ein Drahtnetz über die Flamme eines Bunsenschen Mikrobrenners, deren Spitze ca. 7 cm von dem unteren Uhrglase entfernt ist. Nach 10–15 Minuten zeigen sich an dem oberen Uhrglase, besonders, wenn man auf die Außenseite desselben einen kleinen Wassertropfen gebracht hat, feine Kristallnadeln von Tein, welche nach Be-

<sup>1</sup> Pharm. Ztg. f. Rußland 1890. 20, 449; Chem. Ctrbl. 1890. II, 861. — <sup>2</sup> Vergl. Ed. Hanausek, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892. 6, 100, 231. — <sup>3</sup> A. Beythien, P. Borisch u. J. Deiter, Z. U. N. 1900. 3, 145. — <sup>4</sup> Z. U. N. 1901. 4, 289; 1902. 5, 245; 1903. 6, 408. Siehe auch L. Frank, Z. U. N. 1903. 6, 880. — P. Kley, Chem. Ztg. 1901. 25, 351, 415; Z. U. N. 1902. 5, 84.

*Pharm. Ztg.*  
f. g.

*Pharm. Ztg.*  
f. g.

handlung mit konz. Salzsäure und 3 proz. Goldchloridlösung charakteristische Kristalle bilden. Näheres siehe in der Originalabhandlung.

**5. Bestimmung der Gerbstoffes.** Nach J. M. Eder<sup>1</sup> werden 2 g Tee dreimal mit je 100 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ausgekocht; die heiß filtrierte und vereinigte Lösung wird mit 20—30 ccm einer 4- bis 5 proz. wäßrigen Lösung von kristallisiertem Kupferacetat versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat muß grün sein, sonst ist zu wenig Kupferacetatlösung zugesetzt. Der Niederschlag wird getrocknet, gegläht und nach dem Befeuchten mit Salpetersäure durch wiederholtes Glühen in Kupferoxyd übergeführt, das gewogen wird. 1 g CuO = 1.3061 Tannin.

Will man die Gerbsäure nach der Löwenthalschen Methode bestimmen, so extrahiert man 10 g Tee mit Wasser und füllt auf 1 Liter auf. Von dieser Lösung werden 40 ccm = 0.4 g Tee mit 500 ccm Wasser verdünnt, mit 25 ccm Indigokarminlösung und 25 ccm Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleonlösung titriert.

**6. Nachweis künstlicher Färbung.** Die Anwesenheit metallischer Färbemittel kann durch Prüfung der Asche erkannt werden. Weitere Anhaltspunkte können gewonnen werden bei der mikroskopischen Untersuchung, beim Reiben feuchter Teeblätter auf weißem Papier, durch gelindes Schütteln des Tees auf einem Siebe und Prüfung des Abgeseihten, durch Behandeln des Tees mit verschiedenen Farbstoffe lösenden Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Chloroform usw.). Vergl. bei „Kaffee“.

J. M. Eder weist Kampecheholz und Katechu nach, indem er 2 g Tee mit Wasser aufkocht, das Filtrat mit 3 ccm Bleiacetatlösung versetzt, filtriert und zu diesem Filtrat Silbernitratlösung zusetzt. Bei Gegenwart von Katechu entsteht ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag; reiner Tee gibt nur eine schwach braune Färbung (metall. Silber). — Kampecheholzfarbstoff löst sich zum Teil in Wasser; die wäßrige Lösung gibt mit neutralem Kaliumchromat eine schwärzlichblaue Färbung.

**7. Mikroskopisch-botanische Prüfung.** Für Teeblätter sind charakteristisch der Bau des Blattes und die Beschaffenheit des Blatt-randes, die einzelligen Haare, sowie die zahlreichen Kalkoxalatdrüsen und die eigenartigen Sklereiden des Mesophyllgewebes. Zu beachten ist jedoch, daß sich die Sklereiden in den Blattknospen und den jüngsten Blättern (aus denen die feinsten Teesorten bestehen) nicht oder nur unter dem Hauptnerv finden.

Für die botanisch-mikroskopische Prüfung werden einige Gramme Teeblätter zunächst 6—24 Stdn. in kaltem, dann in lauwarmem Wasser aufgeweicht und auf einer Glasplatte behufs Prüfung mit einer Lupe ausgebreitet. Um die Blätter durchsichtig zu machen, legt man sie 2 Tage in Chloralhydrat (3 : 1 Wasser). Zur Prüfung auf die Sklereiden kann man auch Blattpartien aus der Nähe der Nerven mit Kalilauge

<sup>1</sup> Dingl. Journ. 1878. 229, 81; Ztschr. anal. Chem. 1880. 19, 106.

kochen oder in Chloralhydrat aufhellen, zerquetschen und unter dem Mikroskope betrachten.

Das Teeblatt ist länglich lanzettlich oder verkehrt eiförmig, zugespitzt, mit gesägtem, schwach nach der Unterseite zu geroltem Rande, lederartig, glänzend. Junge Blätter sind auf der Unterseite mit feinen Seidenhaaren überzogen. Die Blätter haben eine starke Hautrippe mit 5—7 fast unter einem rechten Winkel abstehenden Nebenrippen, welche nahe an den Blattrand gehen, dort aber in flachem Bogen miteinander 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, Kristalldrüsen von oxalsaurem Kalk und die charakteristischen Steinzellen, Idioblasten, liegen, große, stark verdickte, knorrig ästige Gebilde, welche das Blatt seiner ganzen Dicke nach durchsetzen.<sup>1</sup>

Die Epidermis des Blattes besteht aus wellig konturierten 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.

Näheres über die Entwicklung der Teeblätter siehe bei: Tschirch und Oesterle, *Anatom. Atlas der Pharmakognosie u. Nahrungsmittelkunde*, Leipzig 1893. — W. A. Tichomirow, *Pharm. Ztg. f. Rußland* 1890, 29, 449; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1890, 5, 444.

#### Beurteilung des Tees.

1. Fremde pflanzliche Beimengungen dürfen nicht vorhanden sein; die Anwesenheit einzelner fremdartiger Bestandteile gibt natürlich keinen Anlaß zu einer Beanstandung.

2. Der Wassergehalt des Tees beträgt 8—12%.

3. Der Gehalt an Mineralbestandteilen soll nicht über 8% und nicht unter 3%, der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem nicht über 1% betragen. Der in Wasser lösliche Teil der Asche muß mindestens 50% der Gesamtasche ausmachen. — Ein hoher Chlornatriumgehalt der Asche deutet auf Havarie. Prüfung auf Blei (in der Asche von 100 g).

4. Der wäßrige Extrakt des grünen Tees betrage mindestens 29%, der des schwarzen Tees mindestens 24%, auf lufttrockne Substanz berechnet; guter Tee enthält 30—40%.

5. Der Teingehalt des Tees soll mindestens 1.0% betragen, der Gerbsäuregehalt bei grünem Tee mindestens 10%, bei schwarzem mindestens 7.5% (Katechu!).

6. Havariertes Tee ist vom Verkehr als Genußmittel auszuschließen (Blei).

<sup>1</sup> Auch die Blätter der verwandten Kamelie enthalten derartige Steinzellen.

Solcher Tee kann nach zollamtlicher Denaturierung (5% Wermutpulver,  $\frac{1}{4}\%$  Terpentinöl, 3% einer Mischung von roher Karbolsäure und Petroleum,  $\frac{5}{10}\%$  gelöschter Kalk oder 125 g Rosmarinöl auf 100 kg Tee) zur Gewinnung von Koffein verwendet werden.

Vergl. die Untersuchung und Beurteilung des Tees nach den Beschlüssen des Vereins schweizer analyt. Chem. (Lebensmittelbuch 131) und nach dem Entwurfe für d. codex alimentarius Austriacus (Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1895. 9, 85).

Über Maté, die getrockneten Blätter von *Ilex paraguayensis*, siehe die deutschen Vereinbarungen III, 62; ferner: Der Paraguaytee von F. W. Neger u. L. Vanino. Stuttgart 1903.

### 3. Kakao, Kakaopräparate.<sup>1</sup>

Die Kakaobohnen sind die Samen des mexikanischen Kakaobaumes, *Theobroma Cacao*, einer Büttneriacee. Der 10—15 m hohe Baum trägt, kultiviert zweimal, wild nur einmal im Jahre, gurkenähnliche, mit 10 Längsrippen versehene, in frischem Zustande orangegelbliche, 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 aufeinander 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.

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 Hülsen getrennt. Schließlich werden die Kerne noch einer Reinigung mittels kleiner Handsiebe unterworfen, um die Keime und schimmeligen Teile zu entfernen.

Siehe auch A. Preyer: Über Kakaofermentation, Tropenpflanzer 1901. 5, 157; Z. U. N. 1902. 5, 82.

In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung der rohen,

<sup>1</sup> Außer der auf S. 295 angegebenen Literatur siehe noch A. Mitscherlich: Der Kakao und die Schokolade. Berlin bei A. Hirschwald 1859. — P. Trojanowsky: Beiträge zur pharmakologischen u. chemischen Kenntnis d. Kakao. Dissert. Dorpat 1875. — P. Zipperer: Die Schokoladefabrikation. Berlin 1901 bei M. Krayn. — W. B. Marshall: Kakao, seine Gewinnung u. Verwendung. Americ. Journ. Pharm. 1904. 76, 55.

zubereiteten Bohnen im Mittel von je 7 Analysen (nach H. Weigmann<sup>1</sup>) angegeben.

	Rohe, ungeschälte Bohnen	Gebrannte, ungeschälte Bohnen	Gebrannte, geschälte Bohnen	Verknetete Masse	Kakaoschalen
Wasser . . . . .	7.93 %	6.79 %	5.58 %	4.16 %	11.73 %
Stickstoffsubstanz . . . . .	14.19	14.13	14.13	13.97	13.95
Theobromin . . . . .	1.49	1.58	1.55	1.56	0.73
Fett . . . . .	45.57	46.19	50.09	53.03	4.66
Stärke . . . . .	5.85	6.06	8.77	9.02	
Sonstige N-freie Extraktivstoffe . . . . .	17.07	18.04	13.91	12.79	43.29
Rohfaser . . . . .	4.78	4.63	3.98	3.40	16.02
Asche . . . . .	4.61	4.16	3.59	3.63	10.71 <sup>2</sup>
In der Trockensubstanz:					
Stickstoffsubstanz . . . . .	15.41	15.56	14.96	14.88	15.79
Theobromin . . . . .	1.62	1.69	1.64	1.66	0.82
Fett . . . . .	49.49	49.56	53.04	56.48	5.26

Das Alkaloid des Kakaos (das dem Koffein nahe verwandte Theobromin)<sup>3</sup> 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 kristallisiert es in rhombischen Prismen. Die Menge desselben wird verschieden angegeben (0.8—2.0 %; Methode der Bestimmung?!). G. Wolfram<sup>4</sup> fand in enthülsten Bohnen 1.34—1.66 % Theobromin.

Siehe auch W. E. Ridenour: Chem. Unters. verschiedener Kakao-Handelsorten. Americ. Journ. of Pharm. 1895. 67, 207.

J. Bell<sup>5</sup> hat neben dem Theobromin noch ein anderes Alkaloid nachgewiesen, das dem Tein sehr ähnlich und wie dieses in Benzol leicht löslich ist. Beide Alkaloide sind sowohl in der Schale wie in dem Kerne vorhanden.

Das Fett der Kakaobohnen, welches durch Auspressen der Kakao-masse gewonnen wird, nennt man Kakaobutter. Rohe ungeschälte Bohnen enthalten 41—48 %, geschälte, gebrannte Bohnen 48—55 % Fett. Über die Eigenschaften des Kakaofettes s. S. 462 u. 464.

Über den Gehalt der Kakaobohnen an Kakaobutter siehe: P. Welmanns, Ztschr. öff. Chem. 1903. 9, 206; Z. U. N. 1904. 7, 248. — S. H. Davies und B. G. Mc Lellan, Journ. Chem. Soc. Ind. 1904. 23, 480; Z. U. N. 1905. 9, 377.

Über die Zusammensetzung der Kakaobutter siehe: J. Klimont, Berl. Ber. 1901. 34, 2636, sowie R. Fritzweiler, Arb. Kaiserl. Ges.-Amt. 1901. 18, 371; Z. U. N. 1902. 5, 1164.

<sup>1</sup> J. König, 1904. II, 1112; siehe ferner H. Bekurts u. C. Hartwich, Arch. d. Pharm. 1892. 230, 589. — H. Bekurts, das. 1893. 231, 687. — H. Thiel, Forschungsber. 1894. 1, 219. — <sup>2</sup> Mit 4.06 % Sand. — <sup>3</sup> Dimethylxanthin = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. — <sup>4</sup> 3. u. 6. Jahresber. der chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege. Dresden 1878, 76. — <sup>5</sup> J. Bell, Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel I, 86.

Die charakteristische Farbe der Kakaobohnen ist durch das **Kakao-rot** 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 vorgeschrittenen Oxydation abhängig; ein Teil bleibt selbst nach Auskochen mit Alkohol und Wasser im Kakao ungelöst zurück.

Nach A. Hilger<sup>1</sup> sind das Theobromin und Koffein, sowie der Farbstoff nicht als solche vorgebildet in den Kakaobohnen vorhanden; sie entstehen beim Rösten der Bohnen aus einem Glykoside, welches durch heißes Wasser, verdünnte Säuren und diastatisches Ferment in Glykose, ein Gemenge von Theobromin und etwas Koffein und Kakaorot gespalten wird.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist nach J. König folgende:

	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl
Bohnen <sup>2</sup>	31.28	1.33	5.07	16.26	0.14	40.46	3.74	1.51	0.85
Schalen <sup>3</sup>	38.06	1.80	14.87	12.65	5.87	12.83	2.64	13.96	1.44

Schwankungen: K<sub>2</sub>O = 23.4—37.3; CaO = 2.9—11.1;  
MgO = 16.0—20.7; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 30.0—49.9%.

Über die Zusammensetzung der Kakaoschalen und deren Asche siehe noch A. Petermann, *Bullet. de la stat. agric. exp. à Gembloux* 1887; Hilgers *Vierteljahrsschr.* 1888. 3, 38.

### Kakaopräparate.<sup>4</sup>

1. **Kakaomasse**; darunter versteht man ein durch Erwärmen und Verreiben aus den gerösteten und enthülsten Kakaobohnen ohne Entnahme von Fett und ohne irgend einen Zusatz hergestelltes und in Formen gebrachtes Produkt. Dasselbe enthält also außer einigen Schalenfragmenten nur die Gewebsteile und Inhaltsstoffe der Kakaosamen.

2. **Kakaopulver**, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao. Alle diese Bezeichnungen sind gleichbedeutend und werden gebraucht für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, nachdem diese durch Auspressen bei gelinder Wärme von einem Teile des ursprünglichen Fettgehaltes befreit und in der Regel einer Behandlung unter Zusatz von Kalium- bzw. Natriumkarbonat oder Ammonium- bzw. Magnesiumkarbonat unterworfen bzw. einem starken Dampfdruck ausgesetzt ist.

<sup>1</sup> Apoth.-Ztg. 1892. 7, 469; vergl. G. Schweitzer, 1898. 43, 380. 389.  
— <sup>2</sup> Mittel von 7 Analysen. — <sup>3</sup> Mittel von 2 Analysen. — <sup>4</sup> Vergl. F. Filsinger, *Forschungsber.* 1895. 2, 255; *Ztschr. öf. Chem.* 1898. 4, 809. — H. Bekurts, *Z. U. N.* 1906. 12, 63.

Über den Fettgehalt von Kakaopulver siehe A. Juckenack u. C. Griebel, Z. U. N. 1905. 10, 41.

Der nach holländischer Methode hergestellte, leicht 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 usw. aufgeschlossenen holländischen Kakao nicht berechtigt; die Masse bleibt nur leichter und gleich-mäßiger im Wasser suspendiert, ohne ein Pulver abzusetzen; die Löslich-keit 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.

Zuweilen werden auch die mechanisch vorbereiteten Bohnen einem hohen Dampfdrucke ausgesetzt; hierdurch soll nicht nur eine bessere Löslichkeit in obigem Sinne, sondern auch eine teilweise Überführung der Nährstoffe in eine löslichere Form bewirkt werden.

Analysen von löslichem Kakao siehe bei A. Belohoubek, Böhmisches pharm. Ztschr. 1888. 7, 311; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. 3, 373.

3. Schokolade; dies ist eine Mischung von Kakaomasse mit Rohr- oder Rübenzucker nebst einem entsprechenden Zusätze von Gewürzen (Vanille, Vanillin, Zimt, Nelken usw.). Manche Schokoladen erhalten außerdem einen Zusatz von Kakaofett (Kakaobutter); Speise- und Dessert-schokoladen bekommen bisweilen Zusätze von Mandeln und Nüssen.

Milchschokolade ist unter Verwendung eines Zusatzes von Milch bzw. Rahm hergestellt.

Über Milchschokolade siehe O. Laxa, Z. U. N. 1904. 7, 471.

Schokoladenmehle sind Mischungen aus Kakaopulver und Zucker.

Fondants sind Schokolade mit außergewöhnlichem Gehalte an Fett (Zusatz von Kakaobutter) und Zucker.

Couvertüren (Überzugsmassen) sind durch Zusatz von Kakaobutter zu Schokolade hergestellte Fabrikate, welche durch diesen Zusatz in der Wärme dünnflüssig sind und zum Überziehen von Konditorwaren dienen.

**Verdaulichkeit des Kakao.** Nach Versuchen von H. Weigmann<sup>1</sup> wurde von der N-Substanz nur 42.0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, vom Fett 94.5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verdaut; von Kohlehydraten ließ sich im Kot nichts mehr nachweisen; nach J. Forster und H. Bruns<sup>2</sup> kommt dem Kakao in den üblichen Mengen genossen eine Ausnutzungsfähigkeit wie den feinen Brotsorten zu. Nach A. Stutzer<sup>3</sup> scheint die Verdaulichkeit durch das Rösten eine schlechtere zu werden,

<sup>1</sup> J. König l. c. II, 244. — <sup>2</sup> Arch. Hyg. 1885. 3, 443. — <sup>3</sup> Ztschr. angew. Chem. 1891. 4, 368. Dasselbst wird auch ein neues Röstverfahren von Salomon besprochen und sehr günstig beurteilt. Vergl. Pharm. Ctrh. 1892. 33, 291. 440; Chem. Ztg. 1892. 16, 1185.

indem verdauliches Eiweiß durch zu hohe Rösttemperatur teilweise unverdaulich wird. Während von rohen Bohnen 23.2, 22.8 und 19.3% der N-Substanz durch künstlichen Magensaft nicht verdaut wurden, blieben von gerösteten Bohnen 39.7 und 40.3% unverdaut. Nach J. Forster<sup>1</sup> wurden bei Versuchen mit „holländischem“ (sog. löslichem) Kakao von der Trockensubstanz 90%, von den N-haltigen Stoffen 80%, dem Fett und den Aschenbestandteilen 100% verdaut.

Die Schokolade ist infolge ihres Gehaltes an Fett, N-Substanzen und Zucker nicht nur ein Genuß-, sondern auch ein Nahrungsmittel.

Um den Nährwert der Schokolade zu erhöhen, macht man auch Zusätze von trockenem Fleischpulver, Pepton, Malz usw.

Durch starke Entfettung wird der Nährwert des Kakaopulvers erheblich vermindert.

Nach F. Hueppe<sup>2</sup> nahm der Nährwert eines bis auf 15% entfetteten Kakaopulvers gegenüber einem 30% enthaltenden Kakaopulver ganz bedeutend ab, nämlich im Verhältnis von 357:254. Nach den Stoffwechselfersuchen von R. O. Neumann<sup>3</sup> erreicht bei alleiniger Kakaozufuhr die Ausnutzbarkeit des Kakao-Eiweißes das Minimum von 45%; bei gemischter Kost wird die Gesamtausnutzbarkeit des Nahrungseiweißes durch Kakaozufuhr herabgesetzt; die Eiweißausnutzung der gemischten Nahrung hängt aber von dem Fettgehalte des Kakaos ab; je mehr Fett dem Kakao entzogen wird, desto mehr sinkt die Eiweißausnutzung.

Über **Eichelkakao** siehe A. Tschirch, Pharm. Ztg. 1887. 32, 190; T. F. Hanausek, Ztschr. f. Nahr. Unters., Hygiene u. Warenk. 1887. 1, 247; H. Michaelis, Pharm. Ztg. 1888. 33, 568. — Über **Somatose-Schokolade**: M. Mansfeld, Z. U. N. 1898. 1, 710; über **Haferkakao**: R. Peters, Pharm. Ctrlh. 1901. 42, 819; über **Schokoladenmehle**: A. Beythien u. H. Hempel, Z. U. N. 1901. 4, 23.

Als **Verfälschungen** des Kakaos und der Kakaopräparate sind anzusehen:

1. Die Beimengung von Mehl oder Stärke aller Art (Eichel, Kastanien usw.); übermäßiger Zusatz von Zucker, auch anderem Zucker als Rohr- bzw. Rübenzucker (unter Zuhilfenahme von Kakaobutter); Ersatz der Vanille oder des Vanillins durch Perubalsam, Tolubalsam, Storax, Benzoe;

2. ein Ersatz des Kakaofettes durch billigere fremde Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs [Rindstalg, Dikafett (von *Mangifera gabonensis*); Kokosfett, Kakaoline (von flüssigen Glyceriden befreites Kokosfett),<sup>4</sup> Nukoine (Gemisch von Palmkern- und Kokosfett),<sup>5</sup> künstliche

<sup>1</sup> Hyg. Rundschau 1900. 10, 305. — <sup>2</sup> Untersuchungen über Kakao mit besonderer Berücksichtigung der holländischen Aufschließungsmethode. Von E. Hueppe, Berlin 1905. — <sup>3</sup> Münch. med. Wochenschr. 1906, 481; Z. U. N. 1906. 12, 101. — <sup>4</sup> K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1900. 13, 104. — Mario Malacarne, Giorn. Farm. Chim. 1902. 51, 347; Z. U. N. 1903. 6, 847. — <sup>5</sup> P. Pollatschek, Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1903. 10, 5; Z. U. N. 1904. 8, 589.

Kakaobutter (durch Kochen von Paraffin und minderwertigem Fett mit Kakaoschalen hergestellt), Sesamöl, Margarine]; übermäßige Entziehung von Fett;

3. Die Beimengung von Kakaoschalen und Kakaokeimen, von mineralischen Bestandteilen (Bolus, Ocker zur Verdeckung größerer Mehlzusätze), wie von sonstigen Farbstoffen (Teerfarbstoffen, Saflor, Sandelholz usw.);

4. Zusatz von Gelatine, Traganth, Dextrin usw. zum Zwecke der Ersparung von Fett und Bindung größerer Wasserzusätze.

Über mit Saccharin gesüßte Diabetiker-, mit Perubalsam aromatisierte Lipanin-Schokolade siehe: Aufrecht, Pharm. Ztg. 1900. 45, 558.

Über zinkhaltige Asche der Schokoladezigarren siehe A. Lam, Chem. Ztg. 1897. 21, 76.

#### Die Untersuchung von Kakao und Kakaopräparaten.<sup>1</sup>

Probeentnahme: Dieselbe hat an verschiedenen Stellen oder von verschiedenen Stücken bzw. aus dem Inhalte verschiedener Gefäße des Vorrates zu erfolgen, damit die entnommene Probe einem guten Durchschnitt entspricht. Die Verpackung geschieht in kleinen Pappschachteln oder Gläsern mit Korkstöpfeln, so daß während des Versandes und der Aufbewahrung weder Wasserverlust eintreten, noch Feuchtigkeit angezogen werden kann.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes.** „5 g der fein gepulverten Probe werden mit 20 g ausgeglühtem Seesande gemischt und bei 100 bis 105° C. getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.“ — Mitwiegen eines leichten Glasstäbchens zum Umrühren ist zweckmäßig.

2. **Bestimmung der Asche und ihrer Alkalinität.** „5 g der Probe werden in einer ausgeglühten und gewogenen Platinschale durch eine mäßig starke Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit heißem Wasser ausgelaugt, das Ganze durch ein möglichst aschefreies Filter oder ein solches von bekanntem Aschengehalte in ein kleines Becherglas filtriert und mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird alsdann in der Platinschale getrocknet und vollständig verascht, bis keine Kohle mehr sichtbar ist. Zu diesem Rückstande gibt man nach dem Erkalten der Schale das erste Filtrat hinzu, dampft auf dem Wasserbade unter Zusatz von kohlensäurehaltigem Wasser ein, setzt gegen Ende des Eindampfens nochmals mit Kohlensäure gesättigtes Wasser hinzu, dampft vollends zur Trockne, erhitzt bis zur Rotglut und wägt nach dem Erkalten. Die Asche wird alsdann mit 100 ccm heißem Wasser ausgezogen und in dem filtrierten Auszuge die Alkalinität (wasserlöslich) durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$  Normalsäure ermittelt.“

Den unlöslichen Anteil der Asche kann man glühen und wägen.

<sup>1</sup> Unter Berücksichtigung der amtlichen Anleitung zur chem. Untersuchung von Kakaowaren vom 22. April 1892. (Ztschr. analyt. Chem. 1903. 42, amtliche Verordnungen u. Erlasse S. 65.) Die amtlichen Vorschriften sind durch „Anführungszeichen“ gekennzeichnet.

Siehe auch A. Fröhner u. H. Lührig, Z. U. N. 1905. 9, 257.  
Über den Nachweis eines Zusatzes von fests Alkalien oder von

### Der Schalen- und Keimgehalt der Kakaoverzeugnisse.

Von Harald Huß - Stockholm.

Der Verfasser erörtert die Herstellung der verschiedenen Kakaoverzeugnisse, untersuchte zahlreiche bei der Schälung und Reinigung der Kakaobohnen in verschiedenen Fabriken gewonnene kernhaltige Fraktionen und wirft auf Grund dieser Untersuchungen die Frage auf, wie viel Schalen bzw. Keime als zulässige, nicht zu umgehende Verunreinigungen in den fertigen Kakaoverzeugnissen betrachtet werden können. Er schlägt vor, bis auf weiteres den Höchstgehalt des Ausgangsmaterials an Schalen und Keimen auf 20% festzusetzen; die Grenzzahlen für die fertigen Kakaoprodukte würden dann folgende sein: Kakaomasse 2%, Schokolade 1%, Kakao 3%. Zur approximativen Bestimmung des Schalen- und Keimgehaltes empfiehlt er ein mikroskopisches Verfahren, das sich auf den Nachweis der in den Schalen und Keimen der Kakaobohnen enthaltenen Schleimzellen gründet. Es wird wie folgt ausgeführt:

Als Reagenzien sind erforderlich: 1. eine Lösung von 1 g Kongorot in 100 g Wasser, 2. eine Lösung von 1 g Brillantblau in 20 g Glycerin und 80 g Wasser, 3. eine Lösung von 0,1 g Sudan III, 50 g Glycerin, 50 g Alkohol (95% ig). Man benutzt große, geschliffene Objektträger nach Hebebrand. Dieselben sind aus massivem Spiegelglase hergestellt und besitzen in der Mitte eine plane Fläche von der Größe eines gewöhnlichen Objektträgers (26 × 76 mm), die von einer eingeschliffenen Rille umgeben ist. Auf einem solchen Objektträger wird 0,01—0,05 g Kakao bzw. Schokolade mit einem Tropfen Sudan-Glycerin zu einer feinen Salbe verrieben. Das Gemisch erhitzt man nachher in der Weise, daß man eine Bunsen-Flamme direkt auf dasselbe richtet. (Für den Fall, daß es nicht gelingt, im Untersuchungsobjekte etwa vorhandene Stärke auf diese Weise zu verkleistern, geschieht dies am besten durch Erhitzen des Gemisches in einem Reagenzglase.) Jetzt wird ein kleiner Tropfen Kongorot zugesetzt. Nachdem dieser etwa 1 Minute eingewirkt hat, fügt man einen oder zwei Tropfen Brillantblau hinzu, mischt gut durch und legt ein erhitztes Deckglas von 0,17 × 26 × 76 mm auf. Die Erhitzung des Deckgläschens bezweckt, das Einschließen von Luftblasen im Präparat zu verhindern. Bei der Durchmusterung des Präparats beobachtet man, daß die Oeltröpfchen rötlichgelb und die Fragmente der sogenannten Silberhaut der Kakaobohne ganz oder teilweise lebhaft rot gefärbt sind. Etwa vorhandene Trockenmilch bzw. Stärkepartikelchen haben eine blaue bis violette Färbung angenommen. Die Schleimzellen des Schalen- und Keimgewebes sind ungefärbt, stark lichtbrechend und deshalb sehr leicht in dem blauen oder violetten Gesichtsfelde von den übrigen, gefärbten Bestandteilen des Untersuchungsobjektes zu unterscheiden. Will man nun den Schalen- bzw. Keimgehalt in einem Kakao oder einer Schokolade quantitativ bestimmen, so geschieht das auf dem Wege der vergleichenden Analyse: Als Vergleichsobjekte hält man immer Gemische aus selbstbereitetem Kakaopulver und wechselnden Prozentsätzen fein gemahlener Schalen- bzw. Keimpulvers vorrätig. Zwecks quantitativer Bestimmung der genannten Beimengungen stellt man ein Präparat von dem zu untersuchenden Objekt und ein anderes von dem Vergleichsmaterial nach der oben beschriebenen Methode dar. Nach der Durchmusterung einer größeren Anzahl solcher Präparate kann man recht bald mit ziemlicher Sicherheit beurteilen, ob die analysierte Ware zu beanstanden ist oder nicht.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht auch den Nachweis staubfein gemahlener Schalen in den Kakaoprodukten.

(Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, S. 94.)

*Prüf:  
Kunstl. I.  
P. 18*

*f. n.*

Siehe auch A. Fröhner u. H. Lührig, Z. U. N. 1905. 9, 257.

Über den Nachweis eines Zusatzes von fixen Alkalien oder von Ammoniak siehe A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1892. 5, 510.

3. **Bestimmung des Fettes.** „5–10 g der wasserfreien Probe werden mit der vierfachen Menge Seesand innig verrieben, in eine doppelte Hülse von Filtrierpapier gebracht und im Soxhletschen Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung, mindestens 10–12 Stdn. lang mit Äther ausgezogen. Sodann wird der Äther abdestilliert, der Rückstand 1 Stde. im Wasserdampftrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.“

Der Ätherextrakt ist auf Geruch und Geschmack zu prüfen. Kakaopräparate aus verdorbenem, havariertem Material liefern einen schlecht riechenden und schmeckenden Ätherextrakt.

Die geringen Mengen Theobromin, welche durch den Äther gelöst werden, bleiben unberücksichtigt. Petroläther soll nicht zur Extraktion verwendet werden, da auch niedrigsiedender Petroläther immer Spuren hochsiedender Bestandteile enthält, welche erst bei 150° flüchtig sind.

Siehe noch: J. Hanus, Z. U. N. 1906. 11, 738 (Fettbest. nach dem Gottlieb-Röschen Verfahren). — Tschaplowitz, Ztschr. anal. Chem. 1906. 45, 231 (rasch ausführbare Fettbestimmung). — J. Wauters (Bull. Assoc. Belge Chim. 1901. 15, 131; Z. U. N. 1902. 5, 84) empfiehlt Tetrachlorkohlenstoff als bestes Extraktionsmittel für Fett aus Schokolade.

4. **Prüfung des Fettes auf Reinheit.** Man stellt sich durch Ausziehen mit reinstem Äther eine größere Menge Fett dar und prüft dies nach bekannten Methoden (Schmelzpunkt, Refraktion, Jodzahl, Verseifungszahl, Baudouinsche Reaktion auf Sesamöl, Halphensche Reaktion usw.). Bei Kakaofett mit hoher Jodzahl ist auch die Säurezahl zu ermitteln (in Kombination mit der Bestimmung der Verseifungszahl) und die Jodzahl in dem, durch Behandlung des Fettes mit zu einem Brei angeriebener Magnesia, entsäuerten Fette zu bestimmen (F. Filsinger).<sup>1</sup> Außerdem werden zur Prüfung des Fettes empfohlen die Björklundsche Ätherprobe,<sup>2</sup> die Filsingersche Alkoholätherprobe,<sup>3</sup> sowie Hagers Anilinprobe.

Die in der amtlichen Anleitung zur chemischen Untersuchung von Kakaowaren angeführten Methoden zur Prüfung des Kakaofettes auf Reinheit (Bestimmung des Brechungsindex, des Schmelzpunktes, der Jodzahl und Verseifungszahl) sind gleich mit den bei „Butter“ beschriebenen und finden sich S. 240. 241. 248. 251. Die Methode der Prüfung auf Sesamöl siehe S. 455.

Reines Kakaofett schmilzt bei 32–34°; Prüfung mindestens 24 Stdn. nach Einfüllung der Kapillare; kalt aufzuheben. Der Brechungsindex liegt bei 40° zwischen 46 und 47.8; die Jodzahl liegt zwischen 34–38 und ist in der Regel 35; die Verseifungszahl beträgt 190–204, meist 194–195. Vergl. S. 462.

Björklunds Probe: „3 g Fett werden mit 6 g Äther in einem verschlossenen Reagensglase auf 18° erwärmt. Bei Gegenwart von Wachs ist die Flüssigkeit getrübt. Ist die Lösung klar, so stellt man das

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1895. 19, 578; Forschungsber. 1895. 2, 421. — <sup>2</sup> Pharm. Ztschr. f. Rußland 1864, 401. — <sup>3</sup> Pharm. Centr. 1878. 19, 452.

## Der Schalen- und Keimgehalt der Kakaoverzeugnisse.

Von Harald Huß - Stockholm.

Der Verfasser erörtert die Herstellung der verschiedenen Kakaoverzeugnisse, untersuchte zahlreiche bei der Schälung und Reinigung der Kakaobohnen in verschiedenen Fabriken gewonnene kernhaltige Fraktionen und wirft auf Grund dieser Untersuchungen die Frage auf, wie viel Schalen bzw. Keime als zulässige, nicht zu umgehende Verunreinigungen in den fertigen Kakaoverzeugnissen betrachtet werden können. Er schlägt vor, bis auf weiteres den Höchstgehalt des Ausgangsmaterials an Schalen und Keimen auf 20% festzusetzen; die Grenzzahlen für die fertigen Kakaoprodukte würden dann folgende sein: Kakaomasse 2%, Schokolade 1%, Kakao 3%. Zur approximativen Bestimmung des Schalen- und Keimgehaltes empfiehlt er ein mikroskopisches Verfahren, das sich auf den Nachweis der in den Schalen und Keimen der Kakaobohnen enthaltenen Schleimzellen gründet. Es wird wie folgt ausgeführt:

Als Reagenzien sind erforderlich: 1. eine Lösung von 1 g Kongorot in 100 g Wasser, 2. eine Lösung von 1 g Brillantblau in 20 g Glycerin und 80 g Wasser, 3. eine Lösung von 0,1 g Sudan III, 50 g Glycerin, 50 g Alkohol (95% ig). Man benutzt große, geschliffene Objektträger nach Hebebrand. Dieselben sind aus massivem Spiegelglase hergestellt und besitzen in der Mitte eine plane Fläche von der Größe eines gewöhnlichen Objektträgers (26 × 76 mm), die von einer eingeschlifften Rille umgeben ist. Auf einem solchen Objektträger wird 0,01—0,05 g Kakao bzw. Schokolade mit einem Tropfen Sudan-Glycerin zu einer feinen Salbe verrieben. Das Gemisch erhitzt man nachher in der Weise, daß man eine Bunsen-Flamme direkt auf dasselbe richtet. (Für den Fall, daß es nicht gelingt, im Untersuchungsobjekte etwa vorhandene Stärke auf diese Weise zu verkleistern, geschieht dies am besten durch Erhitzen des Gemisches in einem Reagenzglase.) Jetzt wird ein kleiner Tropfen Kongorot zugesetzt. Nachdem dieser etwa 1 Minute eingewirkt hat, fügt man einen oder zwei Tropfen Brillantblau hinzu, mischt gut durch und legt ein erhitztes Deckglas von 0,17 × 26 × 76 mm auf. Die Erhitzung des Deckglases bezweckt, das Einschließen von Luftblasen im Präparat zu verhindern. Bei der Durchmusterung des Präparats beobachtet man, daß die Oeltröpfchen rötlichgelb und die Fragmente der sogenannten Silberhaut der Kakaobohne ganz oder teilweise lebhaft rot gefärbt sind. Etwa vorhandene Trockenmilch bzw. Stärkepartikelchen haben eine blaue bis violette Färbung angenommen. Die Schleimzellen des Schalen- und Keimgewebes sind ungefärbt, stark lichtbrechend und deshalb sehr leicht in dem blauen oder violetten Gesichtsfelde von den übrigen, gefärbten Bestandteilen des Untersuchungsobjektes zu unterscheiden. Will man nun den Schalen- bzw. Keimgehalt in einem Kakao oder einer Schokolade quantitativ bestimmen, so geschieht das auf dem Wege der vergleichenden Analyse: Als Vergleichsobjekte hält man immer Gemische aus selbstbereitetem Kakaopulver und wechselnden Prozent-sätzen fein gemahlener Schalen- bzw. Keimpulvers vorrätig. Zwecks quantitativer Bestimmung der genannten Beimengungen stellt man ein Präparat von dem zu untersuchenden Objekt und ein anderes von dem Vergleichsmaterial nach der oben beschriebenen Methode dar. Nach der Durchmusterung einer größeren Anzahl solcher Präparate kann man recht bald mit ziemlicher Sicherheit beurteilen, ob die analysierte Ware zu beanstanden ist oder nicht.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht auch den Nachweis staubfein gemahlener Schalen in den Kakaoprodukten.

(Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1911, S. 94.)

kohlensäurefreiem Wasser nur sehr wenig, in kohlensäurehaltigem Wasser und wässerigen Ammoniaksalzlösungen leichter löslich ist. Die Prüfung auf Alkalikarbonat und fremde, wasserlösliche Salze, die hier mit 2 g Salz angestellt wird, hat im übrigen die gleiche Fassung wie bei *Magnesia usta* erhalten.

*Magnesium sulfuricum*: Wird jetzt als farblose, an trockener Luft kaum verwitternde und an feuchter Luft unverändert bleibende (bisher als kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde) Kristalle beschrieben, die in etwa 0,3 (bisher: in 0,3) Teilen siedendem Wasser löslich sind. Die Angabe der Unlöslichkeit in Weingeist ist weggefallen. Bei der Prüfung auf eine größere Verunreinigung mit Natriumsulfat ist der Ausdruck: „gebrannter Marmor, welchen man mit wenig Wasser hat zerfallen lassen“, durch den weit kürzeren: „Calciumhydroxyd“ ersetzt worden. Ein schwacher Eisengehalt ist jetzt erlaubt (vergl. *Kalium sulfuricum*).

*Magnesium sulfuricum siccum*: Neu ist eine Gehaltsbestimmung, die in einer Bestimmung des Glührückstandes besteht. Da das kristallisierte Magnesiumsulfat, welches bekanntlich 7 Mol. Kristallwasser enthält, bei 100° etwa 5 Mol. = 36,5% verliert, so gestattet das Arzneibuch mit seiner Forderung, daß das getrocknete Magnesiumsulfat beim schwachen Glühen höchstens 30% an Gewicht verlieren darf, die Wiederaufnahme von rund 7% Wasser aus der Luft. Das getrocknete Magnesiumsulfat enthält etwa 2 Mol. Kristallwasser = 23%. Sehr angebracht ist daher die Vorschrift des neuen Arzneibuches, das getrocknete Salz in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

*Mentholum*: Der Schmelzpunkt wird jetzt zu 44° (bisher: 43°) angegeben. Die Angabe des Siedepunktes ist weggefallen, ebenso die Menthen-Identitätsreaktion und die Prüfung auf Thymol. Verlangt wird neuerdings nur, daß sich das Menthol vollkommen trocken anfühlt und beim Pressen zwischen Filtrierpapier auf diesem keine feuchten Stellen zurückläßt.

*Methylsulfonylum*: Nicht geändert.

*Minium*: Die Umsetzung der Mennige mit Salzsäure in Chlor und Bleichlorid hat jetzt durch den Ersatz des Wortes „Niederschlag“ durch „Bleichlorid“ einen klaren Ausdruck gefunden. Die Prüfung mit Salpetersäure und Oxalsäure auf fremde Beimengungen, wie Ziegelmehl etc., welche nach Dieterich wegen der möglichen Bildung von schwerlöslichem Bleioxalat höchst unsichere Resultate lieferte, ist im Sinne eines Vorschlages von P i e s z c z e k („Pharm. Ztg.“ 52, 922) modifiziert worden. Dem genannten Autor zufolge reagiert das bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Mennige gebildete Bleisuperoxyd in Gegenwart von Salpetersäure mit Wasserstoffsuperoxyd glatt unter Bildung von Bleioxyd, Wasser und Sauerstoff. Man trägt die 2,5 g Mennige am besten in das heiße Gemisch aus je 10 ccm Salpetersäure und Wasser, welches sich in einem geräumigen Kölbchen befindet, ein, erhält die Masse etwa eine Minute im Sieden und setzt die 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung

Röhrchen in Wasser von 0° und beobachtet die Zeit, nach welcher eine Trübung eintritt. Bei Gegenwart von Rindstalg tritt bereits vor 10 Min. eine deutliche Trübung ein, während bei reinem Kakaofett erst nach 10—15 Min. eine Trübung zu beobachten ist. Beim Erwärmen auf 18—20° verschwindet die Trübung wieder.“

Filsingers Probe: „2 g des Fettes werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen und mit 6 ccm einer Mischung von 4 Teilen Äther (0.725 spez. Gew.) und 1 Teil Alkohol (0.810 spez. Gew.) geschüttelt und bei Zimmerwärme beiseite gestellt; reine Kakaobutter gibt eine klarbleibende Lösung.“

Hagers Anilinprobe:<sup>1</sup> Man erwärmt 1 g Fett mit 2—8 g Anilin bis zur Lösung und läßt bei 15° C. 1 Stunde, bei 17—20° C. 1½—2 Stunden stehen. Reines Kakaofett schwimmt als flüssige Schicht auf dem Anilin; Talg, Stearin, Paraffin setzen sich als körnige oder schollige Partikeln in der Ölschicht ab und bleiben bei gelindem Umschwenken an der oberen Wandung hängen. Bei Wachs und viel Paraffin erstarrt die Fettschicht; war viel Stearinsäure zugegen, so findet überhaupt keine Trennung in zwei Schichten statt; bei reinem Kakaofett erstarrt die Ölschicht erst nach vielen Stunden.

Vergl. noch: F. Filsinger, Correspondenzbl. d. Verb. deutscher Schokoladefabr. 1889. 10, Nr. 5. — De Negri u. Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 569. — A. Strohl, das. 1896. 35, 166. — H. Bekurts, Apoth.-Ztg. 1896. 11, 367. — J. Wauters, Bull. Assoc. Belge Chim. 1901. 15, 131; Chem.-Ztg. 1901. 25, 266 (Nachweis von Kokosbutter in Kakaobutter). — G. Posetto, Giorn. Farm. chim. 1901. 51, 241; Z. U. N. 1902. 5, 83 (Nachweis von Sesamöl).

##### 5. Bestimmung des Theobromins und Koffeins.

Das Koffein, das nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, kann bei der Bestimmung des Theobromingehaltes in der Regel vernachlässigt werden.

a) Verfahren nach A. Hilger und A. Eminger.<sup>2</sup> 10 g Kakao-pulver werden in einem Glaskolben mit 150 g Petroläther übergossen und unter Verschluss und öfterem Umschütteln etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird der Petroläther vom Rückstande getrennt<sup>3</sup> und dieser getrocknet. Der Rückstand wird mit 100 ccm 3—4 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler  $\frac{3}{4}$  Stdn. gekocht.<sup>4</sup> Dann wird der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas gespült und in der Siedehitze mit in Wasser aufgeschlemmtem Baryumhydroxyd genau neutralisiert (die Neutralisation kann so genau geschehen, daß ein Einleiten von Kohlensäure unnötig ist). Die neutralisierte Masse wird dann in einer Schale, deren Boden mit gewaschenem Quarzsand beschickt ist, abgedampft und der Rückstand in einem geeigneten Extraktionsapparate mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen (Theobromin + Koffein).

<sup>1</sup> Pharm. Ctrlh. 1878. 19, 451. — <sup>2</sup> Forschungsber. 1894. 1, 292; 1896. 3, 275. — <sup>3</sup> Das ausgezogene Fett enthält kein Koffein. — <sup>4</sup> Bis die Bildung des Kakaorotes (Änderung der Farbe) zu Tage tritt.

Zur getrennten Bestimmung von Theobromin und Koffein wird der Verdunstungsrückstand des Chloroforms hierauf mit 100 g Tetrachlorkohlenstoff, dem Lösungsmittel für Fett und Koffein, bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln eine Stunde stehen gelassen. Die filtrierte Lösung wird durch Destillation oder Abdunsten vom Tetrachlorkohlenstoff befreit, der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wäßrige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen (Koffein). — Das Theobromin, welches sich noch im Kolben ungelöst befindet, sowie das Filter, durch welches filtriert wurde, werden ebenfalls mit Wasser wiederholt ausgekocht, dieses verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet, und so das Theobromin frei von allen Beimengungen erhalten.

Verf. erhielten aus 18 verschiedenen Kakaobohnensorten 0.88—2.34% Theobromin.

b) Nach H. Bekurts und J. Fromme<sup>1</sup> werden zur Bestimmung des Theobromins einschließlich des Koffeins 6 g gepulverter Kakao bezw. 12 g Schokolade mit 200 g einer Mischung von 197 g Wasser und 3 g verdünnter Schwefelsäure in einem tarierten Literkolben am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht. Hierauf fügt man weitere 400 g Wasser und 8 g damit verriebener Magnesia hinzu und kocht noch eine Stunde. Nach dem Erkalten wird das verdunstete Wasser genau ergänzt. Man läßt darauf kurze Zeit absitzen und filtriert 500 g, entsprechend 5 g Kakao bezw. 10 g Schokolade, ab und verdunstet das Filtrat für sich oder in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, zur Trockne.

Sofern das Filtrat ohne Quarzsand verdunstet wurde, wird der Rückstand mit einigen Tropfen Wasser verrieben, mit 10 ccm Wasser in einen Schüttelzylinder gebracht und achtmal mit je 50 ccm heißem Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird durch ein trocknes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert, das Filtrat durch Destillation vom Chloroform befreit, der Rückstand (= Theobromin + Koffein) bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Man kann auch den Rückstand mit etwas Wasser verreiben und mit 25 ccm Wasser in einem geeigneten Perforator auf Chloroform schichten und mit letzterem 6—10 Stdn. perforieren.

Ist das Filtrat mit Quarzsand eingedunstet, so verfährt man weiter wie bei a) angegeben.

Der Theobromingehalt von Schokolade ist natürlich durch den Zusatz von Zucker usw. entsprechend erniedrigt.

Die deutschen Vereinbarungen empfehlen außer vorstehender Methode auch die Methoden von H. Bekurts, Arch. d. Pharm. 1893. 231, 687, sowie von W. E. Kunze, Ztschr. anal. Chem. 1894. 33, 1.

<sup>1</sup> Apoth.-Ztg. 1903. 18, 593; Bekurts Jahresber. 1903. 13, 130 u. Apoth.-Ztg. 1904. 19, 85; Z. U. N. 1905. 9, 377. Siehe auch J. Katz, Apoth.-Ztg. 1903. 18, 683.

Vergl. ferner G. Wolfram, Jahresb. der Zentralstelle für Gesundheitspflege, Dresden 1878. 18; Ztschr. anal. Chem. 1879. 18, 346. — H. Weigmann, in J. König, Die menschl. Nahr- u. Genußm. I, 1019. — L. Legler, Jahresb. d. königl. Zentralst. f. Gesundheitspfl. Dresden 1882. — P. Zipperer, Preisschrift über Kakao u. dessen Präparate. — Diesing, Dissert. Erlangen 1890. — P. Stüss, Ztschr. anal. Chem. 1893. 32, 57. — J. Thiel, Forschungsber. 1894. 1, 108. — P. Welmans, Pharm. Zig. 1902. 47, 858; Z. U. N. 1903. 6, 844. — J. Dekker: Üb. einige Bestandteile des Kakaos u. ihre Bestimmung, Amsterdam bei D. J. H. de Bussy 1902; Z. U. N. 1903. 6, 842; Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1902. 40, 436 u. f., sowie 527 u. f. — H. Welfers-Bettink, Pharmac. Weekbl. 1903, Nr. 1.

#### 6. Bestimmung der Stickstoffverbindungen.

Dieselbe geschieht in 1–2 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode. Siehe S. 108. Vorlage von 25–30 ccm  $\frac{1}{10}$  Norm.  $H_2SO_4$ . Durch Multiplikation der gefundenen Menge N mit 6.25 erhält man die Menge der vorhandenen Stickstoffverbindungen, als Protein angesehen.

Zur Ermittlung des Eiweißstickstoffes ist der Theobrominstickstoff abzuziehen.

**7. Nachweis und Bestimmung der Stärke.** Der Nachweis fremder Stärke hat zunächst mikroskopisch zu erfolgen (Vorsicht, Gewürzstärke, Vergleichspräparate!).

„Zur Bestimmung ihrer Menge werden 5–10 g der feingepulverten Probe, welche durch Äther von Fett und durch verdünnten Branntwein (25%) von Zucker befreit ist, in einem bedeckten Fläschchen oder noch besser in einem bedeckten Zinnbecher von 150–200 ccm Rauminhalt mit 100 ccm Wasser gemengt und in einem Soxhletschen Dampftopfe 3–4 Stdn. lang bei 3 Atmosphären Druck erhitzt. In Ermangelung eines Dampftopfes kann man sich auch der Reischauer-Lintnerschen Druckfläschchen bedienen, welche 8 Stunden bei 108–110° C. im Glycerinbade erhitzt werden.

Der Inhalt des Bechers oder Fläschchens wird sodann noch heiß durch einen mit Asbest gefüllten Trichter filtriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Der Rückstand darf unter dem Mikroskope keine Stärkereaktion mehr geben. Das Filtrat wird auf etwa 200 ccm ergänzt und mit 20 ccm einer Salzsäure von 1.125 spez. Gew. 3 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Darauf wird rasch abgekühlt und mit soviel Natronlauge versetzt, daß die Flüssigkeit noch eben schwach sauer reagiert, dann auf 500 ccm aufgefüllt und in dieser Lösung, wenn nötig, nach dem Filtrieren die entstandene Glykose nach dem Verfahren von Allihn bestimmt. Die gefundene Glykosemenge, mit 0.9 vervielfältigt, gibt die entsprechende Menge Stärke.

Will man die Glykose maßanalytisch nach Soxhlet bestimmen, so ist die Zuckerlösung auf eine geringe Raummenge einzuengen.“

Vergl. auch S. 473.

Der Stärkegehalt verschiedener Kakaosorten ist sehr schwankend; er beträgt bis 17% (C. Hartwich<sup>1</sup>).

Über die Ermittlung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao siehe: R. Peters, Pharm. Ctrrh. 1901. 42, 819; Z. U. N. 1902. 5, 1168. — A. Goske, Ztschr. öff. Chem. 1902. 8, 22; Z. U. N. 1902. 5, 1168 (Ausschleudern d. Stärke). — R. Peters, Pharm. Ctrrh. 1902. 43, 324; Z. U. N. 1903. 6, 468.

**8. Bestimmung der Rohfaser.** „3 g der entfetteten Probe werden in einer Porzellanschale, welche bis zu einer im Innern angebrachten kreisförmigen Marke 200 ccm Flüssigkeit faßt, mit 200 ccm 1 $\frac{1}{4}$ proz. Schwefelsäure (von einer Lösung, welche 50 g konz. Schwefelsäure im Liter enthält, nimmt man 50 ccm und setzt 150 ccm Wasser hinzu) genau  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, sofort durch ein dünnes Asbestfilter filtriert und mit heißem Wasser hinreichend ausgewaschen. Darauf spült man das Filter samt Inhalt in die Schale zurück, gibt 50 ccm Kalilauge hinzu, welche 50 g Kalihydrat im Liter enthält, füllt bis zur Marke der Schale mit Wasser auf, kocht wiederum genau  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers, filtriert durch ein neues Asbestfilter oder durch einen größeren Gooch'schen Tiegel und wäscht mit einer reichlichen Menge kochenden Wassers und darauf nach Entfernung des Filtrates aus der Saugflasche je zwei- bis dreimal mit Alkohol und Äther nach. Das alsdann sehr bald lufttrockne Filter nebst Inhalt hebt man mittels eines Platinspatels ab und bringt es in eine ausgeglühte Platinschale. Die dem Trichter oder der Filterplatte etwa noch anhaftenden Teilchen des Filterinhaltes bringt man mit einem Gummivischer gleichfalls in die Platinschale. Diese wird 1 Stunde bei 100—105° getrocknet und zum Erkalten unter eine Glasglocke gestellt. Sodann wird sie so schnell wie möglich gewogen, darauf kräftig geglüht, bis kein Aufleuchten von verbrennenden Rohfaserteilchen mehr stattfindet, und nach dem Erkalten unter der Glasglocke wiederum schnell gewogen. Der Unterschied zwischen der 1. und 2. Wägung ergibt die Menge der in 3 g der Probe vorhandenen Rohfaser.

Die auf diese Weise erhaltene Rohfaser enthält noch N-Verbindungen (entsprechend 0.1—0.4% N), die jedoch in der Regel nicht berücksichtigt zu werden pflegen. Sollen sie berücksichtigt werden, so ermittelt man in einem gleich behandelten Teile der Probe nach dem zweiten Filtrieren den N durch Verbrennen nach Kjeldahl, vervielfältigt die Menge des N mit 6.25 und bringt die hiernach sich ergebende Menge von der Menge der Rohfaser in Abzug.

Sehr stärkereiche Stoffe werden zweckmäßig vor dem Kochen mit der Säure und dem Alkali behufs Lösung der Stärke mit Malzaufguß behandelt.“

Vergl. auch die Methode von J. König, Z. U. N. 1898. 1, 3; ferner siehe F. Filsinger, Ztschr. öff. Chem. 1900. 6, 223. 471 (Rohfasergehalt: 2.81 bis 5.37%). — P. Welmanns, das. 1901. 7, 491. — W. Ludwig, Z. U. N. 1906. 12, 153. — H. Matthes u. F. Müller, das. 1906. 12, 159.

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1888. 12, 375.

## 9. Bestimmung des Zuckers.

a) Gewichtsanalytisch. Man entfettet zunächst eine abgewogene Menge Kakao oder Schokolade mit Äther, extrahiert dann den Zucker bei Zimmertemperatur mit verd. Alkohol, verdampft diesen, wiegt den Rückstand, löst in Wasser und verdünnt so, daß man eine 1proz. Zuckerslösung erhält. Einen Teil dieser Lösung entfärbt man mit Bleiessig, entbleit, invertiert nach der Zollinversionsmethode (S. 404) und bestimmt den Invertzucker.

Siehe auch die Anleitung zur Ermittlung des Zuckergehaltes in zuckerhaltigen Waren, Anlage E des Zuckersteuergesetzes, S. 411 bezw. 414 dieses Buches.

b) Polarimetrisch. 13.024 g Schokolade (= das halbe Normalgewicht für den Polarisationsapparat Soleil-Ventzke oder den Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch) — bei Benutzung eines anderen Apparates mit Zuckerskala ist das diesem Apparate entsprechende Halbnormalgewicht zu nehmen — werden abgewogen, mit Alkohol angefeuchtet (zur Erleichterung der Benetzung mit Wasser), mit 30 ccm Wasser übergossen und 10—15 Min.<sup>2</sup> auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird heiß in ein 110 ccm-Kölbchen filtriert (das Filtrat darf trüb sein), und der Rückstand mit heißem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat etwa 100 ccm beträgt.

Stärkehaltige Präparate dürfen nur in der Kälte bezw. nur mit höchstens 50° C. warmem Wasser ausgezogen werden.

Nun setzt man zur Klärung 5 ccm Bleiessig zu, läßt  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen, gibt noch einige Tropfen Alaunlösung sowie feuchtes Tonerdehydrat hinzu, füllt mit Wasser auf 110 ccm auf, schüttelt durch und filtriert. Das klare Filtrat wird im 220 mm-Rohr polarisiert und das Resultat verdoppelt (weil Halbnormallösung vorlag). F. Rathgen<sup>1</sup> (Wilds Zuckerskala!).

Um die bei vorstehender Methode durch Vernachlässigung des Volumens der Kakaomasse und des Bleiessigniederschlages bedingten Fehler zu umgehen, zieht R. Woy<sup>2</sup> das rechnerisch aus der Polarisation in zwei Verdünnungen ermittelte Volum des Niederschlages in Betracht. 13.024 g geraspelter Schokolade werden in je einem 100 ccm-Kölbchen und einem 200 ccm-Kölbchen mit Alkohol befeuchtet, mit heißem Wasser (bei stärkehaltiger Schokolade nicht über 50° C.) übergossen, kräftig geschüttelt und  $\frac{1}{4}$  ccm Bleiessig zugefügt. Nach dem Erkalten wird bis zu den Marken aufgefüllt, geschüttelt und filtriert; die Filtrate polarisiert man im 200 mm-Rohre.

Berechnung: Bezeichnet man mit

$a$  = die Polarisation des Filtrates aus dem 100 ccm-Kölbchen,

$b$  = die Polarisation des Filtrates aus dem 200 ccm-Kölbchen,

$x$  = das in beiden Kölbchen gleiche Volumen des Niederschlages, (unter dieser Zeit + kleinförmig + nicht flüssig)

<sup>1</sup> Ztschr. anal. Chem. 1888. 27, 444. — <sup>2</sup> Ztschr. öf. Chem. 1898. 4, 224.

*Wirkungsfähigkeit  
Körnung!*

*Beispielrechnung  
S. 78*

*Frage nach  
Flüssigkeit*

so ist die im halben Normalgewichte enthaltene Zuckermenge im 100 ccm-Kölbchen gelöst in  $(100 - x)$  ccm, im 200 ccm-Kölbchen in  $(200 - x)$  ccm. Zu vollen 100 ccm gelöst würde erstere  $\frac{a(100-x)}{100}$  und letztere  $\frac{b(200-x)}{100}$  polarisieren. Beide Polarisationen müssen dann gleich sein, also  $a(100-x) = b(200-x)$ . Vergl. S. 203.

Beispiel: Die Polarisation im Soleil-Ventzke im 100 ccm-Kölbchen betrage  $26.9^\circ$ , im 200 ccm-Kölbchen  $13.0^\circ$ . Aus  $26.9(100-x) = 13(200-x)$  ergibt sich  $2690 - 26.9x = 2600 - 13x$  oder  $90 = 13.9x$  oder  $x$  (das Volum des Niederschlages) =  $6.47$  ccm. Wir haben also  $100 - 6.47$  oder  $93.53$  ccm und diese polarisieren  $\frac{93.53 \times 26.9}{100} = 25.16^\circ$ ; die Schokolade enthielt also  $25.16 \times 2 = 50.32\%$  Zucker.

Beim Wildschen Apparate werden 10 g Substanz in 100 bzw. 200 ccm gelöst; bei Beobachtung im 200 mm-Rohre werden dann direkt Zuckerprocente abgelesen. — Betrag die Polarisation der Flüssigkeit im 100 ccm-Kölbchen = 58, die des 200 ccm-Kölbchens = 28.5, so ist  $58(100-x) = 28.5(200-x)$  und  $x = 3.39$ . Man hat also  $100 - 3.39 = 96.61$  ccm, welche  $56.03^\circ$  polarisieren, d. h. die Schokolade enthält  $56.03\%$  Zucker.

Siehe noch: P. Welmans, Pharm. Ztg. 1898. 43, 846. — A. Leys, Journ. Pharm. et Chim. 1902. [6] 16, 471; Z. U. N. 1903. 6, 846 (ein Verfahren, das dem von R. Woy im Prinzip gleich ist). — A. Steinmann, Ztschr. öf. Chem. 1903. 9, 239, 261. — P. Welmans, das. 1903. 9, 93, 115; Z. U. N. 1904. 7, 246. — R. Woy, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1903. 41, 27; Z. U. N. 1904. 7, 245. — A. Steinmann, das. 1903. 41, 65; Z. U. N. 1904. 7, 245.

10. Nachweis von Gelatine, Tragant und Dextrin. Zum Nachweise von Gelatine werden nach P. Onfroy<sup>1</sup> 5 g Schokolade in 50 ccm siedendem Wasser verteilt und der Flüssigkeit 5 ccm einer 10 proz. Bleizuckerlösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von Gelatine gibt das Filtrat mit konz. Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag. — Auch eine Stickstoffbestimmung gibt über einen Gelatinezusatz Aufschluß. Ist bei hohem Wassergehalt ein hoher N-Gehalt vorhanden (über  $15-16\%$ ), so ist ein Leimzusatz erwiesen, wenn nicht irgend ein N-haltiges Nährpräparat zugesetzt wurde.

Zum Nachweise von Tragant werden nach P. Welmans<sup>2</sup> 5 g entfetteter Kakao oder Schokolade mit verdünnter (1 + 3) Schwefelsäure zu einem dicken Brei zerrieben, dann mit 5 Tropfen Jodkaliumlösung vermischt, Glycerin zugesetzt und das Gemenge bei 160 facher Vergrößerung mikroskopisch untersucht. — Zu beachten ist, daß der Zusatz von Tragant stets nur gering (bis  $2\%$ ) sein kann und daß die Stärkekörner desselben zum Teil denen des Kakao in Form und Größe sehr ähnlich sind, während andere die Größe der Kartoffel- und Getreidestärke haben. (Also Vorsicht! Vergleichspräparate!)

F. Filsinger<sup>3</sup> reibt 10–20 g völlig entfetteter Schokolade mit Wasser an, spült in einen 100 ccm-Zylinder und überläßt zur Quellung 24 Stdn. der Ruhe. Sodann wird vom Bodensatz abgegossen und dieser mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Bei dem Durchmustern des so be-

<sup>1</sup> Journ. Pharm. Chim. 1898. [6] 8, 7; Z. U. N. 1899. 2, 288. — <sup>2</sup> Ztschr. öf. Chem. 1900. 6, 478. — <sup>3</sup> Ztschr. öf. Chem. 1903. 9, 9.

90:13,9 = 647

J. K. I.  
P. 1. 2. 98.

+ Handl. (wie in d. Vorlesung)

handelnden Rückstandes mit einer starken Lupe treten die Tragantteilchen als farblose, schwach getrübe, sagoähnliche Kügelchen auf, welche weder chemisch noch mikroskopisch bemerkenswerte Eigenschaften zeigen und an der Luft zu kleinen, gelblich gefärbten Schüppchen eintrocknen. — Traganthaltiges Kakaopulver hat meist einen geringeren Gehalt an Fett und größere Mengen Feuchtigkeit.

Dextrin wird nachgewiesen durch Vermischen von 100 ccm des wäßrigen Extraktes mit der vierfachen Menge 96 proz. Alkohol.

P. Welmans<sup>1</sup> schüttelt 5 g Kakao oder 10 g Schokolade 2 Minuten im Scheidetrichter mit 100 ccm mit Wasser gesättigtem Äther, gibt dann 100 ccm mit Äther gesättigtes Wasser hinzu, schüttelt noch 1 Minute, bis eine Emulsion entstanden ist, und läßt dann stehen, bis sich die Schichten getrennt haben (12—24 Std.). Die Ätherschicht wird zur Bestimmung des Fettes, die wäßrige Lösung zur Bestimmung des wäßrigen Extraktes, des Zuckers und zur Anstellung obiger Reaktion verwendet.

Da Bleiessig die Dextrine nicht aus neutraler, wohl aber aus ammoniakalischer Lösung fällt, kann man durch Polarisierung der wäßrigen Lösung vor und nach dem Zusatze von Ammoniak den Gehalt an Dextrin + Zucker (a) und an Zucker (b) bestimmen.  $\frac{a-b}{2}$  gibt den annähernden Gehalt an Dextrin an, da Handelsdextrine meist das doppelte Drehungsvermögen des Zuckers zeigen.

Dextrin kann auch nach bekannter Methode (zweistündige Inversion und Bestimmung des gebildeten Zuckers) quantitativ bestimmt werden.

**11. Mikroskopische Prüfung.** Dieselbe hat vor allem Rücksicht zu nehmen auf die Anwesenheit von Kakaoschalen und fremden Stärkesorten, ferner auf die Beimengung von zerriebenen Hasel-, Erd- und Kokosnüssen, von Mandeln, Saflor usw. Eine Entfettung der Proben mit Äther-Alkohol vor der mikroskopischen Prüfung ist zweckmäßig.

Die Schalen erkennt man, wenn dieselben nicht zu fein zermahlen sind, an der großzelligen Oberhaut und an den kleinen, verdickten, porenfreien, unverholzten Zellen aus der inneren Fläche der Samenschale. Das Auffinden von Spiralgefäßen allein genügt nicht (wenn dieselben nicht in großer Menge vorhanden sind), da auch die Kotyledonen Spiralgefäße besitzen.

Für den mikroskopischen Nachweis von Schalen in Kakao und Schokolade kocht B. Fischer (Jahresber. d. städt. Unters.-Amt. Breslau 1902, 37; Z. U. N. 1903. 6, 844) 3—5 g entfetteter Substanz mit salzsäurehaltigem Wasser und filtriert; den Filtrückstand kocht er mit 5 proz. Natronlauge und filtriert wieder. Das Dekantier-Verfahren ist nicht mehr zweckmäßig, da infolge der heutigen feinen Mahlung der Schalen zu viel verloren geht. Neuerdings werden indessen die Schalen so fein gemahlen, daß die morphologischen Eigenschaften oft nur schwer mehr zu erkennen sind.

Im Kakaomehl dürfen keine anderen Formelemente gefunden werden, als die mit Stärke, Fett und Eiweiß oder mit violetterm Pigment erfüllten Zellen der Keimblätter, Teile der Samenhaut mit den charakteristischen keulenförmigen Haaren und vereinzelte Gefäßbündelfragmente.

<sup>1</sup> Ztschr. öff. Chem. 1900. 6, 304.

Selbstverständlich ist auf die Gewebsfragmente beigemischter Gewürze Rücksicht zu nehmen.

Bei der Prüfung auf fremde Stärke ist ebenfalls auf die Stärke verschiedener Gewürze, welche den Kakaopräparaten beigemischt sind, zu achten. Die Stärkekörner fast aller Mehlartern sind größer, als die des Kakao; am ähnlichsten ist noch die Eichelstärke.

Zum Nachweise von Hasel-, Erd- usw. Nüssen sucht man am besten nach Fragmenten der Samenhaut.

Über den Nachweis von Sandelholz im Kakao siehe: Riechelmann u. Leuscher, Ztschr. öff. Chem. 1902. 8, 203; Z. U. N. 1903. 6, 467.

Siehe auch: A. Tschirch u. O. Oesterle, Anatom. Atlas der Pharmakognosie u. Nahrungsmittelkunde, 24. — J. Möller, Mikroskopie der Nahr- u. Genußm. usw.

Über den quantitativen Nachweis von Kakaoschalen siehe: F. Filsinger, Ztschr. öff. Chem. 1899. 5, 27, 391. — P. Welmans, das. 1899. 5, 479 und 1901. 7, 491. (Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Schalen können geben die Erhöhung der Asche, der Jod- und Säurezahl des Fettes, der in kaltem Wasser löslichen Substanz, der Furfurohzahl, die Erniedrigung des N-Gehaltes.) — J. Dekker, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1902. 40, 436, 441, 451, 463; Z. U. N. 1903. 6, 842 (Ermittlung des Schalengehaltes auf Grund einer Bestimmung der Pentosane). — R. Jaeger, Z. U. N. 1905. 10, 761 und E. Unger, Inaug.-Diss. München 1904 (Bewertung von Kakao nach der Furfurohzahl). — H. Lührig, Z. U. N. 1905. 9, 263 und Ber. d. chem. Unters.-Amt. Chemnitz 1905, 42; Z. U. N. 1906. 11, 744 (Zur Kenntnis der Kakaoschalen. Kakaobeurteilung). — H. Lührig u. A. Segin, Z. U. N. 1906. 12, 161 (Pentosengehalt der Kakaobohnen).

#### Anhaltspunkte zur Beurteilung. <sup>1</sup> *Kein Nachweis der Gerbstoffe von Jg. 1909* *P. L. Schmidt, 2. 11. 04*

1. Kakaomasse darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehle usw.), keine fremden Mineralstoffe und kein fremdes Fett enthalten. Die Reinigung von Kakaoschalen (Kakaostaub, Kakaokeimen) ist so weit zu treiben, als es nach dem Stande der Maschinenteknik möglich ist.

Kakaomasse hinterläßt  $3-5\%$  Asche und enthält  $52-56\%$  Fett.

Vergl. P. Welmans, Ztschr. öff. Chem. 1903. 9, 206; Z. U. N. 1904. 7, 248. — S. H. Davies u. B. G. Mc Lellan, Journ. Soc. Chem. Ind. 1904. 23, 480; Z. U. N. 1905. 9, 377.

2. Kakaopulver, entölter Kakao, löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao darf keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl usw.) und kein fremdes Fett enthalten, muß auch, soweit es maschinenteknisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die Feststellung eines Mindestfettgehaltes ist erwünscht, bleibt aber vorbehalten.

Siehe: A. Juckenack u. C. Griebel, Z. U. N. 1905. 10, 41; F. Schmidt, Ztschr. öff. Chem. 1905. 11, 291; H. Matthes u. F. Müller, Z. U. N. 1906. 12, 88.

<sup>1</sup> Nach den Vorschlägen des Ausschusses der freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zur Abänderung des Abschnittes „Kakao und Schokolade“ der Vereinbarungen (Berichterstatter: H. Bekurts). Z. U. N. 1906. 12, 63.

*Kakaomasse*

*Kakaopulver*

*mindestens 10% Fett  
enthalten, entspricht  
der geschätzten Fett-  
menge der Kakaobohnen*

1. b. *Alfje* mit *Kalkwasser* auf 55% Fett umgerechnet: *Der Fettgehalt des im befeuchteten Kakao beträgt 23,8%*  
 $292,75 : 76,2 = 3,84\%$   $100 : 25$  in 76,2 g. Kakao waren 2,51 g. *Alfje* aufgeführt  
 $748$   $76,2$   $76,2 : 4,51 = 16,9$  *Reste*  $100 - 4,51 = 95,49$   
 Die Genußmittel.  $6,51 \times 95 = 292,95$   $100$   
*Alfje*  $2,51$

Bei nur gepulvertem Kakao und bei mit Ammonkarbonat behandeltem bzw. starkem Dampfdruck ausgesetztem Kakaopulver ist der Gehalt an Asche, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde, größer oder kleiner; er muß, auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet, der gleiche sein wie bei Kakaomasse. <sup>30-50% Alfje</sup>

Das mit kohlensauren Alkalien (Holländisches Verfahren) bzw. Magnesiumkarbonat aufgeschlossene Kakaopulver darf, auf Kakaomasse mit 55% Fett umgerechnet, nicht mehr als 8% Asche hinterlassen. Der Gehalt an Wasser darf 9% nicht übersteigen.

Vergl. P. Weimans l. c.; F. Filsinger, Ztschr. öf. Chem. 1905. 11, 8; Z. U. N. 1905. 10, 698.

*Schokoladen* 3. Schokoladen dürfen außer einem entsprechenden Zusatz von Gewürzen keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Stärke aller Art, Mehl usw.), kein fremdes Fett und keine fremden Mineralbestandteile enthalten und müssen, soweit es maschinentechnisch möglich ist, von Kakaoschalen befreit sein.

Die ohne Deklaration zu verkaufende Schokolade besteht aus 33.5 bis 50% Kakaomasse bzw. einer Mischung von Kakaomasse mit Fett und 66.5—50% Zucker, so daß in derselben Zucker und Fett nicht mehr als 85% betragen.

Schokoladen mit einem höheren Gehalt an Zucker als 66.5% sind als „stark gezuckerte“ zu deklarieren, doch darf auch in diesen der Zuckergehalt ~~70~~<sup>68</sup>% nicht übersteigen.

Vergl. Fr. David Söhne, Ztschr. öf. Chem. 1904. 10, 7; Z. U. N. 1905. 9, 377.

Ein Zusatz von sog. Fettsparern (Dextrin, Gelatine, Tragant usw.) zum Zwecke der Ersparung von Fett und Bindung größerer Wasser- und Zuckersätze ist als Verfälschung anzusehen.

Vergl. F. Filsinger, Ztschr. öf. Chem. 1903. 9, 6.

Schokoladen, welche Mehl enthalten, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein, doch darf die Summe des Mehlsatzes und des Zuckers nicht mehr als ~~70~~<sup>68</sup>% betragen.

Der Gehalt an Asche darf 2.5% nicht übersteigen.

*Schokoladenpulver* 4. Schokoladenpulver ist gleichbedeutend mit gepulverter Schokolade und wie diese zu beurteilen.

*Speise-Trost-Schokolade, Weizenmehl* 5. Couvertüre oder Überzugsmasse, ebenso Speise- und Dessertschokolade müssen den an Schokolade gestellten Anforderungen genügen, dürfen aber Zusätze von Nüssen und Mandeln bis zu 5% enthalten.

6. Zusatz von Stoffen zu diätetischen oder medizinischen Zwecken zu Schokolade ist zulässig, doch darf die Summe dieses Zusatzes und des Zuckers nicht mehr als 70% ausmachen.

Siehe auch: Die Beschlüsse des Vereins schweizer. analytischer Chemiker, betr. die Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade. Hilgers